Berichte der deutschen chemischen Geselshaft

Tome 3

1891

Referate

(zu No. 1; ausgegeben am 26. Januar 1891).

Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

Verbindungen des Cyanquecksilbers mit Cadmiumsalzen, von Raoul Varet (*Compt. rend.* 111, 679—681). Durch Eintragen von pulverisirtem Cyanquecksilber (25 g) in eine siedende Lösung von Jodcadmium (30 g) und Einengen derselben erhält man Blättchen von $HgCy_2 . CdCy_2 . HgJ_2 . 7 H_2O$, welche sich an der Luft und durch verdünnte Säuren zersetzen. Trägt man in eine siedende Lösung von 25 g Cyanquecksilber 18 g Bromcadmium ein, so scheidet sich beim Einengen $2 HgCy_2 . CdBr_2 . 4,5 H_2O$ in Nadeln ab, während bei Anwendung von 30 g Bromcadmium körnige, harte Krystalle von $HgCy_2 . CdBr_2 . 3 H_2O$ auftreten. Ein Salz $HgCy_2 . CdCl_2 . 2 H_2O$, körnige Krystalle, wird aus 25 g Cyanquecksilber und 20 g Chlorcadmium erhalten. Gabriel.

Ueber den Namen Bronze; neue Angaben, von Berthelot (*Compt. rend.* 111, 713—715). Verfasser hatte in seiner *Introduction à la Chimie des anciens et du moyen âge* (pg. 276—279) auf Grund nicht herausgegebener Texte aus einem dem 11. Jahrhundert entstammenden Manuscripte angenommen, der Name Bronze leite sich her von der Stadt Brundusium (*Βρεντήσιον*), wo die Legirung vielfach verarbeitet wurde (als Brundusinum). Diese Annahme wird nunmehr durch eine noch entschiedenere Angabe gestützt, welche 3 Jahrhunderte älter ist, aus der Stiftsbibliothek von Lucca stammt, von Muratori in seinen *Antiquitates Italiae* (T. II, 364—387, Dissertatio XXIV) aufgeführt wird und den Namen *Compositiones ad tingenda musiva, pelles et alia etc.* trägt. Auf der Columne 386 des Werkes werden zur compositio brandusii 2 Th. Kupfer (eramen) und je 1 Th. Blei und Zinn, und an einer späteren Stelle 2 Th. Kupfer, 1 Th. Blei und ½ Th. Zinn empfohlen. Gabriel.

Einige Beiträge zur Geschichte des Kohlenstoffs, von Paul und Léon Schützenberger (*Compt. rend.* 111, 774—778). Beim Durchleiten durch ein auf Kirschrothgluth erhitztes Porzellanrohr bleibt Cyangas grofsentheils unzersetzt, nur ein kleiner Theil wird in seine Elemente zerlegt; eine etwas stärkere Zersetzung tritt bei Hellrothgluth (wenn nahezu das Porzellan zu erweichen beginnt) ein, indem sich die Rohrwandungen mit einer dichten, polirtem Graphit ähnlichen Kohleschicht bekleiden. Schiebt man dagegen ein aus Retortenkohle bestehendes, mit etwas Kryolith bestreutes Schiffchen in das Rohr ein, so wird Cyangas schon oberhalb Kirschrothgluth schnell und vollständig in seine Elemente zerlegt; dabei verstopft sich das Rohr allmählich durch einen Pfropfen aus abgeschiedener, schwärzlichgrüner Kohle (*A*), welcher in der Axe watteähnlich, aus verfilzten langen Fäden und am Rande aus faseriger compacterer, etwas elastischer Masse besteht. War in das mit Kryolith bestreute Schiffchen ein Stück Aluminium gelegt worden, so hatte sich in der Nähe des Metalls eine zwar ebenfalls verfilzte, aber nicht elastische Kohle abgeschieden, welche sich kneten und zu einer graphitähnlichen Masse zusammenpressen liess (*B*).

Um den Kohlenstoff (*A*) einer der von Berthelot aufgestellten Klassen einreihen zu können, wurde die Substanz mit 5—6 Th. Kaliumchlorat gemischt, in rauchende Salpetersäure allmählich eingetragen und 24 Stunden bei 20—25° stehen gelassen. Der hierbei verbliebene unlösliche Rückstand war nach dem Trocknen bei gewöhnlicher Temperatur ein dunkel kastanienbraunes Pulver, zerfiel beim Erhitzen unter Feuererscheinung und verwandelte sich bei erneuter Behandlung mit dem Oxydationsgemisch bei gesteigerter Temperatur (50—60°) in ein ziemlich helles, braungelbes Pulver, welches beim Erwärmen noch energischer verbrannte. Nach völliger Entfernung der löslichen Producte besass das hellere Pulver die Zusammensetzung $C_{11}H_6O_6$, während das kastanienbraune Pulver die Formel $C_{11}H_4O_5$ aufwies.

Aus dem Kohlenstoff (*B*) wurden Körper von gleicher Zusammensetzung mit nahezu denselben Eigenschaften gewonnen.

Nach diesen Ergebnissen ist der Kohlenstoff aus Cyan mit keiner der 3 Kohlenstoffvarietäten Berthelot's identisch: denn der »elektrische Graphit« ist der vorliegenden Modification zwar ähnlich, aber nicht mit ihr identisch, weil er bei der Oxydation in der Wärme ein dunkelbraunes Product liefert, welches bei der Entzündung ein körniges, schweres Pulver zurücklässt, während aus dem »Cyan«kohlenstoff ein hellbräunlich gelbes Oxydationsproduct entsteht, welches bei der Entzündung ein leichtes, feines Pulver giebt.

Dagegen konnten die Verfasser aus Retortenkohle durch geeignete Oxydation ein hellbräunlich gelbes Product mit ähnlichen Eigenschaften,

wie sie das aus »Cyan«kohlenstoff gewonnene besitzt, erhalten. — Da somit nicht blos aus Graphiten leicht zersetzliche Oxydhydrate entstehen, schlagen Verfasser für Graphitsäuren und -oxyde die allgemeinere Bezeichnung »Carboxydhydrate« vor. Gabriel.

Oxydation des Cyankaliums durch Permanganat, von J. Volhard (*Lieb. Ann.* 259, 377—380). Nach Baudrimont (*diese Berichte* XIII, 927, *Compt. rend.* 89, 1115) soll Cyankalium in wässriger Lösung Harnstoff, Kohlensäure, Salpetrig- und Salpetersäure, Oxalsäure, Ameisensäure und Ammoniak liefern; in alkalischer Lösung entstehe viel Nitrit und wenig Harnstoff, in saurer viel Harnstoff. Dieses Resultat erklärt Verfasser durch die Annahme, dass Cyankalium in erster Linie — wie auch auf trockenem Wege — zu Kaliumcyanat oxydirt wird; aber man wird selbstverständlich die Zersetzungsproducte des letzteren: Carbonat, Ammoniak und Harnstoff erhalten, wenn die Temperatur während der Reaction gestiegen war, oder Producte weiterer Oxydation, wenn Chamäleon im Ueberschuss angewandt war. Um den Zerfall des etwa gebildeten Cyanats möglichst zu beschränken, hat daher Verfasser die Oxydation von Cyankalium (39 g in 100 ccm Wasser und 10 g Kali) mit Chamäleon (63 g in ca. 1 L) unter Kühlung durch Eis und fliessendes Wasser vorgenommen; nachdem die grüne Farbe in 7—8 Stunden verschwunden war, wurden 70 g Ammoniumsulfat in Wasser zugesetzt und das Ganze zum Kochen erhitzt, um das Cyanat in Harnstoff überzuführen; aus dem Filtrat vom Manganhyperoxyd konnten 24 g Harnstoff, d. h. 68 pCt. der möglichen Menge, erhalten werden. Dies Verfahren ist, wenn es sich nicht um grössere Mengen handelt, recht wohl zur Harnstoffdarstellung anwendbar.

Gabriel.

Ein neues Verfahren zur Unterscheidung der Arsen- von den Antimonflecken, von G. Denigès (*Compt. rend.* 111, 824—825), besteht darin, dass man die Flecke in Salpetersäure löst und die Lösung mit Molybdänlösung versetzt; es entsteht event. eine Fällung von arsenmolybdänsaurem Ammoniak, welche man an ihrer Krystallform (Sterne mit meist sechs dreieckigen, zu einander senkrechten Strahlen) unter dem Mikroskop erkennen kann. Gabriel.

Neue Untersuchungen über die künstliche Darstellung des Rubins, von E. Fremy und A. Verneuil (*Compt. rend.* 111, 667—669; vergl. *diese Berichte* XX, Ref. 246). Den Verfassern ist es nunmehr gelungen, grössere Rubinkrystalle künstlich zu erhalten. Sie benutzen jetzt statt der reinen eine mit Pottasche versetzte Thonerde, weil dadurch die Krystallisation erleichtert und die Färbung verschönt wird; ferner vermischen sie nicht mehr die Componenten der Schmelze, denn es hat sich als vortheilhaft erwiesen, die pottasche- und chromhaltige Thonerde von dem Fluorid des Erdalkalis getrennt anzuwenden, so dass sich die Mineralbildung zwischen Gasen und Dämpfen voll-

zieht, wodurch harte und rhomboëdrische Krystalle entstehen. Schliesslich haben sie die Schmelzdauer von 24 Stunden auf eine Woche verlängert und das Gewicht des Schmelzgutes erheblich gesteigert, so dass bei einer Operation oft mehr als 3 kg Rubin erhalten wurden. Ihre grössten Rubine haben sie durch Versuche in den Werkstätten einer Glashütte erzielt und dabei die Beziehung zwischen Rubin und Saphir studirt; sie erhielten nämlich oft Rubine, die in der Mitte violett oder bläulich gefärbt waren (ähnliche Rubine finden sich auch in der Natur); hiernach ist wohl die Annahme gestattet, dass die Färbung sowohl des Rubins wie des Saphirs durch Chrom und zwar wahrscheinlich durch verschiedene Oxyde desselben bedingt ist. — Eine von Sachverständigen vorgenommene Prüfung der Härte ergab, dass die künstlichen Rubinen den Vergleich mit den natürlichen aushalten.

Gabriel.

Ueber Darstellung eines Chromblaus, von Jules Garnier (*Compt. rend.* 111. 791). Veranlasst durch die Bemerkung von Fremy und Verneuil (siehe vorstehendes Referat), dass die blaue Farbe des Saphirs von Chrom herrühre, bewirkt Verfasser die Oeffnung eines von ihm bei der Akademie hinterlegten Schreibens (vom 10. Mai 1887), dem zufolge er durch Zusammenschmelzen von Kaliumchromat (48.62), Flussspath (65) und Kieselsäure (157) im gefütterten Tiegel ein Chromblau dargestellt hat.

Gabriel.

Untersuchung des Flussspathes von Quincié, von Henri Becquerel und Henri Moissan (*Compt. rend.* 111, 669—673). Die bekannte Beobachtung, dass gewisse Varietäten des Flussspathes, besonders der Antozonit (vergl. Schönbein, *Jahresberichte* 1863, 842) beim Zerschlagen einen eigenthümlichen Geruch entwickelt, welcher nach Herrgott von freiem Fluor, nach Schaffhäutl von Unterchlorigsäure, nach Schrötter von Ozon, nach Schönbein von Antozon, nach Wyrouboff von einem Kohlenwasserstoff, endlich nach Loew (*diese Berichte* XIV, 1144) von freiem, aus dissociirtem Cerfluorid stammenden Fluor herrührt, veranlasste die Verfasser, den Flussspath von Quincié bei Villefranche (Rhône) zu untersuchen. Sie fanden, dass dies Mineral ein Gas einschliesst, welches man beim Zerbrechen der Stücke unter dem Mikroskop entweichen sieht; das Mineral entwickelt beim Zerreiben Ozon, macht aus Chloriden Chlor frei, entwickelt mit Silicium erhitzt Fluorsilicium und liefert mit Wasser Flusssäure: alle diese Erscheinungen erklären sich am einfachsten durch die Annahme, dass das eingeschlossene Gas kleine Mengen freien Fluors enthält.

Gabriel.

Ueber die Analyse der unterphosphorigen, phosphorigen Säure und Unterphosphorsäure, von L. Amat (*Compt. rend.* 111, 676 bis 679). Verfasser zeigt, dass ähnlich der Unterphosphorig- und Phos-

phorigsäure (Rose) auch die Unterphosphorsäure mittelst Quecksilberchlorids und dass ähnlich der Unterphosphorsäure (Salzer) auch die Phosphorig- und Unterphosphorigsäure mittelst Chamäleons bestimmt werden können. Zur Bestimmung der Unterphosphorsäure wird die Lösung mit Salzsäure fast völlig eingedampft, wodurch die Säure völlig in Phosphorsäure und Phosphorigsäure zerfällt; dann löst man die breiige Masse auf, fügt eine salzsaure Lösung von Quecksilberchlorid hinzu, lässt das Ganze 24 Stunden bei 80° stehen, filtrirt und wägt das ausgeschiedene Quecksilberchlorür: 471 Theile desselben entsprechen 16 Theilen Sauerstoff. Bei den Bestimmungen mit Chamäleon wird die Reaction durch wachsende Concentration und Temperatur beschleunigt; doch wird in der Wärme leicht ein Theil des Chamäleons zersetzt und bleibt andererseits bei gewöhnlicher Temperatur und ungenügender Concentration ein Theil der Säure nicht oxydirt. Verfasser verfährt daher wie folgt. Die Substanzmenge (welche 20 ccm Normalchamäleon zu reduciren vermochte) wurde in 20 ccm Wasser gelöst, mit 3 ccm Vitriolöl, darauf nach dem Erkalten mit 35 ccm Normalchamäleon versetzt und ½ Stunde auf 50° (bei Hypophosphiten und Phosphiten; 80—100° bei Hypophosphaten) erhalten. Dann gab man 20 ccm Normaloxalsäure hinzu und maass den Ueberschuss desselben mit Normalchamäleon zurück. Gabriel.

Untersuchungen über die Verwendbarkeit der Drehungsbestimmung zur Ermittelung der Verbindungen, welche in wässriger Lösung aus Aepfelsäure mit Kaliumnatriummolybdat und saurem Natriummolybdat entstehen, von D. Gernez (*Compt. rend.* 111, 792—794). Vergl. die ähnlichen Versuche des Verfassers in *diesen Berichten* XXIII, Ref. 34, 271, 551. Gabriel.

Einige Beobachtungen über Selen, von O. Hinsberg (*Lieb. Ann.* 260, 40—52). Da nach den vor einiger Zeit (*diese Berichte* XXIII, 1393 und früher) mitgetheilten Beobachtungen des Verfassers Selendioxyd mit aromatischen *o*-Diaminen unter Austritt von 2 Mol. Wasser reagirt:

$$C_6H_4N_2H_4 + SeO_2 = 2H_2O + C_6H_4N_2Se \text{ (Piaselenol)},$$

also ähnlich den organischen *o*-Diketonen wirkt:

$$C_6H_4N_2H_4 + C_2R_2O_2 = 2H_2O + C_6H_4N_2C_2R_2 \text{ (}R_2\text{-Chinoxalin)},$$

so hat Verfasser geprüft, ob das Selendioxyd sich auch gegen andere organische Verbindungen nach Art der *o*-Diketone verhalten würde. Da bei diesen Versuchen gelegentlich Essigsäure oder Alkohol als Lösungsmittel diente, so wurde zunächst die Wirkungsweise gegen diese Substanzen festgestellt. 1. Aus wasserhaltigem Eisessig krystallisirt die Selenigsäure als $SeO_2 + H_2O$ aus; von Essigsäureanhydrid wird Selenigsäure nur spärlich in der Siedehitze gelöst und bei 180—200° unter Selenabscheidung zersetzt. 2. Aus der Lösung in

absolutem Alkohol scheiden sich beim Verdunsten über Chlorcalcium quadratische Tafeln von $SeO_2 + C_2H_6O$ (äthylselenige Säure?) aus. 3. Durch Phenylhydrazin sowie durch Hydroxylamin wird Selenigsäure zu Selen reducirt. 4. Wässrige Blausäure ist bei 100° unwirksam; absolute Blausäure wirkt auf dem Wasserbade nach 1—2 Stunden plötzlich ein unter theilweiser Reduction der Selenigsäure; erhitzt man 2 g Selendioxydpulver mit 4 ccm Blausäure und 4—5 ccm Essigsäureanhydrid im Rohre, bis (nach ca. 4 Stunden) eine Lösung entstanden ist, so scheiden sich beim Verdunsten der röthlichen Lösung über Aetzkalk gelbliche Kryställchen ab, welche mit Aether gewaschen, über Aetzkalk getrocknet und aus anhydridhaltigem Eisessig umkrystallisirt wurden. Die Substanz wird durch Wasser und Alkohol u. A. in Selen, Selenig- und Blausäure zerlegt, haucht widerwärtig riechende, stark giftige Dämpfe aus und zeigte im Mittel die Zusammensetzung $H_2Se_2(CN)_2O$; doch hat diese Formel wenig Wahrscheinlichkeit, viel wahrscheinlicher ist, dass ein verunreinigtes Selencyan, $Se(CN)_2$, vorliegt, dessen Eigenschaften nach Schneider's Beschreibung (*Pogg. Ann.* 129, 634) mit denjenigen der vorliegenden Substanz im Allgemeinen passen. 4. Anilin und Selenigsäure vereinigen sich in der Kälte bei Anwesenheit von Wasser zu $C_6H_5NH_2 . H_2SeO_3$, welches aus Wasser in Nadeln vom Schmp. 95° anschiesst und bei 100—110° ein blauschwarzes, amorphes Product liefert. 5. Harnstoff und Selenigsäure reagirten in salzsäurehaltigem Alkohol nicht auf einander. 6. Phenylmercaptan wird durch Selenigsäure oxydirt, ohne dass freies Selen auftritt.

Hiernach ist also eine Wirkung der Selenigsäure im Sinne eines Ketons oder Diketons bisher nur im Verhalten gegen *o*-Diamine beobachtet worden; den im letzteren Falle entstehenden Piaselenolen wird angesichts ihrer grossen Beständigkeit die Formel

zuertheilt, welche neben den unbeständigen Selenstickstoffbindungen 2 beständige Selenkohlenstoffbindungen aufweist. Gabriel.

Ueber den Einfluss der Wärme auf Kaliumkupferchlorid und seine gesättigte Lösung, von van 't Hoff (*Chem. News.* 62, 203). Die blauen Krystalle des Kaliumkupferchlorids, $CuCl_2 . 2KCl . 2H_2O$, ändern bei etwa 100° ihre Farbe, in Folge der Bildung eines neuen braunen Salzes $CuCl_2 . KCl$. Dies entsteht auch in niedriger Temperatur, wenn das blaue Salz in Gegenwart von Kupferchlorid erwärmt wird. Beide Vorgänge sind umkehrbar, indem das ursprüngliche

blaue Salz bei der Abkühlung von Neuem sich bildet; die entsprechenden Temperaturen liegen bei 93°, beziehungsweise 56°; die plötzliche Aenderung des Volumens, welche die chemischen Vorgänge begleitet, ermöglicht die Feststellung der Temperatur. Beide Temperaturgrade sind überdies gekennzeichnet dadurch, dass sich bei denselben die Löslichkeitscurven von je drei Systemen schneiden (bei 56°: a) $CuCl_2 . 2KCl . 2H_2O$, $CuCl_2 . 2H_2O$; b) $CuCl_2 . 2KCl . 2H_2O$, $CuCl_2 . KCl$; c) $CuCl_2 . KCl$, $CuCl_2 . 2H_2O$). Ebenso schneiden sich bei denselben Temperaturen die Dampfspannungscurven von je vier gesättigten Lösungen. Schertel.

Ueber die Phosphorescenz der Lithiumverbindungen im Vacuum und über die Spectra überzogener Spitzen, von E. E. Brooks (*Chem. News* 62, 239). Einige Lithiumsalze phosphoresciren mit starkem Glanze, wenn sich der negative Strom im Vacuum durch sie entladet, so das Sulfat mit lilablauem Lichte, das Phosphat mit blauem, eine durch Zusammenschmelzen erzeugte Mischung von Lithiumphosphat mit Natriumcarbonat in glänzend smaragdgrünem Lichte. Wird ein Aluminium- oder Platinblech mit dem Salze eines Alkalis oder einer alkalischen Erde überzogen und als negative Elektrode in ein Vacuum gebracht, so erglüht dasselbe mit einem Lichte, welches die Linien der im Salze enthaltenen Basis zeigt. Doch verschwinden diese Spectra in einem hohen Vacuum. Schertel.

Versuche über die Constitution der natürlichen Silikate, von F. W. Clarke und E. A. Schneider (*Americ. J. of Science* [3] 40, 303—312 und 405—415; siehe *diese Berichte* XXIII, 1537). Schertel.

Bildung von Ammoniak bei Verbrennung von Magnesium in atmosphärischer Luft, von P. L. Aslanoglou (*Chem. News* 62, 99). Wird Magnesium, als Staub oder Draht, in atmosphärischer Luft verbrannt, so enthält das Oxyd stets Ammoniak und Magnesiumhydroxyd. Verf. glaubt, dass Magnesium mit dem Stickstoff sich zu Magnesiumstickstoff vereinige und dieser durch die atmosphärische Feuchtigkeit zerlegt werde. Schertel.

Die Einwirkung von Phosphortrichlorid auf organische Säuren und auf Wasser von C. H. Bothamley und G. R. Thompson (*Chem. News* 62, 191). In einer Arbeit über das Verhältniss der Molekulargewichte von Substanzen zu den specifischen Gewichten derselben im flüssigen Zustande (*Chem. Soc.* 1880, 186) theilte Thorpe die Beobachtung mit, dass Phosphortrichlorid auf Essigsäure nach der Gleichung $3C_2H_4O_2 + 2PCl_3 = 3C_2H_3OCl + P_2O_3 + 3HCl$ einwirke. Die Verf. fanden diese Thatsache bestätigt, aber nur innerhalb engerer Grenzen. Nebenreactionen greifen Platz, wenn die Säure oder das Chlorid im Ueberschusse vorhanden sind, und um so weiter,

je höher das Molekulargewicht der Säure ist; stets wird dabei eine gewisse Menge des Oxydes P_4O gebildet. Durch die Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Wasser entstehen Phosphorigsäure und Chlorwasserstoff als die einzigen Reactionsproducte, so lange das Wasser in beträchtlichem Ueberschusse vorhanden; ist das Chlorid im Ueberschusse, so wirkt dieses auf die phosphorige Säure unter Bildung von Chlorwasserstoff und eines Gemenges des gelben Oxydes P_4O mit anderen Oxyden. Bisweilen entsteht sogar freier Phosphor.

Schortel.

Untersuchungen über das Beryllium, von Gerhard Krüss und Hermann Moraht [I. Mittheilung] (*Lieb. Ann.* 260, 161—193). Siehe die Mittheilung der Verfasser in *diesen Berichten* XXIII, 727; vergl. auch die Fortsetzung ebend. 2552.

Gabriel.

Ueber die Reaction zwischen Ferrisalzen und löslichen Rhodaniden, von Gerhard Krüss und Hermann Moraht (*Lieb. Ann.* 260, 193—212). Gelegentlich ihrer Versuche, die Absorptionsconstanten des Eisenrhodanides neu zu ermitteln, fanden die Verfasser, dass die Reaction zwischen Ferrisalzen und löslichen Rhodaniden anders verläuft, als es die übliche Gleichung:

$$FeCl_3 + 3KCNS = Fe(CNS)_3 + 3KCl$$

ausdrückt, und dass auch v. Vierordt's Schluss: Die Absorption für Spectralfarben erreiche alsdann ihr Ende, wenn zu einer Ferrisalzlösung Rhodankalium im molekularen Verhältnisse von 1 : 3 hinzugesetzt ist (*die Anwendung des Spektralapparates*, Tübingen 1873), nicht zutrifft. — Es bedürfte vielmehr unter wechselnden Versuchsbedingungen stets eines Zusatzes von genau 12 Molekülen Rhodanid zu einem Molekül Ferrisalz, um die Bildung der kirschrothen Eisenrhodaninverbindung zu vollenden, so dass man schliessen dürfte, es entstände nicht Eisenrhodanid, sondern gefärbte Eisendoppelrhodanide $Fe(SCN)_3\,9RSCN$, welche dann auch in der That isolirt werden konnten (s. unten). Eine spektrocolorimetrische, auch die Eisen- und Rhodanbestimmung, wie sie v. Vierordt (l. c.) vorgeschlagen hat, ist aber bis jetzt unausführbar, weil die Eisendoppelrhodanide durch Wasser theilweise zersetzt werden, ihre Extinctionscoëfficienten also bei verschiedenen Concentrationen der Lösungen nicht proportional den Concentrationen sind.

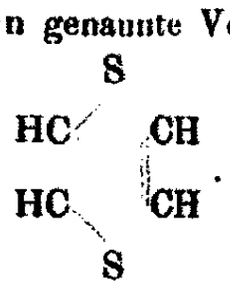
Zur Darstellung der Doppelrhodanide löst man frisch gefälltes Eisenoxyd in wässriger Rhodanwasserstoffsäure, fügt die bestimmte Menge Rhodanalkalilösung hinzu und lässt im Vacuum über Schwefelsäure stehen, bis bei genügender Concentration die betr. Salze auskrystallisiren, die man alsdann aus Wasser umkrystallisirt. — $Fe(SCN)_3, 9KSCN + 4H_2O$, hygroskopische Prismen von rhombischem Habitus, welche trocknem, reinem Kaliumpermanganat gleichen, ist unlöslich in wasserfreiem Aether, wird von wasserhaltigem dagegen

zunächst gelöst und dann sehr bald gespalten, indem sich Rhodankalium abscheidet und Rhodaneisen gelöst bleibt. — $Fe(SCN)_3 . 3KSCN$ bildet anscheinend hexagonale, zerfliessliche Prismen und ist heller, mehr orangeroth, als das erstgenannte Doppelsalz, gefärbt. — $Fe(SCN)_3 . 9NH_4SCN + 4H_2O$ und $Fe(SCN)_3 . 3NH_4SCN$ sind den entsprechenden Kaliumsalzen ähnlich, nur hygroskopischer und unbeständiger. — $Fe(SCN)_3 . 9NaSCN + 4H_2O$ ist dagegen beständiger und weniger hygroskopisch als das entsprechende Kalium- und Ammoniumsalz und stellt Rhomboëder oder hexagonale Prismen dar. — $Fe(SCN)_3 . 9LiSCN + 4H_2O$ ist dem Kaliumsalze in der Krystallform ähnlich, aber noch zerfliesslicher als dieses.

Gabriel.

Organische Chemie.

Biophen, von Louis E. Levi (*Chem. Soc.* 62, 216—217). Entsprechend der Bildung von Thiophen durch Einwirkung von Phosphortrisulfid auf Bernsteinsäure erhält man durch die Reaction von Phosphortrisulfid auf Thiodiglycolsäure $COOH-CH_2-S-CH_2-COOH$ eine vom Verfasser Biophen genannte Verbindung



Dieselbe stellt ein bei 165—170° siedendes, widerlich riechendes Oel dar, welches mit Schwefelsäure und Isatin die für Thiophen charakteristische violette Färbung giebt. Die Zusammensetzung, entsprechend der Formel $C_4H_4S_2$, scheint nur durch die Bestimmung des Schwefels festgestellt worden zu sein. Wird Biophen mit Chloracetyl, Aluminiumchlorid und Petroleumäther gemengt, so findet sofort Einwirkung statt unter Entbindung von Chlorwasserstoff. Das Reactionsproduct, Acetobienon $C_4H_3S_2COCH_3$, bildet ein leicht gefärbtes, schweres Oel, welches bei 300° siedet, aber zugleich Zersetzung erleidet. Im Lichte färbt es sich dunkelbraun. Mit Phenylhydrazin vereinigt es sich zu der Verbindung $C_4H_3S_2C\begin{matrix}CH_3\\N_2HC_6H_5\end{matrix}$, welche in schönen, rothen Nadeln krystallisirt und bei 128° schmilzt. Durch Oxydation des Acetobienons mittels Kaliumpermanganats in alkoholischer Lösung

wurde eine krystallisirbare, aber nicht näher untersuchte Säure erhalten. In ähnlicher Weise wie Acetobienon wurde Phenylbienylketon, $\begin{matrix}C_6H_5\\C_4H_3S_2\end{matrix}>CO$, dargestellt. Dasselbe bildet eine Mononitroverbindung $C_{11}H_7S_2O_3N$, welche in langen Nadeln krystallisirt, die bei 112° schmelzen. Schertel.

Einwirkung des Chlorals auf Resorcin, von H. Causse (*Bull. soc. chim.* [3] 3, 861—867; s. a. *diese Berichte* XX, Ref. 326). 100 g Resorcin wurden mit 20 g Natriumbisulfat in einem Liter Wasser gelöst und mit 50 g Chloralhydrat bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen. Es schieden sich farblose, seidenartige Krystalle aus, die von der Mutterlauge getrennt, mit Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaction gewaschen und an der Luft bei Abschluss von Licht getrocknet wurden. Die farblosen Krystalle sind frei von Chlor, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether und alkalischen Laugen; die alkalischen Lösungen nehmen an der Luft eine prachtvolle Fluorescenz an, ähnlich dem Phtaleïn des Resorcins. Die Zusammensetzung der Krystalle entspricht der Formel $C_{14}H_{12}O_6$; bei 250° werden sie gelb und zersetzen sich ohne zu schmelzen. Auch über Schwefelsäure wird die Verbindung gelb unter Verlust eines Moleküls Wasser. Es ist anzunehmen, dass bei der Einwirkung des Chlorals auf Resorcin anfänglich ein Acetal gebildet wird:

$$2\,C_6H_4<^{OH}_{OH} + CCl_3.CHO = \begin{matrix}C_6H_4<^{OH}_{O}\\ \\ C_6H_4<^{O}_{OH}\end{matrix}>CH-CCl_3 + H_2O,$$

welches in Berührung mit Wasser das Chlor abspaltet:

$$\begin{matrix}C_6H_4<^{OH}_{O}\\ \\ C_6H_4<^{O}_{OH}\end{matrix}>CH-CCl_3 + 2\,H_2O = \begin{matrix}C_6H_4<^{OH}_{O}\\ \\ C_6H_4<^{O}_{OH}\end{matrix}>CH-CO_2H + 3\,HCl.$$

Durch Austritt von Wasser entsteht vermuthlich:

$$\begin{matrix}C_6H_4<^{OH}_{O}\\ \\ C_6H_4<^{O}_{O}\end{matrix}>CH-CO$$

Aus dieser den Phtaleïnen ähnlichen Constitution würde sich auch die Eigenschaft der Fluorescenz erklären. — **Einwirkung der Glyoxylsäure auf Resorcin.** Behandelt man Resorcin mit einer Lösung von Glyoxylsäure, so bilden sich weisse Krystalle, welche, bei Abschluss von Luft getrocknet, seideglänzend erscheinen, und deren physikalische Eigenschaften einschliesslich der Fluorescenz mit denen der vorher behandelten Verbindung zusammenfallen. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{14}H_{12}O_6$. Unter dem Einfluss der

Wärme erleidet der Körper dieselbe Veränderung, wie der aus Resorcin und Chlor hervorgehende; beide wurden beim Erhitzen mit einem Ueberschusse von Essigsäureanhydrid im zugeschmolzenen Rohre in dasselbe Diessigsäurederivat $C_{14}H_{10}O_6 . 2 C_2H_3O$ übergeführt, welches bei 252—253° zu einer rothen Flüssigkeit schmilzt. — **Einwirkung von Aldehyd auf Pyrogallol.** Werden zehnprocentige Lösungen von Aldehyd und Pyrogallol zusammen unter Zusatz von etwas verdünnter Schwefelsäure auf dem Wasserbade erwärmt, so entsteht eine in farblosen Nadeln krystallisirende Verbindung, welche in Wasser gar nicht, in Alkohol und Aether wenig löslich ist. Bei 260° wird dieselbe teigig und dunkel gefärbt, bei höherer Temperatur destillirt Pyrogallol ab. Die Krystalle stellen ein nur wenig beständiges Hydrat $C_8H_8O_3 + 2 H_2O$ dar. Der Bildungsvorgang wird versinnlicht durch die Gleichung:

$$C_2H_4O + C_6H_6O_3 = H_2O + C_6H_3 \begin{matrix} O \\ O \\ OH \end{matrix} > CH-CH_3.$$

Das Hydrat verliert bei 30° über Schwefelsäure die Hälfte des Wassers, bei 80° den gesammten Wassergehalt. Werden die Krystalle mit Ueberschuss von Essigsäureanhydrid im geschlossenen Kolben auf 140° erhitzt, so findet erst Lösung, dann Ausscheidung von Krystallen statt, welche bei 280° schmelzen. In denselben ist der Hydroxylwasserstoff in dem Acetal des Pyrogallols durch das Radical der Essigsäure ersetzt.

Schertel.

Ueber Ketosulfide und Ketosulfidsäuren, von Alfred Delisle [I. Abhandlung] (*Lieb. Annal.* 260, 250—268). Verfasser hat bereits in *diesen Berichten* XXII, 307, ein kurzes Referat über die vorliegende Arbeit gegeben; zur Ergänzung desselben diene Folgendes: Acetonylphenylsulfid, $CH_3 . CO . CH_2 . SC_6H_5$, vom Schmp. 34—35°, hat die Dichte 1.2444 bei 4°, siedet unter geringem Zerfall bei 268—269°, liefert mit Bisulfiten die in Blättchen krystallisirenden Verbindungen $C_9H_{10}SO . KHSO_3$ (+ 1 Mol. Krystallalkohol) und $C_9H_{10}SO . NaHSO_3$. Wenn man es in Aether mit Cyankalium versetzt, Salzsäure sehr langsam (in 8—9 Tagen) hinzutröpfelt, dann mehrere Tage stehen lässt, die entstandene nitrilhaltige ätherische Lösung einengt, mit Alkohol oder Holzgeist vermischt, mit Chlorwasserstoffgas unter Kühlung sättigt, und den entstandenen Ester mit alkoholischem Kali verseift, so erhält man α-Oxy-β-thiophenyl-*i*-buttersäure $C_6H_5 . S . CH_2 . C(OH)(CO_2H)CH_3$. Die Säure krystallisirt aus salzsäurehaltigem, heissem Wasser in Prismen vom Schmp. 97°, liefert die Salze $C_{10}H_{11}O_3SAg$ (Nädelchen), $(C_{10}H_{11}SO_3)_2Ca + H_2O$ in Warzen oder Nadeln, $(C_{10}H_{11}O_3S)_2Ba + H_2O$ in krystallinischen Flocken und wird in verdünnter, ammoniakalischer Lösung (nicht über 0° bis 1°) durch Chamaeleon zu α-Oxy-β-phenylsulfon-

i-buttersäure, $C_6H_5SO_2.CH_2.C(OH)(CO_2H)CH_3$, oxydirt. Letztere lässt sich der eingedampften Reactionsmasse mit Chloroform entziehen, krystallisirt aus Benzol, bildet Prismen vom Schmp. 120—121° und liefert die Salze $C_{10}H_{11}O_5SK + 2H_2O$ (flache Nadeln), $(C_{10}H_{11}O_5S)_2Ca + H_2O$ (Warzen) und $(C_{10}H_{11}O_5S)_2Ba$ (zäher Syrup). Das Acetonylphenylsulfid wird: 1) in Schwefelkohlenstoff durch wässriges Chamäleon oxydirt zu Acetonylphenylsulfon, $C_6H_5SO_2.CH_2.COCH_3$, vom Schmp. 56—57°; 2) in Wasser suspendirt, durch Natriumamalgam reducirt zu Phenylmercaptan und *i*-Propylalkohol; 3) durch alkoholisches Kaliumhydrat zerlegt gemäss der Gleichung: $C_6H_5SCH_2.COCH_3 + KOH = C_6H_5SK + CH_2OH.CO.CH_3$, wobei das auftretende Acetylcarbinol wohl den Stoff zur Bildung der beobachteten schwarzen Schmiere giebt; 4) in Schwefelkohlenstoff mit Brom in ein Oel C_9H_9BrSO verwandelt.

Acetonyl-*p*-toluylsulfid, aus *p*-Toluylsulfhydrat und Chloraceton, ist eine bei 150—151° [15 mm] siedende Flüssigkeit von $d_{11.5°} = 1.0986$, deren Phenylhydrazinverbindung aus Alkohol in Nadeln vom Schmp. 61—62° anschiesst; es stimmt in seinem Verhalten mit der Phenylverbindung völlig überein [1]). Gabriel.

Ueber die Ersetzbarkeit der Wasserstoffatome im Methylen, von O. Wallach (*Lieb. Ann.* 259, 300—309). Die Wasserstoffatome des Methylens können bekanntlich leicht durch Metalle ersetzt werden, sobald das Kohlenstoffatom des Methylens sich in directer Bindung mit negativen Bestandtheilen befindet. Verfasser hat nunmehr beobachtet, dass die Wasserstoffatome eines Methylens, welches an basische Radicale gebunden ist, sich leicht gegen negative Elemente, speciell gegen Schwefel, austauschen lassen. Einige der beobachteten Fälle sind die folgenden.

Benzylanilin und Schwefel (1 : 1 Mol.) werden auf 220° bis zum Aufhören der bald eintretenden lebhaften Schwefelwasserstoffentwicklung erhalten, das Product mit verdünnter Natronlauge ausgezogen und in die Lösung Kohlensäure eingeleitet; es fällt Thiobenzanilid $C_6H_5CSNHC_6H_5$ (Schmp. 98—99°). Durch stärkeres Erhitzen (250—260°) oder bequemer durch Destillation des nach dem Aufhören der Schwefelwasserstoffentwicklung verbliebenen Productes wird Benzenylamidothiophenol, $C_6H_5.C\begin{matrix}S\\N\end{matrix}C_6H_4$, erhalten.

Tetramethyldiamidodiphenylmethan, $CH_2.[C_6H_4N(CH_3)_2]_2$ (50 g) wird durch Schwefel (15 g) bei 230° ebenfalls überraschend glatt und schnell in Tetramethyldiamidothiobenzophenon $CS[C_6H_4N(CH_3)_2]_2$ verwandelt, welches man der heissen Schmelze

[1]) Vergl. auch Tafel und Mauritz, *diese Berichte* XXIII, 3474.

mit Amylalkohol entzieht und aus Chloroform (mit etwas Alkohol) umkrystallisirt. Das Thioketon erweicht bei 194—196°, und ist völlig geschmolzen gegen 200°. (Vergl. *diese Berichte* XX, 1731, 2857, 3266, 3290).

Benzylamin (2 Mol.) wird durch Schwefel (1 Mol.) bei 180° im Einschlussrohr in Thiobenzamid verwandelt: $C_6H_5CH_2NH_2 + S_2 = H_2S + C_6H_5 . CS . NH_2$.

Tribenzylamin (10 g) in 20 ccm Eisessig giebt mit 3.5 ccm Brom eine rothgelbe, grobkrystallinische Fällung von $(C_7H_7)_3NBr_2$, welche aus Benzol unter geringer Bromwasserstoffabgabe in goldgelben Nadeln (Schmp. 156—159°) anschiesst, durch wässrige Schwefligsäure in Tribenzylamin und durch Destillation mit Wasserdampf in Benzaldehyd, Di- und Tribenzylamin übergeht.

Benzylamin, in bromwasserstoffsaurer Lösung, giebt auf Zusatz von Brom ein rothes Oel, welches beim Durchschütteln mit Natronlauge hochrothe Krystalle von $C_6H_5CH_2NH_2 . Br_2$ (Schmp. 143°) liefert und durch Erwärmen mit Wasser oder Alkohol, sowie beim Liegen an der Luft in Benzonitril und Benzylaminbromhydrat (Schmp. 215—216°) zerfällt: $2 C_6H_5NH_2 . Br_2 = C_6H_5CN + 3 HBr + C_6H_5CH_2NH_2 . HBr$. Dasselbe Dibromid wird auch in wässrig-alkalischer, sowie in eisessigsaurer Lösung erhalten. Gabriel.

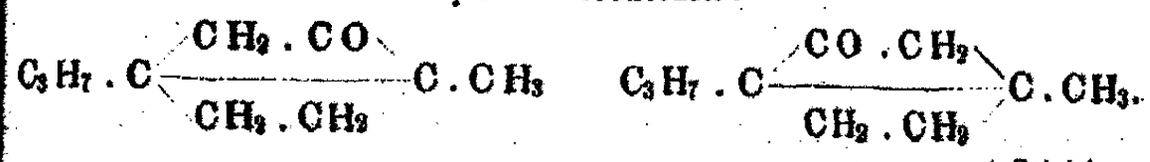
Zur Kenntniss der Terpene und der ätherischen Oele, von O. Wallach [XV. Abhandlung] (*Lieb. Ann.* 259, 309—331).

I. Ueber Pinol (S. 309—324). Bei der fortgesetzten Untersuchung des Pinols $C_{10}H_{16}O$ (vergl. *diese Berichte* XXII, Ref. 802 ff.) wurden folgende Resultate erhalten. Pinolglycoldiacetat $C_{10}H_{16}O(OCOCH_3)_2$ wird neben Pinol und Pinolhydrat durch Einwirkung von Natriumacetat (besser Silberacetat) auf eine Lösung von Pinoldibromid in Eisessig und darauf folgende Destillation im Vacuum erhalten, wobei es unter 13 mm Druck bei 127° übergeht; es krystallisirt aus viel Wasser in Nadeln vom Schmp. 97—98° und geht durch mehrstündiges Kochen mit schwefelsäurehaltigem Wasser in Pinolglycol $C_{10}H_{16}O . (OH)_2$ über, welches sich der Lösung grossentheils mit Chloroform entziehen lässt und aus Wasser in derben Krystallen vom Schmp. 125° anschiesst. Dasselbe Pinolglycol entsteht neben Pinol und einer noch nicht erkannten flüssigen Verbindung vom Sdp. 114—116° bei 14 mm Druck, wenn in Wasser suspendirtes Pinoldibromid längere Zeit mit Silberoxyd erwärmt wird. Mit Bromwasserstoff bildet Pinol (auch Rohpinol) in Eisessiglösung ein Additionsproduct $C_{10}H_{16}O, BrH$; dasselbe ist zwar noch nicht isolirt, aber durch sein Umsetzungproduct, Pinolhydrat $C_{10}H_{16}O . H(OH)$, welches unter dem Einfluss von Alkali bezw. Wasser entsteht, nachgewiesen worden. Dies Hydrat löst sich in circa 30 Th. Wasser

von 15°, leichter in Alkohol, bildet Blättchen oder Nadeln vom Schmp. 131° und zerfällt beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure in Wasser und Pinol. Das Hydrat wird als ein einatomiger Alkohol (s. obige Formel) nicht als ein Glycol $C_{10}H_{16}(OH)_2$ aufgefasst. Aus Essigsäureanhydrid krystallisirt es nach dem Kochen merkwürdigerweise unverändert wieder aus. Mit dem Pinolhydrat hat sich die von Sobrew (*Lieb. Ann.* 80, 106) beobachtete Substanz als identisch erwiesen, welche entsteht, wenn Terpentinöl mit Sauerstoff in Berührung dem Sonnenlicht ausgesetzt wird. Pinol wird bei der Oxydation sehr glatt in Terebinsäure, Pinolhydrat (und anscheinend auch Pinolglycol), dagegen ebenso glatt in Terpenylsäure, $C_8H_{12}O_4$, verwandelt. — Zur Darstellung von reinem Pinol wird Pinoldibromid in Benzol (100 g) mit 2 At. Natrium in Form feinsten Drahtes auf dem Wasserbade bis zum völligen Zerfallen des Natriums (circa 8 Stunden) erwärmt; dann fractionirt man die abfiltrirte Flüssigkeit. Pinoltribromid, $C_{10}H_{15}OBr_3$, welches aus Essigester in Nadeln anschiesst und bei 160° unter Schäumen schmilzt, wurde aus den Rückständen von der Darstellung des Dibromids erhalten.

II. **Ueber Fenchol, eine neue mit Campher isomere Verbindung,** von O. Wallach und F. Hartmann (S. 324—331). Fenchol, $C_{10}H_{16}O$, die bei 190—193° siedende Fraction des Fenchelöls, riecht stark nach Campher, hat die Dichte 0.934 bei 23°, erstarrt nicht, selbst bei starker Abkühlung, giebt in Ligroïnlösung ein hochrothes, krystallinisches loses Bromadditionsproduct und liefert ein Oxim $C_{10}H_{16}NOH$, welches aus Alkohol in monosymmetrischen Krystallen (Messung) vom Schmp. 148—149° anschiesst und ein Chlorhydrat vom Schmp. 118—119° bildet. Das Oxim löst sich in warmer verdünnter Schwefel- oder Salzsäure zunächst klar auf; beim stärkeren Erwärmen der Lösung scheidet sich das Oximanhydrid $C_{10}H_{15}N$ als Oel ab, welches mit Wasserdampf flüchtig ist und bei 217—219° siedet. Unter gleichen Bedingungen verwandelt sich Campheroxim in das von Goldschmidt und von Leuckart (*diese Berichte* XX, 484 und 110) beobachtete Campheroximanhydrid vom Sdp. 216—217°; letzteres geht, wenn man es mit einer Eisessiglösung von Bromwasserstoff durchschüttelt und dann Eiswasser zusetzt, in ein nicht erstarrendes Oel über, während man aus dem Fencholoximanhydrid unter gleichen Bedingungen eine leicht erstarrende, sehr unbeständige Verbindung $C_{10}H_{15}N.HBr$ erhält. — Wie aus dem Campheroximanhydrid durch alkoholisches Kali ein Isocampheroxim (Schmp. 125°) und Campholensäure $C_{10}H_{16}O_2$ (Sdp. 254—255°) entsteht, so geht bei gleicher Behandlung Fencholoximanhydrid in Isofencholoxim (aus Alkohol in gelblichen Krystallblättchen vom Schmp. 113—114°) und in eine Säure $C_{10}H_{16}O_2$ vom Sdp. 257—260° über. — Das auffallend ähnliche Verhalten von Campher und Fenchol liesst vermuthen,

dass sie sich nur durch die relative Stellung des doppelt gebundenen Sauerstoffatoms von einander unterscheiden:



Gabriel.

Ueber Sulfonderivate der Crotonsäuren, von W. Autenrieth, II. Mittheilung (*Lieb. Ann.* 259, 332—357). Wie Friedrich (*diese Berichte* XVI, 2667 f.) bei der β-Aethoxyl- und der Verfasser (*diese Berichte* XXII, Ref. 815) bei der β-Phenoxylcrotonsäure gefunden haben, sind diese Derivate der Crotonsäure nur in einer Form bis jetzt bekannt und vermuthlich nur in dieser existenzfähig, während α- und β-Chlorcrotonsäure, α- und β-Thiophenyl-, sowie die β-Thioäthylcrotonsäure in den beiden möglichen stereometrischen Formen auftreten. Hiernach scheint die Annahme zulässig, dass durch den Eintritt von negativen, speciell dem Halogen ähnlich wirkenden Gruppen in das Molekül der Crotonsäure die Bedingungen für die Existenz zweier Formen günstig werden (vergl. hierzu V. Meyer, *diese Berichte* XXIII, 605, Hantzsch *ebend.* 11). Ist diese Annahme richtig, so werden durch Eintritt der stark sauren Sulfinsäurereste $-SO_2C_2H_5$ und $-SO_2C_6H_5$ in das Crotonsäuremolekül wiederum zwei Reihen stereoisomerer Körper entstehen. Diese Voraussicht ist durch die Versuche des Verfassers bestätigt worden, denn er erhielt aus den beiden β-Chlorcrotonsäuren durch Einwirkung von Sulfinsäuresalz zwei β-Phenylsulfoncrotonsäuren. Aus der β-Chlorisocrotonsäure wurde eine β-Aethylsulfonisocrotonsäure gewonnen. Die drei genannten Säuren zeigen folgende Eigenschaften:

	β-Phenylsulfoncrotonsäure $C_6H_5SO_2.\overset{\cdot\cdot}{C}.CH_3$ / $H.\overset{\cdot\cdot}{C}.CO_2H$	β-Phenylsulfonisocrotonsäure $C_6H_5SO_2.\overset{\cdot\cdot}{C}.CH_3$ / $CO_2H.\overset{\cdot\cdot}{C}.H$
Bildungstemperatur:	bei 160—180° (aus $C_6H_5SO_2.Na$)	I. bei 140—150° (aus $C_6H_5.SO_2.Na$), II. aus Diphenylsulfonbuttersäureester [1]) und Kali.
Schmilzt bei	158°	126—127°.
Löst sich in Wasser bei 15°	1:260	1:390
» » » » » 100°	1:4	1:20.
Das Kaliumsalz enthält:	$1\frac{1}{2}\ H_2O$	$3H_2O$.
	schwer krystallisirend, zerfliesst an der Luft; löst sich in 3 Th. Alkohol,	Klare Krystalltafeln, welche verwittern; löst sich in 16 Th. Alkohol.

[1]) Siehe das dritte folgende Referat.

Das Baryumsalz enthält:	$1 H_2O$	$2\frac{1}{2} H_2O$
	nicht so leicht krystallisirend	gut krystallisirend
Das Magnesiumsalz:	$7 H_2O$	$6 H_2O$.
Das Silbersalz:	fällt amorph, schiesst aus Wasser in Nädelchen an, zerfällt bei 198—200°	fällt kystallinisch, aus Wasser in Blättchen anschiessend, zerfällt bei 240—245°.

Durch zwanzigstündiges Erhitzen auf 200—210° geht die β-Phenylsulfoncrotonsäure in die β-Phenylsulfonisocrotonsäure über.

β-Aethylsulfonisocrotonsäure, $\begin{matrix} CH_3 . \overset{\cdot\cdot}{C} . SO_2C_6H_5 \\ H . \overset{\cdot\cdot}{C} . CO_2H \end{matrix}$, entsteht, wenn man β-Diäthylsulfonbuttersäure, $(C_2H_5SO_2)_2C(CH_3)CH_2CO_2H$ (Baumann, *diese Berichte* XIX, 2810), mit $2\frac{1}{2}$—3 Aequivalenten stärkerer Kalilauge in der Kälte versetzt oder mit verdünnter Natronlauge einige Minuten kocht oder mit überschüssigem alkoholischem Ammoniak eindampft. Dieselbe Säure entsteht aus einer Lösung von äthylsulfinsaurem und β-chlorisocrotonsaurem Natrium bei 140—150°. Die neue Säure schmilzt bei 98°, löst sich leicht in Wasser, Alkohol u.s.w., krystallisirt gut, giebt bei längerem Erhitzen mit Alkalien geringe Mengen einer bei 76—77° schmelzenden Säure (anscheinend Tetrolsäure), wird durch Zinn und Salzsäure zu Aethylmercaptan reducirt und liefert ein Silbersalz, $C_6H_9SO_4Ag$, in Tafeln; ihr Aethylester $C_8H_{14}O_4S$, wird als ein unter starker Zersetzung siedendes Oel gewonnen, wenn man Diäthylsulfonbuttersäureester mit nicht zu viel alkoholischem Ammoniak zusammenbringt. — Aus β-Chlorcrotonsäure (Schmp. 94°) und äthylsulfinsaurem Natrium liess sich eine mit der vorangehenden stereoisomere β-Aethylsulfoncrotonsäure nicht erhalten.

Gabriel.

Bemerkungen über die Geuther'schen β-Chlorcrotonsäuren, von W. Autenrieth (*Lieb. Ann.* 259, 358—362). 1. Bei der Darstellung der β-Chlorcrotonsäuren (aus Acetessigester und Chlorphosphor) ist es von Wichtigkeit für die Ausbeute und die Trennung, dass die Ester und die β-Chlorisocrotonsäure im Dampfstrome, nicht über freiem Feuer, abdestillirt werden; aus dem Kolbenrückstand wird die β-Chlorcrotonsäure gewonnen, indem man mit Soda neutralisirt, vom Harz abfiltrirt, einengt, mit 2—3 Volumen Alkohol das Natriumphosphat und -chlorid theilweise entfernt, den Alkohol verjagt, die Lösung mit Schwefelsäure übersäuert und mit Aether mehrmals auszieht. — 2. Ueber den Einfluss der Wärme auf die Natriumsalze der Geuther'schen Säuren. Während die freie β-Chlorcrotonsäure (Schmp. 94.5°) bei 180° allmählich in β-Chlorisocrotonsäure übergeht (Geuther), zeigte es sich, dass das Natriumsalz der ersteren Säure bei 150—160° eine Umlagerung in das Salz der stereoisomeren

Säure nicht erleidet. — Als die Natriumsalze beider Säuren jedes für sich 12 Stunden auf 170—180° erhitzt wurden, trat ein Zerfall in Kohlensäure, Allylen und Chlornatrium ein; während aber von dem β-chlorcrotonsauren Salze 10 pCt. unzersetzt geblieben waren, hatte sich das stereoisomere Salz völlig zerlegt, weil in letzterem offenbar die für die Bildung von Chlornatrium bevorzugte Stellung

$$\begin{array}{l} CH_3.\overset{..}{C}.Cl \\ H.C.CO_2Na \end{array}$$

vorliegt. Gabriel.

Notiz über die Benzol- und Aethylsulfinsäure, von W. Autenrieth (*Lieb. Ann.* 259, 362—364). Während die gelöste resp. feuchte Benzolsulfinsäure sich leicht freiwillig oxydirt, ist die trockene, reine Säure ziemlich beständig; ihr Natriumsalz kann in wässriger concentrirter Lösung ohne merkliche Zersetzung auf 180° erhitzt werden. — Das völlig trockene äthylsulfinsaure Natrium ist gleichfalls längere Zeit haltbar; zur Darstellung desselben empfiehlt Verfasser das Aethylmercaptan nicht mit Salpetersäure, sondern vortheilhafter mit Chamäleon (4 Mol.) zur Aethylsulfonsäure zu oxydiren, aus dem vom Braunstein entfallenen, zur Trockniss verdampften Filtrate das äthylsulfonsaure Kalium mit Alkohol auszuziehen und mit Pentachlorphosphor in Aethylsulfochlorid (65 g aus 80 g Mercaptan) zu verwandeln und dieses in 4 Th. Alkohol mit Zinkstaub in kleinen Portionen zu äthylsulfinsaurem Zink zu reduciren. Das Zinksalz wird mit wenig Wasser vom Chlorzink befreit, durch Kochen mit Soda in's Natriumsalz verwandelt und letzteres der zur Trockne verdampften Lösung mit Alkohol entzogen. Gabriel.

Ueber einige schwefelhaltige Derivate des Acetessigesters, Methyl- und Aethylacetessigesters, von W. Autenrieth (*Lieb. Ann.* 259, 365—373). Analog dem β-Diäthylsulfonbuttersäureester (vergl. das dritte vorangeh. Referat) wird der β-Diphenylsulfonbuttersäureester schon in der Kälte durch Alkali gelöst und nach der Gleichung:

$$(C_6H_5SO_2)_2C(CH_3)CH_2.CO_2C_2H_5 + H_2O = C_6H_5SO_2H + C_2H_5OH + C_6H_5SO_2C(CH_3):CH.CO_2H$$

in β-Phenylsulfonisocrotonsäure verwandelt. Den Diphenylsulfonbuttersäureester gewinnt man durch Oxydation des β-Dithiophenylbuttersäureesters $(C_6H_5S)_2C(CH_3)CO_2C_2H_5$ in benzolischer Lösung mit Chamäleon und Schwefelsäure und Extraction mit Aether als Syrup, welcher beim Verreiben mit Alkohol kleine, bei 97° schmelzende Krystalle des Esters ergiebt. —

Die folgenden alkylirten Disulfonester sind dagegen in kalter Kalilauge fast völlig unlöslich und werden erst beim Kochen gelöst, wobei weitgehende Zersetzungen stattfinden:

α-Aethyl-*β*-diäthylsulfonbuttersäureester, $CH_3 . C(SO_2C_2H_5)_2 . CH(C_2H_5) . CO_2C_2H_5$, — aus dem entsprechenden Mercaptolester, einem Oel, durch Chamäleon erhältlich, — bildet Blättchen vom Schmp. 87—88°, löst sich leicht in Alkohol und ziemlich schwer in kochendem Wasser. *α*-Methyl-*β*-diäthylsulfonbuttersäureester, aus dem entsprechenden Mercaptolester (Oel) gewonnen, krystallisirt aus Wasser in Blättchen vom Schmp. 79°. *α*-Aethyl-*β*-dithiophenylbuttersäureester, $C_{20}H_{24}S_2O_2$, aus Alkohol in Krystallen vom Schmp. 70—71°, wird in Benzollösung durch Chamäleon und Schwefelsäure oxydirt zu *α*-Aethyl-*β*-diphenylsulfonbuttersäureester $C_{20}H_{24}S_2O_6$, welcher aus Alkohol krystallisirt und bei 111° schmilzt. Gabriel.

Ueber Isogallussäurephenylhydrazid, von Carl Böttinger (*Lieb. Ann.* 259, 373—377). Die Umwandlung des Tannins in Gallussäureamid beim Erwärmen mit Blausäure führt den Verfasser zur Annahme, dass der von ihm erhaltene Phenylhydrazinabkömmling des Tannins (*diese Berichte* XXIII, Ref. 399) in naher Beziehung steht zur Gallussäure resp. zu dem Phenylhydrazid desselben; dieser Schluss drängt sich auch beim Vergleiche der Eigenschaften beider Körper auf und wird bestätigt durch die Thatsache, dass die Hydrazide alkalische Kupferlösung gleich stark reduciren, und dass das Tanninderivat durch zweistündiges Erhitzen mit 10procentiger Salzsäure im Rohre auf 120° glatt in Phenylhydrazin und Gallussäure zerfällt. Der Tanninabkömmling wird daher Isogallussäurephenylhydrazid genannt. Gabriel.

Ueber die *γ*-Cyanacetessigester und die entsprechenden Chlorimidoester, von A. Haller und A. Held (*Compt. rend.* 111, 647—650). *γ*-Cyanacetessigester, $CN . CH_2 . CO . CH_2 . CO_2C_2H_5$ (*diese Berichte* XXII, Ref. 255), welcher aus Cyankalium und *γ*-Chloracetessigester bereitet wird, hält hartnäckig etwas Chlorverbindung zurück; er ist farblos, wird gelb am Lichte, siedet bei 135—138° unter 40—45 mm Druck und zerfällt durch wiederholte Rectifikation. Fügt man zu dem Cyanester (10 g), mit dem gleichen Volumen Alkohol verdünnt, 30—40 ccm salzsäure-gesättigten Alkohol unter Kühlung mit Eis, so scheidet sich meist Salmiak aus und die Lösung enthält ein chlorhaltiges Oel und Acetondicarbonsäureester. Scheidet sich kein Salmiak aus, so verdampft man die Flüssigkeit im Vacuum, verreibt den Rückstand mit Sand und zieht mit Aether aus; beim Einengen der ätherischen Lösung schiessen feine Nadeln von salzsaurem Acetondicarbonimidoester, $C_2H_5 . CO_2 . CH_2 . CO . CH_2 . C(NH)OC_2H_5, HCl$, an, welche durch Wasser in Salmiak und Acetondicarbonsäureester zerfallen. — Sättigt man eine methylalkoholische Lösung von *γ*-Cyanacetessigester unter Kühlung mit Salzsäuregas, so

erhält man Nadeln, welche bei 122° unter Zerfall schmelzen und eine Verbindung von salzsaurem Acetondicarbonimidomethylester mit 1 Mol. $HCl = C_8H_{15}Cl_2NO_4$ darstellen. — γ-Cyanacetessigmethylester, analog dem Aethylester bereitet, ist ein farbloses Oel, wird schnell gelb, siedet bei 217—218° (resp. bei 127—128° unter 20—30 mm Druck) und hält ebenfalls stets Chlor zurück: in holzgeistiger Lösung liefert er bei der Behandlung mit Salzsäuregas verfilzte Nadeln, welche bei 144° unter Zersetzung schmelzen und entsprechend der Aethylverbindung die Formel $C_7H_{13}Cl_2NO_4$ besitzen. Die Entstehung der Körper $C_8H_{15}Cl_2NO_4$, resp. $C_7H_{13}Cl_2NO_4$, wird durch die Annahme erklärt, dass die Cyanacetessigester unter den gegebenen Verhältnissen wie ungesättigte Verbindungen gemäss folgender Gleichung reagiren: $CN.CH:C(OH).CH_2.CO_2R$ oder $CN.CH_2.C(OH):CH.CO_2R + 2HCl + CH_3OH = [(NH).(OCH_3)C.CHCl.CH(OH).CH_2.CO_2R]HCl$ oder $[(NH)(OCH_3)C.CH_2.CH(OH).CHCl.CO_2R]HCl$ (Chlorimidoester). Mit dieser Annahme harmonirt die Beobachtung, dass diese Chlorverbindungen nur die Hälfte des Halogens an Silbernitrat abgeben und dass sie keinen Acetondicarbonsäureester liefern.

Gabriel.

Ueber die Bedingungen der fortschreitenden Bildung (Progression) *i*-propylirter Ammoniake; Grenze der Progression und Entwickelung von Propylen, von H. und A. Malbot (*Compt. rend.* 111, 650—652). Verfasser haben die Reaction zwischen äquimolecularen Mengen wässrigen Ammoniaks und *i*-Propyljodids bei verschiedenen Temperaturen studirt und Folgendes gefunden: 1) Bei gewöhnlicher Temperatur geht das Jodid langsam, aber fast vollständig in Mono-*i*-Propylaminjodhydrat über, die Progression bleibt also auf der ersten Stufe der Aminbildung stehen. 2) Bei 100° wird ziemlich langsam — erst in 4 Tagen ist die Reaction vollendet — viel Mono- und wenig Di-*i*-propylaminjodhydrat erhalten, also die zweite Stufe erreicht; überdies tritt reichlich Jodammonium gleichzeitig mit Propylen auf. 3) Ueber 100° (155—140° und 130—120°) entsteht hauptsächlich *i*-Propylaminjodhydrat; daneben tritt in merklicher Menge Di-*i*-propylaminsalz auf, dessen Menge bei zunehmender Temperatur constant bleibt, während gleichzeitig die Menge des Propylens wächst. — Die Reaction zwischen *i*-Propylchlorid und wässerigem Ammoniak erreicht gegen 140° die 2. Stufe, ist aber nicht vollständig, weil die entstandenen Amine sich theilweise im ungebundenen Zustande befinden und geringe Verwandtschaft zum Chlorid besitzen. Somit ähnelt das *i*-Propylchlorid dem Propyl-, *i*-Butyl- und *i*-Amylchlorid, aus welchen ebenfalls freie Amine, allerdings tertiäre, entstehen.

Gabriel.

Ueber gechlorte Abkömmlinge des Benzaldehyds, von H. Erdmann und E. Schwechten (*Lieb. Ann.* 260, 53—78). Bei der Fortsetzung der von Erdmann und Kirchhoff (*diese Berichte* XXI,

Ref. 733) begonnenen Arbeiten über die Synthese von Naphtalinderivaten aus gechlorten Benzaldehyden wurden Verfasser auf die höchst unzulänglichen Angaben über die chlorirten Benzaldehyde aufmerksam und haben sich deshalb mit deren Reindarstellung und Ueberführung in charakteristische Derivate beschäftigt.

I. Die *Monochlorbenzaldehyde* riechen angenehm bittermandelölähnlich; erhitzt man sie aber mit Wasserdampf, so ist der Geruch stechend und reizt die Schleimhäute. 1) *α*-Chlorbenzaldehyd (vergl. loc. cit.) vom Sdp. 213—214°, schmilzt —4.5 bis —3°, wenn man ihn — am zweckmässigsten durch sein Oxim — gereinigt hat. Das Oxim, C_7H_6ClNO, krystallisirt aus Alkohol in (monosymmetrischen oder asymmetrischen?) Prismen vom Schmp. 75—76°, zersetzt sich beim Kochen mit einer Mischung gleicher Volumina Vitriolöl und Wasser wieder in den Aldehyd, liefert in ätherischer Lösung Chlorhydrat als Krystallpulver und geht beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat in ein Acetal über, welches aus Alkohol oder Chloroform in Nadeln vom Schmp. 205—206° anschiesst. — 2) *m*-Chlorbenzaldehyd (bisher nur in Patentschriften erwähnt) wird erhalten, indem man 50 Th. *m*-Nitrobenzaldehyd mit 225 g krystallisirtem Zinnchlorür in 300 Th. rauchender Salzsäure unter Kühlung reducirt, dann verdünnt, bei 0° mit 23 g Natron in 90 Th. Wasser langsam versetzt, die entstandene Diazoverbindung in salzsaure Kupferchlorürlösung einlaufen lässt und den gebildeten Chloraldehyd mit Dampf abbläst. Der Körper krystallisirt in Prismen vom Schmp. 17 bis 18°, siedet bei 213—214° und liefert ein *α*-Oxim (aus Alkohol in Prismen vom Schmp. 70—71°), welches in ätherischer Lösung beim Einleiten von Salzsäuregas in das bei 130—140° schmelzende Chlorhydrat des *β*-Oxims übergeht (vergl. auch Beckmann, *diese Berichte* XXII, 432); das freie *β*-Oxim krystallisirt aus verdünntem Alkohol in Prismen und schmilzt bei schnellem Erhitzen zwischen 115—116°, indem es in das *α*-Oxim zurückgeht. (Der nach H. Müller's im Jahre 1883 patentirtem Verfahren aus Benzaldehyd, Chlorzink und Chlor erhaltene Chlorbenzaldehyd erwies sich als ein Gemisch des *m*- und *p*-Chlorderivates.) 3) *p*-Chlorbenzaldehyd schmilzt bei 47.5° und siedet bei 213—214° (vergl. Erdmann und Kirchhoff loc. cit.); sein *α*-Oxim, aus Alkohol in Krystallen vom Schmp. 106 bis 107°, liefert in ätherischer Lösung mit Salzsäuregas salzsaures *β*-Oxim in Prismen vom Schmp. 100—110°; das freie *β*-Oxim schmilzt, schnell erhitzt, bei 140° und geht dabei in *α*-Oxim zurück. Beide Oxime werden (analog denen der *o*- und *p*-Reihe) durch verdünnte Schwefelsäure leicht in Hydroxylamin und *p*-Chlorbenzaldehyd zerlegt. — Wenn man den *p*-Chloraldehyd mit Bernsteinsäureanhydrid (und Natriumacetat) condensirt, so entsteht *p*-Chlorphenylparaconsäure (Schmp. 119—120°), welche bei der Destillation 2-Chlor-8-naphtol

liefert (vergl. Erdmann und Kirchhoff, *diese Berichte* XXI, Ref. 784); letztere Reaction lässt sich noch in 2 Phasen zerlegen; erwärmt man nämlich die *p*-Chlorphenylparaconsäure im Oelbade so lange, als sich noch Kohlensäure abspaltet, so ist, wenn man nicht zu lange und nicht zu hoch erwärmt hatte, nur wenig Chlornaphtol entstanden; die heisse filtrirte Lösung des Reactionsproductes in Natronlauge scheidet beim Erkalten krystallisirtes *p*-chlorphenylisocrotonsaures Natron, $C_{10}H_8ClO_2Na + 2H_2O$, aus; die daraus erhältliche freie Säure $C_6H_4Cl.CH:CH.CH_2.CO_2H$ krystallisirt aus Schwefelkohlenstoff in Nädelchen vom Schmp. 108—109° und zerfällt, wenn man sie einige Zeit über ihren Siedepunkt erhitzt, in Wasser und 2, 8-Chlornaphtol.

II. *Dichlorbenzaldehyde* werden bereitet, indem man reine Dichlortoluole durch Chlor in der Siedehitze in die entsprechenden Dichlorbenzalchloride und diese mit 4 Th. eines Gemisches gleicher Theile rauchender Schwefelsäure (10 pCt. Anhydrid enthaltend) und Vitriolöl in einem mit Steigrohr versehenen Kolben bis zum Aufhören der Salzsäureentwickelung durchschüttelte (*diese Berichte* XVIII, Ref. 470). Diese Reaction vollendete sich bei dem Dichlorbenzalchlorid ($CHCl_2$: Cl : Cl = 1 : 3 : 4) schon bei 30—40°, während bei dem Isomeren (1 : 2 : 3) die Temperatur 40—50° erforderlich war. Die Säurelösung wird dann auf Eis gegossen, der ausgeschiedene Aldehyd mit Soda von Säuren befreit, dann getrocknet und destillirt.

1. (2, 4)-Dichlorbenzaldehyd (COH : Cl : Cl = 1 : 2 : 4) siedet bei 231—245°, schmilzt bei 70—71°, bildet Prismen, liefert ein Oxim in verfilzten Nadeln vom Schmp. 136—137°, welches in ätherischer Lösung ein Chlorhydrat vom Schmp. 133.5° bildet, und giebt mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat ein Acetal in Blättchen vom Schmp. 221—222°.

2. (2, 5)-Dichlorbenzaldehyd vom Schmp. 57—58° ist die von R. Gnehm (*diese Berichte* XVII, 752) beschriebene Verbindung; die Constitution ist sichergestellt durch die Beobachtungen, dass der Körper zu Dichlorbenzoësäure (Schmp. 152—153°) oxydirt und diese durch Erhitzen mit Schwefelsäure und Wasser (3 : 1) bei 180—220° in *p*-Dichlorbenzol übergeführt wird. Das (2, 5)-Dichlorbenzaldoxim, in weissen Nadeln vom Schmp. 124—125°, giebt ein krystallisirtes Hydrochlorat.

3. (3, 4)-Dichlorbenzaldehyd siedet bei 247—248° und schmilzt bei 43—44° (nicht 68°, Beilstein); sein *α*-Oxim, aus heissem Wasser in Kryställchen vom Schmp. 114—115°, liefert ein bei 150° schmelzendes Chlorhydrat des *β*-Oxims; das freie *β*-Oxim (Nädelchen) schmilzt schnell erhitzt über 120° und geht dabei in das *α*-Oxim zurück. Der Dichloraldehyd lässt sich in *o*-Dichlorbenzol überführen, wodurch seine Constitution bewiesen ist.

III. *Dichlorphenylparaconsäuren*, $C_{11}H_8Cl_2O_2$, werden erhalten, indem man eine moleculare Mischung von betr. Dichlorbenzaldehyd, Bernsteinsäureanhydrid und Kaliumacetat im Kolben mit Steigrohr 4—5 Stunden lang auf 130—140° erhitzt, nachdem die Reaction bei 150° eingeleitet war. Die Masse muss tüchtig umgerührt werden. Das Product wird mit heissem Wasser und zuletzt mit dünner Natronlauge ausgezogen und dann die Säure mit Salzsäure gefällt. Den Rohproducten werden die Verunreinigungen mit Schwefelkohlenstoff entzogen und die in letzterem unlösliche Säure mittelst Barytlösung (vgl. hierzu Erdmann, *diese Berichte* XVIII, 2742) völlig gereinigt.

1. (2,4)-Dichlorphenylparaconsäure, $C_{11}H_8Cl_2O_4$, Blättchen vom Schmp. 164.5°—165.5°, schmeckt wie die anderen Phenylparaconsäuren bitter.

2. (2,5)-Dichlorphenylparaconsäure, $C_{11}H_8Cl_2O_4 + H_2O$, Blättchen vom Schmp. 197—198°; giebt bei 212° Kohlensäure ab.

3. (3,4)-Dichlorphenylparaconsäure, Nadeln vom Schmp. 136—137°, beginnt bei ca. 170° Kohlensäure zu verlieren. — Alle drei Säuren krystallisiren aus Wasser.

IV. *Dichlorphenylisocrotonsäuren*, $C_6H_3Cl_2 . CH : CH . CH_2CO_2H$, entstehen aus den drei vorangehenden Paraconsäuren durch geeignetes Fractioniren unter Abgabe von Kohlensäure: 1. (2,4)-Säure, aus Schwefelkohlenstoff in Prismen vom Schmp. 120—121°, geht beim Sieden allmählich in (2,4)-Dichlor-8-naphtol (Schmp. 132°) über. 2. (2,5)-Säure, aus Schwefelkohlenstoff in Prismen vom Schmp. 148—149°, liefert beim Erhitzen (1,4)-Dichlor-8-naphtol (Schmp. 114—115°). 3. (3,4)-Säure, in Nädelchen vom Schmp. 63—64°, ist schwer darstellbar und giebt bei der Destillation ein Gemisch von (1,2)- und (2,3)-Dichlor-8-naphtol. Gabriel.

Ueber Glyoxalpropionsäure und einige Abkömmlinge derselben, von Ludwig Wölff (*Lieb. Ann.* 260, 79—136). Durch Bromirung der Lävulinsäure werden je nach den Versuchsbedingungen entweder β-Bromlävulinsäure, $CH_3CO . CHBr . CH_2 . CO_2H$ (*diese Berichte* XX, Ref. 425) oder Dibromlävulinsäure in monosymmetrischen Krystallen vom Schmp. 114—115° erhalten. Verfasser hat sich damit beschäftigt, die Constitution der letzteren aufzuklären.

Da die fragliche Säure auch durch Bromirung der β-Bromlävulinsäure darstellbar und von der α-β-Dibromlävulinsäure verschieden ist, kommen nur die Formeln

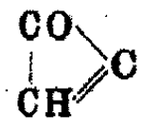
$$CH_3 . CO . CBr_2 . CH_2 . COOH \quad (I)$$

und $$CH_2Br . CO . CHBr . CH_2 . COOH \quad (II)$$

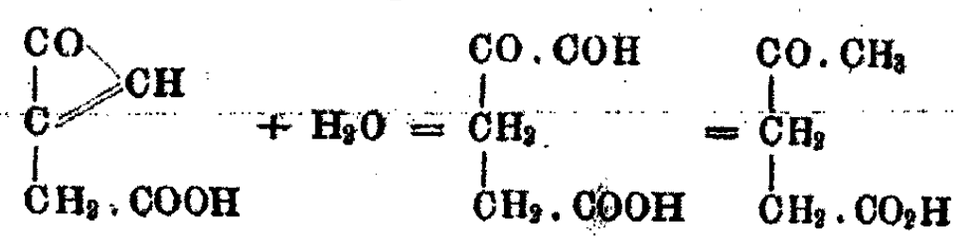
in Betracht.

Nun hat Verfasser beobachtet, dass diese Säure (20 g) beim Kochen mit Wasser (in 5—6 Stunden) in Bromwasserstoff, eine firniss-

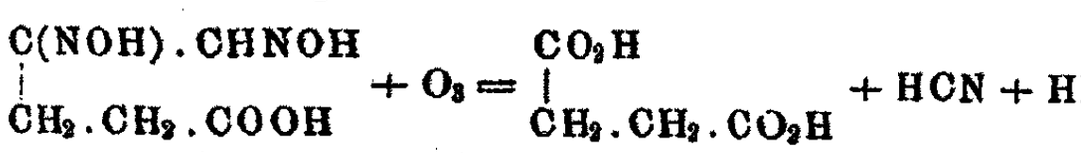
artige Säure, welche höchst wahrscheinlich $COH.CO.CH_2.CH_2.COOH$ (Glyoxylpropionsäure; s. unten) ist, und kleine Mengen Diacetyl und Kohlensäure zerfällt; nach diesem Ergebniss bleiben beide Formeln (I und II) bestehen, und es lässt sich eine Erklärung des Zerfalls nur durch die Voraussetzung geben, dass durch Austritt von 2 HBr sowohl aus I wie aus II zunächst eine Art Trimethylenderivat



$C.CH_2.CO_2H$ entsteht und aus diesem alsdann durch Wasseraufnahme nach der Gleichung



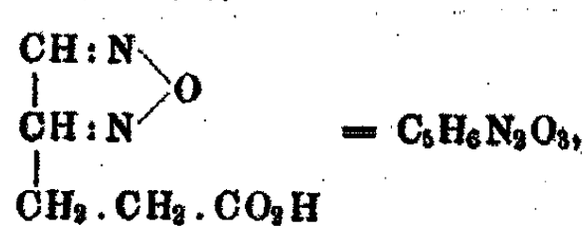
sowohl Glyoxylpropionsäure wie Diacetylcarbonsäure (welche in CO_2 und Diacetyl zerfallen würde) hervorgeht. — Die Glyoxylpropionsäure kann aus der braunrothen Flüssigkeit, welche nach dem Abdestilliren des Diacetyls verbleibt (s. o.), erhalten werden, indem man den Bromwasserstoff durch Silbercarbonat entfernt, die Lösung mit Schwefelwasserstoff entsilbert und dann eindampft, wobei die neue Säure als leicht in Alkohol und Wasser löslicher Firniss hinterbleibt. Die angegebene Constitution folgt aus der Beobachtung, dass die Säure durch Chamäleon lediglich zu Bernsteinsäure und Kohlensäure oxydirt und durch mehrtägiges gelindes Erwärmen mit salzsaurem Hydroxylamin in ein Dioxim, (γ, δ)-Diisonitrosovaleriansäure, $CH(NOH).C(NOH).CH_2.CH_2.CO_2H$, verwandelt werden kann. Letztere wird der Lösung durch Aether entzogen, krystallisirt aus Wasser in Prismen vom Schmelzpunkt 136°, giebt ein Barytsalz, $(C_5H_7N_2O_4)_2Ba + 3H_2O$, in Nadeln, und wird durch Chamäleon nach der Gleichung



zu Bernsteinsäure etc. oxydirt, wodurch die Stellung der Nitrosogruppen ermittelt ist.

Diisonitrosovaleriansäure und Schwefelsäure: Uebergiesst man die feingepulverte Nitrososäure mit 4 Th. Vitriolöl, wobei man umrührt und die Temperatur nicht über 70° steigen lässt, erhitzt, nachdem alles gelöst ist, noch ca. 20 Minuten im Wasserbade und giesst dann in 3 Volumen Wasser, so kann man der Flüssigkeit mit Aether eine Säure entziehen, welche nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser in Blättern anschiesst. Die neue Säure erweicht bei

84°, schmilzt bei 86° und wird **Furazanpropionsäure (Furazandimethylencarbonsäure)** [1]),

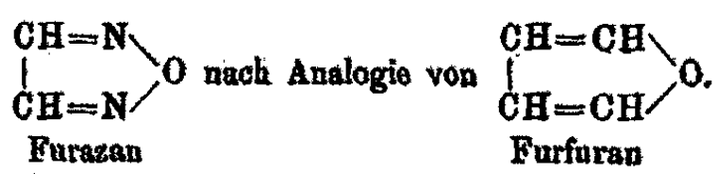


$= C_5H_6N_2O_3$,

genannt; sie ist demnach durch Austritt der Elemente des Wassers aus der Dinitrososäure entstanden.

Die neue Säure liefert die Salze $(C_5H_5N_2O_3)_2Ca + 2H_2O$ in Nadeln vom Schmp. 110° und $C_5H_5N_2O_3Ag$, welches beim Erhitzen verpufft. Sie besitzt nicht etwa die Formel $CN.C:(NOH).CH_2CH_2CO_2H$, da sich weder eine Cyan- noch eine Isonitrosogruppe durch das Verhalten gegen Mineralsäuren, Hydroxylamin, nascenten Wasserstoff und Essigsäureanhydrid nachweisen liess: sie wird nämlich 1) durch Schwefel- oder Salpetersäure bei 100° und durch Salzsäure bei 130° nicht wesentlich zersetzt, 2) durch freies Hydroxylamin bei gewöhnlicher Temperatur [2]) nicht verändert, 3) von Zinn und Salzsäure nicht angegriffen, 4) von kochendem Essigsäureanhydrid nicht in ein Acetylderivat, sondern in ihr Anhydrid, $(C_5H_5N_2O_2)_2O$, (aus Chloroform in Blättchen vom Schmp. 67°) verwandelt. Lässt man die Lösung der Furazanpropionsäure in Natronlauge oder Ammoniak einige Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen, säuert dann mit Schwefelsäure an und extrahirt mit Aether, so hinterbleibt beim Verdunsten desselben ein allmählich zu Nadeln erstarrendes Oel; diese Krystalle sind Cyannitrosobuttersäure, $CN.C(NOH).CH_2.CH_2.CO_2H$ (also aus der Furazanpropionsäure durch Umlagerung entstanden), krystallisiren aus Aether-Benzol in benzolhaltigen Prismen, welche an der Luft unter Abgabe von Benzol zu Pulver (Schmp. 87°) zerfallen, und liefern das Salz $(C_5H_5N_2O_3)_2Ca + 2H_2O$, in Nädelchen, welche bei 110° noch nicht schmelzen. Cyannitrosobuttersäure wird beim Erwärmen mit Anilin auf 100° in eine Verbindung (Anilid?) verwandelt, welche bei 137° schmilzt; erhält man die geschmolzene Masse kurze Zeit auf dieser Temperatur, so scheiden sich Krystalle ab, welche erst bei 184° unter Zerfall schmelzen. Die Cyannitrosobuttersäure giebt mit Vitriolöl bei 60° eine gelbe Lösung; versetzt man

---

[1]) 

[2]) Bei 50—60° wird sie dagegen in Cyannitrosobuttersäure umgelagert, und es entsteht das Amidoxim dieser letzteren. (Siehe weiter unten.)

diese vorsichtig mit Wasser, so erscheint die Berührungsfläche beider Schichten und dann die obere Schicht blau; beim Umschütteln entsteht eine kirschrothe Flüssigkeit. Durch weiteren Zusatz von Wasser wiederholen sich dieselben Erscheinungen, bis die Lösung intensiv blau erscheint; dann wird sie missfarbig und fallen blauschwarze, mikroskopische Nädelchen aus, welche mit Alkali eine blaue, beim Kochen roth werdende Lösung geben. Eine wässerige Lösung des cyannitrosobuttersauren Natriums und freien Hydroxylamins scheidet, wenn man sie einen Tag stehen lässt, dann auf 50° einige Stunden lang erwärmt und schliesslich Essigsäure zugiebt, das Amidoxim, $NH_2.C(NOH)C(NOH).C_2H_4.CO_2H$, in Nadeln ab, welche bei 158° unter Gasabgabe schmelzen; das Amidoxim löst sich in verdünnter heisser Salzsäure mit tiefrother Farbe, und es entsteht dabei derselbe Körper, welcher aus concentrirter Schwefelsäure und Nitrosocyanbuttersäure erhalten und als Nebenproduct bei der Darstellung der Furazanpropionsäure beobachtet worden ist. Durch Kochen mit Kali- oder Barytlauge wird die Cyannitrosobuttersäure übergeführt in α-Nitrosoglutarsäure, $CO_2H.C(NOH).CH_2.CH_2.CO_2H$, welche aus Wasser von 60° in Prismen anschiesst, bei 152° unter Kohlensäureabgabe schmilzt und ein schwerlösliches Barytsalz $C_5H_5NO_5Ba + 1\frac{1}{2}H_2O$ (Nadeln) bildet. Durch Kochen mit 2 Th. Essigsäureanhydrid zerfällt die Nitrosoglutarsäure nach der Gleichung:

$$\begin{array}{l} CO_2H.C{:}NOH \\ \quad\quad | \\ \quad CH_2.CH_2CO_2H \end{array} = CO_2 + \begin{array}{l} CONH_2 \\ | \\ CH_2CH_2CO_2H \end{array}$$

in Kohlensäure und Succinaminsäure[1]), welche aus warmem Wasser in Nadeln vom Schmp. 155° anschiesst. (Teuchert's Succinaminsäure vom Schmp. über 300° war offenbar sehr unrein; *Lieb. Ann.* 134, 146.)

Die Reduction der Nitrosoglutarsäure mittelst Salzsäure und Zinn liefert das Chlorhydrat der inactiven Glutaminsäure $CO_2H.CH(NH_2).CH_2.CH_2.CO_2H$, welches spitze Nadeln darstellt, gegen 193° unter Zerfall schmilzt und optisch inactiv ist, aber mit dem rechtsdrehenden Glutaminsäurechlorhydrat (aus Eiweissstoffen in saurer Lösung erhalten) in krystallographischer Beziehung (rhombisch) völlig übereinstimmt. Die freie inactive Glutaminsäure löst sich in 66.7 Th. Wasser von 20°, schmilzt bei 198° unter Schäumen, stimmt in krystallographischer Beziehung (rhombisch) mit der rechtsdrehenden Säure (vergl. *diese Berichte* XVII, 1725) nicht überein, giebt ein Salz, $C_5H_7NO_4Cu + 2\frac{1}{2}H_2O$, in blauen Nädelchen und verwan-

[1]) Aehnliche Umwandlungen von Nitrosokörpern siehe diese Berichte XX, 500, 1507; XIX, 988.

delt sich durch Erhitzen unter Abgabe von Wasser in Pyrrolidon-carbonsäure $\begin{array}{l} CH_2 . CH . CO_2H \\ | \qquad\quad \diagdown \\ CH_2 . CO . O \end{array}$, welche aus heissem Wasser in Prismen vom Schmp. 182—183° anschiesst. Durch Einwirkung von Kaliumnitrit auf inactive salzsaure Amidoglutarsäure entsteht γ-Hydroxyglutarsäure $CO_2H . CH(OH) . CH_2 . CH_2 . COOH$, welche als Zinksalz, $C_5H_6O_5Zn + 3 H_2O$ (aus siedendem Wasser in Nadeln), isolirt wurde; sie zerfällt sehr leicht quantitativ in Wasser und Butyrolacton-γ-carbonsäure (s. u.), ist bei gewöhnlicher Temperatur aber immerhin beständig, wenn auch nicht rein isolirbar: sie zerlegt sich nämlich in wässriger Lösung theilweise in Butyrolactoncarbonsäure, während andererseits die Lactonsäure beim Zusammenstehen oder Kochen mit Wasser zum Theil Hydroxyglutarsäure regenerirt, so dass stets Gemische beider Säuren entstehen (die angebliche γ-Hydroxyglutarsäure von Ritthausen, Dittmar, Markownikoff ist wahrscheinlich ein solches Gemisch gewesen). Butyrolacton-γ-carbonsäure $\underbrace{O . CO . CH_2 . CH_2 . CH}_{} . COOH$ bildet hygroskopische Nadeln vom Schmp. 49—50° und liefert beim Kochen ihrer wässrigen Lösung mit Carbonaten (z. B. Zinkcarbonat) neutrale γ-hydroxyglutarsaure Salze, während beim Sättigen der kalten Lösung mit Carbonaten Salze der Formel $(C_5H_5O_4)_2Ca + 2H_2O$ (Nadeln), $(C_5H_5O_4)_2Zn + 2H_2O$ (amorph, glasig) und $(C_5H_5O_4)_2Ba$ (amorph, glasig) entstehen: von diesen 3 Salzen geben die beiden ersten oberhalb 100° 2 Mol. Wasser ab und stellen alsdann zweifellos Salze der Lactonsäure dar, während die wasserhaltigen Salze sich auch als saure Salze der Hydroxyglutarsäure auffassen lassen. — Die Lactonsäure wird durch kochende Jodwasserstoffsäure (Sdp. 127°) zu Glutarsäure $CO_2H(CH_2)_3CO_2H$ reducirt. Gabriel.

Ueber die Einwirkung von Ammoniak und Aminbasen auf Acetbernsteinsäureester und substituirte Acetbernsteinsäureester, von William O. Emery (*Lieb. Ann.* 260, 137—160). Durch Einwirkung von Ammoniak auf Phenylacetbernsteinsäureester $CH_3 . CO . CH(CO_2R) . CH(CO_2R) . C_6H_5$ hat Weltner (*diese Berichte* XVIII, 793) unter Anderem eine Verbindung

$$C_{12}H_{12}N_2O_2 = \begin{array}{l} CH_3 . C = C . CONH_2 \\ \quad\;\; | \qquad\; | \\ \quad NH \;\; CH . C_6H_5 \\ \quad\;\; \diagdown \quad \diagup \\ \qquad\;\; CO \end{array} \quad \text{oder} \quad \begin{array}{l} CH_3 . C = C . CONH_2 \\ \quad\;\; | \qquad\; | \\ \quad N \;\; CH . C_6H_5 \\ \quad\;\; \diagdown \quad \diagup \\ \qquad\;\; C(OH) \end{array}$$

erhalten. Verfasser hat es unternommen, eine Entscheidung zwischen den beiden Formeln (Lactam, resp. Lactim) herbeizuführen und die

Reaction zu verallgemeinern. — Zu den nachfolgenden Versuchen diente ein bei 0° gesättigtes alkoholisches Ammoniak:

I. Acetbernsteinsäureester wurde mit 2 Mol. Ammoniak in Alkohol 24 Stunden stehen gelassen; nach freiwilliger Verdunstung der Lösung blieben rhombische, bei 62° schmelzende Krystalle der Substanz $C_{10}H_{17}NO_4$ (vergl. Conrad und Epstein, *diese Berichte* XX, 3058), welche Verfasser α-Amidoäthylidenbernsteinsäureester $CH_3 . C(NH_2) : C(CO_2R)CH_2 . CO_2R$ [1]) nennt; der Körper liefert, mit Essigsäureanhydrid mehrere Stunden lang auf 155—160° erhitzt, ein Monacetylproduct $C_{12}H_{19}NO_5$ als dicke, hellgelbe Flüssigkeit, welche nach der Destillation bei 175—176° unter 11 mm Druck die Dichte $d^{20}_{4} = 1.12873$ zeigt. Der Amidoäthylidenbernsteinester geht, wenn man ihn einige Zeit auf 145—150° erhitzt oder wenn man ihn nicht zu schnell unter vermindertem Druck destillirt, unter Abspaltung von Alkohol in das Lactam $C_8H_{11}NO_3 = CH_3 . C{=}C . CO_2R$ (NH . CO . CH_2) über, welches bei 195° unter 12 mm Druck destillirt, aus Aether in Nädelchen vom Schmp. 133—134° anschiesst und sich durch Essigsäureanhydrid bei 155—160° theilweise in das Acetylproduct $C_8H_{10}NO_3(C_2H_3O)$ (aus Aether ein Krystallpulver vom Schmp. 141 bis 142°) verwandelt.

II. Acetessigester und Methylamin geben nach 24stündigem Stehen in alkoholischer Lösung und darauf folgende freiwillige Verdunstung und Destillation bei 160° unter 11 mm Druck ein Oel, welches bald zu Krystallen vom Schmp. 42° erstarrt, aus dem Lactam des α-Methylamidoäthylidenbernsteinsäureesters $C_8H_{10}O_3 . NCH_3$ bestand und kein Acetylproduct liefert.

III—VI. Acetessigester und Aethyl- resp. Propyl- resp. *i*-Butyl- resp. Amylamin geben unter analogen Bedingungen die Lactame: $C_8H_{10}O_3 . NC_2H_5$, in Nadeln vom Schmp. 75—76° und vom Sdp. 165° bei 14 mm; $C_8H_{10}O_3 . NC_3H_7$, Nadeln, Schmp. 50°, Sdp. 172° [14—15 mm]; $C_8H_{10}O_3 . NC_4H_9$, Nadeln, Schmp. 68°, Sdp. 175° [15 mm]; $C_8H_{10}O_3 . NC_5H_{11}$, Blättchen, Schmp. 51—52°, Sdp. 180° [16 mm].

VII. Aus Methylacetbernsteinester und Ammoniak entsteht nach 2tägigem Stehen und freiwilliger Verdunstung das Lactam des α-Amidoäthylidenmethylbernsteinesters $C_9H_{12}O_3 . NH$, welches aus Essigester in Prismen vom Schmp. 127° anschiesst.

VIII. Phenylacetbernsteinsäureester und Ammoniak geben unter analogen Bedingungen eine bei 126—127°, nach dem Umkrystallisiren aus Essigester bei 147—149° schmelzende, nicht

[1]) $R = C_2H_5$.

einheitliche Verbindung, welche nach dem Erhitzen auf 160° glatt in das gewünschte Lactam $C_{14}H_{14}O_3 . NH$ vom Schmp. 127—128° übergeht. — Auf Grund der Beobachtung, dass aus dem Condensationsproduct des Amidoäthylidenbernsteinesters, nicht aber aus demjenigen des Methylamidoäthylidenbernsteinesters (s. o.) ein Acetylproduct gewinnbar ist, sind die im Vorhergehenden beschriebenen Körper als Lactame bezeichnet worden. Gabriel.

Ueber Isocinchonin, von O. Hesse (*Lieb. Ann.* 260, 213—226). Zur Darstellung des Isocinchonins (vergl. Hesse, *diese Berichte* XXI, Ref. 90; ferner Comstock und Königs, *diese Berichte* XX, 510), wird eine Lösung von 30 g Cinchoninsulfat in 150 g concentrirter Schwefelsäure nach 24-stündigem Stehen in Wasser gegossen, mit Natron neutralisirt, dann gekühlt, mit Natron übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt. Aus der Aetherlösung scheiden sich zunächst Nadeln (A) und dann nach weiterem Verdunsten eine ölige, bald erstarrende Masse ab, welche nach dem Umkrystallisiren aus Aether Isocinchonin, $C_{19}H_{22}N_2O$, in Prismen vom Schmp. 125° darstellt und alsdann in absolut alkoholischer Lösung von 15° für p = 1 resp. = 3 die Drehung $[\alpha]_D = -53^0\ 7'$ resp. $-55^0\ 7'$ aufweist. Es liefert neutrale und saure Salze, z. B.: $C_{19}H_{22}N_2O . HCl + H_2O$, Prismen, wird bei 140—150° völlig wasserfrei, schmilzt dann bei 201°, und zeigt in wässeriger Lösung bei t = 15° und p = 1 resp. = 2 die Drehung $[\alpha]_D = -68^0\ 7'$ resp. $= -71^0\ 2'$; $(C_{19}H_{22}N_2O)_2H_2PtCl_6 + 3H_2O$ ist blassgelb, flockig; $C_{19}H_{22}N_2O . H_2PtCl_6 + 2$ aq. ist flockig, + 1 aq. bildet Nadeln; $C_{19}H_{22}N_2O . 2AuHCl_4$, flockig; $C_{19}H_{22}N_2O . HCl + HgCl_2$, Nadeln; $C_{19}H_{22}N_2O . 2HCl + ZnCl_2$, Nadeln vom Schmp. 260°; $C_{19}H_{22}N_2O$, $HJ + H_2O$, Nadeln; $C_{19}H_{22}N_2O . HSCN$, flache Nadeln; $(C_{19}H_{22}N_2O)_2H_2SO_4 + 6H_2O$, rhombische Prismen; $C_{19}H_{22}N_2O . H_2SO_4 + 4H_2O$, zarte Nadeln; $(C_{19}H_{22}N_2O)_2C_2H_2O_4$, derbe Nadeln.

Die Krystalle A (s. o.) bestehen wesentlich aus Hydrocinchonin (welches im käuflichen Cinchoninsulfat stets enthalten ist) und aus Apocinchonin, welches bei diesem Process stets entsteht und nicht in Isocinchonin übergeht. Als Verfasser Cinchoninbisulfat nach Jungfleisch und Léger (*diese Berichte* XXI, Ref. 89 u. s. w.) mit wässriger Schwefelsäure kochte, konnte er weder die beiden Oxycinchonine noch Cinchonibin, sondern nur Apocinchonin und Cinchonigin erhalten; er hält das Cinchonitin und Cinchonilin für Hydrocinchonin und Apocinchonin; Cinchonigin ist identisch mit Isocinchonin. — Bei Wiederholung der Versuche von Caventou und Girard (Erhitzen von Cinchonin(sulfat) mit Oxalsäure und Schwefelsäure; *diese Berichte* XXI, Ref. 90), erhielt er Hydrocinchonin, Isocinchonin und eine Base, welche anscheinend mit den beim Erhitzen von oxalsaurem Cinchonicin mit Schwefelsäure erhältlichen identisch ist. Gabriel.

Ueber die trockene Zersetzung von Diazoamidoverbindungen, von **Fr. Heusler** (*Lieb. Ann.* **260**, 227—250). Nachdem Verfasser bei einer früheren Arbeit (*diese Berichte* XXI, Ref. 96) die Beobachtung gemacht hatte, dass Anisol-o-Diazopiperidid im Vacuum theilweise unzersetzt destillirt, ist es ihm nunmehr gelungen, die Zersetzung sowohl der sogen. gemischten Diazoamidoverbindungen wie der explosiblen aromatischen Diazoamidokörper auch im Grossen völlig gefahrlos auszuführen. Uebergiesst man nämlich Diazoamidobenzol oder seine Homologen mit 8—10 Th. flüssigen Paraffins, so tritt beim Erwärmen Lösung und bei weiterem Erhitzen gleichmässige Stickstoffentwickelung ein. Die entwickelte Stickstoffmenge beträgt beim Diazoamidobenzol, Benzoldiazobenzylanilid und Benzoldiazopiperidid $^2/_3$ des Gesammtstickstoffs. Ueber die übrigen Producte der Reaction, deren Verlauf man im Sinne der Gleichungen

$$C_6H_5N:N.NR_2 = N_2 + C_6H_5NR_2 \quad (I),$$

$$2\,C_6H_5.N:N.NR_2 = N_2 + (C_6H_5)_2 + R_2N.NR_2 \quad (II)$$

verwerthen könnte, ergaben die Versuche Folgendes:

1. Diazoamidobenzol zerfällt theilweise nach Gleichung I, doch ist keine der beiden entstehenden Basen $C_{12}H_{11}N$ Diphenylamin, sondern sie sind *p*-Amidodiphenyl vom Schmp. 53° (Acetylproduct Schmp. 171°) und *o*-Amidodiphenyl vom Schmp. 49° (Acetylproduct Schmp. 119°). Ferner tritt gemäss Gleichung II Diphenyl auf, dagegen liess sich ein Hydrazin nicht nachweisen; letzteres scheint überhaupt nicht aufzutreten. Ueberdies scheint (auch bei den anderen Diazoamidokörpern, siehe weiter unten) ein Reductionsprocess stattzufinden, welcher gemäss der Gleichung $C_6H_5.N:N.NR_2 + H_2 = N_2 + C_6H_6 + HNR_2$ zu den Generatoren der Diazoamidoverbindung, im vorliegenden Fall zu Benzol und Anilin, führt.

2. Benzoldiazobenzylanilid, $C_6H_5N:N.N(C_6H_5)C_7H_7$, giebt bei der Zerlegung Benzol, Benzylanilin und Benzylidenanilin, $C_6H_5CH:NC_6H_5$, welch' letzteres an seinen Spaltungsproducten Anilin und Benzaldehyd erkannt wurde.

3. Benzoldiazopiperidid, $C_6H_5.N:N.NC_5H_{10}$, destillirt für sich erhitzt aus einem mit seitlichem Ansatzrohr versehenen Kolben grossentheils unzersetzt; seine Zerlegung geht gefahrlos von Statten, wenn man es in einem Kolben erhitzt, der einen Linnemann'schen Dephlegmatoraufsatz trägt, an welchen sich ein absteigender Kühler anschliesst; die Zersetzungstemperatur liegt bei 225—230°, doch muss zur völligen Zersetzung schliesslich auf 250° erhitzt werden. Die Producte sind Stickstoff, ein dunkeler, dickflüssiger Rückstand und ein Destillat; aus letzterem wurden isolirt Diphenyl (10 pCt. der

theoretischen Menge), Benzol[1]), ferner Piperidin, Anilin und eine zwischen 260—290° siedende Base, C_5H_9N oder $C_{10}H_{18}N_2$, welche Isopiperideïn genannt wird, weil sie die gleiche Zusammensetzung und ähnliche Eigenschaften (z. B. keinen festen Siedepunkt) wie das Dipiperideïn von Lellmann und Schwaderer (*diese Berichte* XXI, 1924, XXII, 1318, 1328) besitzt. Die neue Base ist dickflüssig, klebrig, von narkotischem Geruche, löslich in Wasser, bildet anscheinend sehr hygroskopische Salze und Doppelsalze, liefert mit Schwefelkohlenstoff einen gelben Niederschlag von $(C_{10}H_{18}N_2)_2CS_2$ und enthält den Stickstoff theilweise als Amidogruppe, da sie die Isonitrilreaction giebt und als salzsaures Salz mit Natriumnitrit Stickstoff entwickelt. Die Base ist leicht oxydirbar; sie giebt mit Silbernitrat einen Silberspiegel, reducirt Fehling'sche Lösung und ist empfindlich gegen Quecksilberoxyd etc. Wahrscheinlich ist sie kein einheitlicher Körper.

4. Benzoldiazodimethylamid, $C_6H_5N_2N(CH_3)_2$, ist nach dem Trocknen und Destilliren im Vacuum ein gelbes Oel vom Sdp. 113—114° [12 mm] und vom spec. Gewicht 1.032 bei 18°; da es auch unter gewöhnlichem Druck bei ca. 240° unzersetzt destillirt, so wurde die Zersetzung durch Auftropfen auf Sand, welcher auf 250° erhalten wurde, bewirkt, wobei sich ausser Benzol, Diphenyl und Dimethylamin eine anscheinend flüssige Base erhalten liess.

Gabriel.

Untersuchungen über Azole, Fortsetzung (vergl. *diese Berichte* XXIII, Ref. 736); 12. **Zur Kenntniss der Thiazole**, von Paul Schatzmann (*Lieb. Ann.* 261, 1—21). I. Versuche zur Darstellung hydrürter Thiazole. Versuche vom Thiobarnstoff und Glycolchlorhydrin gemäss der Gleichung:

$$\begin{matrix} CH_2.Cl \\ | \\ CH_2.OH \end{matrix} + \begin{matrix} HS \\ | \\ NH:C.NH_2 \end{matrix} = H_2O + HCl + \begin{matrix} CH_2 — S \\ | \quad | \\ CH_2.N:C.NH_2 \end{matrix}$$

zum Amidothiazolin zu gelangen, führten nicht zum Ziele, sondern ergaben salzsauren Oxyäthylthioharnstoff, $HO.C_2H_4.S.C(NH)NH_2, HCl$, in hygroskopischen Prismen. Auch aus Thioharnstoff und Aethylenbromid entstand kein Thiazolinderivat, sondern das Bromhydrat des Aethylendithioharnstoffs $[.CH_2.S.C(NH)NH_2]_2$ $2HBr$ (Andreasin), woraus Verfasser die freie Base (aus Aether in wasserlöslichen Schüppchen) isolirte. Ebenso wenig liess sich aus Aethylenbromid oder Glycolchlorhydrin und Thiacetamid Methylthia-

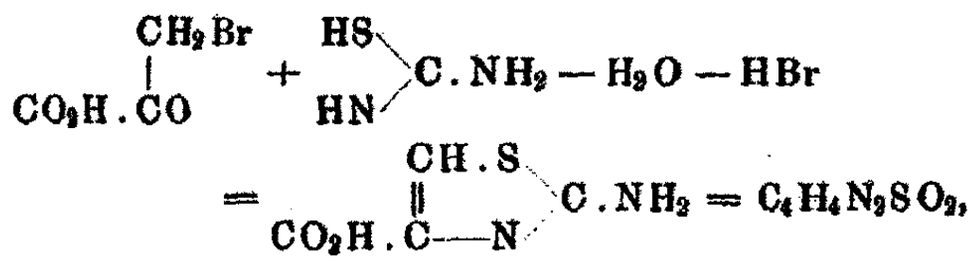
[1]) Die Ausbeute an Benzol betrug 52 pCt. der möglichen Menge. »Man wird sich also der trockenen Zersetzung der Diazopiperidide unter Umständen bedienen können, wenn es sich darum handelt, die Amidogruppe einer aromatischen Gruppe durch Wasserstoff zu ersetzen.«

zolin bereiten, während aus Thiobenzamid nach Gabriel und Heymann (*diese Berichte* XXIII, 158) das erwartete Phenylthiazolin sich bildet. (Ueber die Darstellung von Thiazolin-, Oxazolin-, Selenazolin- u. s. w. derivaten vergl. die Arbeiten von Gabriel und seinen Mitarbeitern in *diesen Berichten* XXII, 1140, 2220, 2984, 2991; XXIII, 87, 157, 964, 1003, 2493). Endlich blieben auch Versuche, Thiazoline durch directe Reduction von Thiazolen in alkoholischer Lösung mittelst Natriums zu erzeugen, erfolglos; es wurde nämlich unter diesen Umständen Dimethylthiazol (aus Chloraceton und Thiacetamid) in Aethylamin und Phenylmercaptan gespalten, und Phenylmethylthiazol (aus Bromacetophenon) überhaupt nicht angegriffen.

II. Ueber Diazothiazolhydrate und Halogenthiazole aus Amidothiazolen. Verfasser hat die von Wohmann (*diese Berichte* XXIII, Ref. 739) am Amidothiazolcarbonsäureester studirte Umwandlung eines Amidothiazolkörpers in ein Diazo- und dann Halogenthiazolderivat nunmehr auf verwandte Substanzen der Thiazolreihe ausgedehnt. Amidothiazol geht in concentrirter, mit Salzsäure schwach angesäuerter, stark gekühlter Lösung durch Natriumnitrit in orangegelbe Flocken über, welche anscheinend Diazothiazolhydrat oder Nitrosoimidothiazolin $C_3H_2\begin{matrix}S\\NH\end{matrix}C:N.NO$ darstellen. Kocht man nämlich die Flüssigkeit, ohne die Flocken erst abzufiltriren, mit concentrirter Chlor- resp. Bromwasserstoffsäure, so erhält man μ-Chlor- resp. μ-Bromthiazol $C_3H_2NSCl[Br]$, welche thiazolartig riechende Oele bilden, mit Dampf flüchtig sind, bei 144.5° resp. 171° sieden, geringe Neigung zur Salzbildung zeigen und in Eisessig durch Zinkstaub zu Thiazol reducirt werden. — Aus Phenylamidothiazol, $C_6H_5.\overset{\|}{C}.N:\overset{|}{C}.NH_2$ (CH—S), gewinnt man auf analogem Wege (nicht ganz rein) die Diazo- bezw. Nitrosoverbindung $C_9H_7N_3SO$ als hellgelbe Fällung, welche beim Kochen mit Salzsäure jedoch nicht Phenylchlorthiazol, sondern Benzoësäure ergab. Ebenso wenig liess sich die erwartete Chlorbase aus Phosphorpentachlorid und Phenyloxythiazol bereiten, sondern es entstanden anders constituirte, chlorhaltige Körper.

Carbaminthioacetophenon, $C_6H_5.CO.CH_2.S.CO.NH_2$, (vergl. *diese Berichte* XXII, Ref. 18) geht beim Kochen mit 6—7 Th. Wasser und 1 Th. rauchender Salpetersäure in eine um NH_3 ärmere Verbindung $C_9H_6SO_2$ über, welche gelbe, bei 75° schmelzende Schuppen darstellt, sich in Schwefelsäure mit carminrother Farbe löst und anscheinend die Constitution $C_6H_5.\underline{C:CH.S.CO.O}$ besitzt.

13. **Ueber Thiazolderivate aus Brombrenztraubensäuren und Bromacetessigester,** von M. Stende (*Lieb. Ann.* 261, 22—47). I. Thiazolderivate aus bromirten Brenztraubensäuren. Constitution der Sulfuvinursäure. Bei der Condensation von 2 Mol. Thioharnstoff mit 1 Mol. Bibrombrenztraubensäure $CHBr_2 . CO . CO_2H$ haben Nencki und Sieber (*diese Berichte* XV, 357 f.) Sulfuvinursäure, $C_4H_4N_2SO_2$, erhalten. Die der Säure zugeschriebene Constitution $CH . CO . CO . S . C(NH)NH_2$ ist wenig wahrscheinlich und nicht minder die zur Erklärung ihrer Entstehung gemachten Annahmen; richtig ist wohl soviel, dass das eine Molekül Thioharnstoff lediglich zur Reduction der Dibrombrenztraubensäure in die Monobromsäure benutzt wird, dann aber werden Thioharnstoff und Brombrenztraubensäure nach der allgemeinen Synthese der Amidothiazole reagiren:



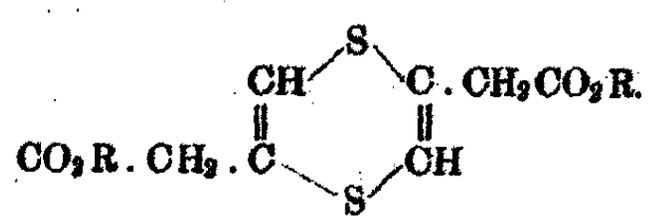
Sulfuvinursäure wird also μ-Amidothiazol-α-carbonsäure sein. Dies ist in der That der Fall, denn einerseits liess sie sich direct aus Brombrenztraubensäure darstellen und andererseits konnte ihr Aethylester $C_4H_3N_2SO_2 . C_2H_5$ (aus heissem Wasser ein gelbliches, krystallinisches Pulver vom Schmp. 173°) durch Condensation von Thioharnstoff mit Brombrenztraubensäureester, $BrCH_2 . CO . CO_2 . C_2H_5$ erhalten werden; letzterer, eine röthliche, zersetzliche Flüssigkeit, war aus Brom und einer Lösung des Brenztraubensäureesters vom Sdp. 145—146° bei 710 mm (nicht 130°; Böttinger, *diese Berichte* XIV, 317) in Schwefelkohlenstoff bereitet worden.

II. Thiazolderivate aus Bromacetessigester. Constitution des Bromacetessigesters. Den Gedankengang dieses Theiles der Untersuchung hat bereits Hantzsch in *diesen Berichten* XXIII, 2339 f., mitgetheilt. Hier sei nur wiederholt, dass durch vorliegende Arbeit für den gewöhnlichen Bromacetessigester (d. h. das directe Bromirungsproduct des Acetessigesters) die Formel $CH_2Br . CO . CH_2 . CO_2C_2H_5$ (nicht $CH_3 . CO . CHBr . CO_2C_2H_5$) erwiesen ist, weil er sich mit Thioharnstoff und Thiacetamid nicht zu denselben Thiazolderivaten condensirt wie der chlorirte Ester $CH_3 . CO . CHCl . CO_2C_2H_5$, sondern isomere Körper liefert.

a) Bromacetessigester und Thioharnstoff condensiren sich (zweckmässig in Alkohollösung) zu μ-Amidothiazylessigester $CO_2R . CH_2 . \overset{CH-S}{\overset{\|}{C}-N:C} . NH_2$, welcher aus Alkohol in Krystallen vom

Schmp. 94° anschiesst; die freie Säure $C_5H_6O_2N_2S$ krystallisirt meist wasserfrei, zuweilen $+ 2 H_2O$, schmilzt nicht ganz scharf bei 130° und zerfällt dabei in Kohlensäure und μ-Amidothiazol.

b) Bromacetessigester und Thiacetamid geben, wenn man sie in alkoholischer Lösung (A) zusammenbringt, dann das Ganze kühlt und mit einem Glasstabe reibt, ein hygroskopisches Krystallpulver, in welchem anscheinend das Bromhydrat des Thiacetamidacetessigesters, $CH_3 . C(NH) . S . CH_2 . CO . CH_2 . CO_2 C_2H_5$, HBr, vorliegt. Aus diesem Salz konnte der freie Ester $C_8H_{13}O_3NS$ in stumpfen Rhomboëdern vom Schmelzpunkt 94° (aus Aether) nicht ganz rein gewonnen werden; der so isolirte Ester liess sich aber auf keine Weise durch Wasserabspaltung zum Methylthiazylessigester $CO_2R . CH_2 . \overset{CH-S}{\overset{\|}{C}} . N : \overset{|}{C} . CH_3 = C_8H_{11}O_2NS$ weiter condensiren. Die Bildung des letzteren trat aber freiwillig ein, wenn man die ursprüngliche Lösung (A) nicht rieb, sondern ruhig stehen liess[1]). Der auf diesem Wege gewonnene, aus dem Bromhydrat abgeschiedene Methylthiazylessigester siedet bei 238—240°, giebt ein Platinsalz vom Schmp. 89° und lässt sich zur freien Säure $C_6H_7O_2NS$ (aus Aether in dicken Nadeln) verseifen, welche bei 121° schmilzt und bei stärkerem Erhitzen in Kohlensäure und α,μ-Dimethylthiazol (*diese Berichte* XXII, Ref. 257) zerfällt. — Erwärmt man die wässrige Lösung des oben erwähnten bromwasserstoffsauren Thiacetamidoacetessigesters, so scheidet sich unter Bildung von Bromammonium γ-Thiacetsäureacetessigester, $CH_3 . CO . S . CH_2 . CO . CH_2 . CO_2 C_2H_5$, als Oel ab, welches bei 155° und 15 mm Druck unzersetzt siedet. Letzterer Ester liefert, wenn man ihn tropfenweise mit dem gleichen Volumen Vitriolöl versetzt, dann reibt oder einige Tropfen Wasser zugiebt, Krystalle, welche nach dem Abpressen und Umkrystallisiren aus Alkohol feine Nadeln vom Schmp. 168° darstellen und die Formel $[C_6H_8O_2S]_2$ ($= 2C_8H_{12}O_4S - 2CH_3.CO_2H$) besitzen; dieselbe Substanz entsteht, aber in noch schlechterer Ausbeute, bei Einwirkung von Bromacetessigester auf Alkalihydrosulfid; sie besitzt vielleicht die Constitution:



Gabriel.

[1]) Unter diesen Umständen scheidet sich bisweilen gar kein Thiacetamidoacetessigesterbromhydrat aus; sollte es sich dennoch abscheiden, so löst es sich allmählich wieder auf und geht fast völlig in das Thiazolderivat über.

Ueber Alkylverbindungen des Cadmiums und des Magnesiums, von Philipp Löhr (*Lieb. Ann.* **261**, 48—87). (Aeltere Litteratur über vorliegendes Thema s. Schüler 1853, Sonnenschein 1856, Wanklyn 1856, Hallwachs und Schafarik 1858, Cahours 1859.) Die Untersuchung lehrt, dass sowohl Cadmium wie Magnesium sich mit den Alkyljodiden (Methyl-, Aethyl-, Propyljodid) umsetzt und zwar um so leichter, je grösser das Alkoholradical ist. Nur das Methyljodid ist gegen Magnesium äusserst indifferent, doch kann man hier die Umsetzung durch Zusatz von Essigester einleiten, der in gleicher Weise wirkt, ob man reines oder mit Natrium legirtes Magnesium anwendet. — Die Reactionsproducte sind aber von den mit Zink erhältlichen wesentlich verschieden, da hauptsächlich Metalljodid neben Kohlenwasserstoffen entsteht: aus Jodmethyl bildet sich dabei wesentlich Dimethyl und kein Olefin, während aus Jodäthyl und -propyl geringe Mengen höherer Kohlenwasserstoffe und hauptsächlich Aethan und Propan neben den entsprechenden wasserstoffärmeren Kohlenwasserstoffen hervorgehen. Daneben entstehen auch die Metallalkyle, aber in so geringer Menge, dass sie sich meist nicht isoliren liessen: diese Metallalkyle scheinen unmittelbar aus dem Metall und Alkyljodid hervorzugehen und nicht, wie beim Zink, aus zunächst entstandenem Metallalkyljodid: denn dieses zerfällt beim Erhitzen nicht wie die Zinkverbindung in Jodid und Alkylverbindung.

I. Cadmium. Aus Cadmium wurde nur das flüssige Cadmiumdimethyl in einiger Menge erhalten und zwar durch 20—25 stündige Digestion mit Jodmethyl bei 110°; die Metallverbindung liess sich nur annähernd reinigen durch Abdestilliren im Kohlensäurestrome; sie gleicht im Verhalten mehr dem Zink- als dem Quecksilberdimethyl, siedet aber höher als beide, nämlich bei 104.5° unter 738 mm Druck. Die Substanz ist wasserhell, stark lichtbrechend und riecht knoblauchartig, dumpf und betäubend; ihr Dampf greift die Respirationsorgane heftig an, ist bei gewöhnlicher Temperatur nicht selbstentzündlich, wohl aber, wenn er etwas erwärmt wird. Der Körper oxydirt sich an der Luft zu weissem Cadmiummethylat $Cd(OCH_3)_2$, reagirt mit Wasser heftig unter Bildung von Methan, verbrennt, wenn man es an einer Flamme entzündet, mit leuchtender russender Flamme unter Ausstossung grüner Dämpfe event. braunrother Wolken und erstarrt in Eis-Kochsalzmischung zu einer weissen Krystallmasse[1]).

Aus Cadmium und Jodäthyl entsteht bei 90° neben Gasen (s. oben) eine weisse, an der Luft fast augenblicklich sich unter Er-

[1]) Auch andere Organometalle werden fest: so erstarrte in flüssiger Kohlensäure Zinkmethyl fast augenblicklich krystallinisch, Zinkäthyl und Quecksilberdimethyl schon nach kurzer Zeit, während Quecksilberäthyl nur allmählich in eine dicke, zähflüssige Masse überging.

wärmung gelb färbende, angenehm süsslich riechende Substanz, welche sich mit Wasser stark erwärmt und dabei ein mit leuchtender Flamme brennbares Gas liefert und der Analyse zufolge als Gemisch von Jodcadmium mit Cadmiumäthyljodid erscheint; letzteres zerfällt bei 194° in Cadmiumjodid, Cadmium, viel Aethan und wasserstoffärmere Kohlenwasserstoffe. — Cadmium und Propyljodid geben durch 100stündiges Erwärmen auf 70° eine weisse Masse; sie erglüht an der Luft unter Ausstossung von Dämpfen, welche Cadmiumoxyd abscheiden, und stellt der Analyse zufolge ein Gemisch von Cadmiumjodid und Cadmiumpropyljodid dar. — Versuche, die Cadmiumalkyle aus den entsprechenden Quecksilberverbindungen durch das Metall oder aus den Zinkalkylen durch Cadmiumjodid zu gewinnen, hatten keinen nennenswerthen Erfolg; dagegen setzt sich

II. Magnesium (als Feilpulver) mit der Methyl- und Aethylverbindung sowohl des Quecksilbers wie des Zinks um unter Abscheidung dieser Metalle und Bildung derselben Alkylverbindungen, welche auch aus den Jodiden, aber gemischt oder verbunden mit Jodmagnesium, erhältlich sind. Diese organischen Magnesiumverbindungen sind feste, nicht flüchtige Stoffe. Das aus Quecksilberdimethyl und Magnesium durch 36stündiges Erhitzen auf 130° erhältliche Magnesiumdimethyl ist eine graugelbe (von ausgeschiedenem Quecksilber durchsetzte), voluminöse Masse, welche, gleich dem Magnesium, nicht blos in Luft und Sauerstoff, sondern auch in Kohlensäure brennt. Das gleiche Verhalten und Aussehen zeigt das Magnesiumdiäthyl. Die Magnesiumalkyle zerfallen gegen 300° in Metall und Gas. — Aus Magnesium und Propyljodid wurde bei 75 bis 80° ein weisses, sehr bald sich gelb färbendes Gemisch von Jodmagnesium und Magnesiumpropyljodid erhalten, welches dem mittelst Jodäthyls gewinnbaren darin sehr ähnlich war, dass es an der Luft unter Dampfentwickelung leicht verglomm, sich mit Wasser unter Bildung weisser, widrig riechender Nebel stark erhitzte und diese Fähigkeit, sich mit Wasser stark zu erwärmen, selbst nach andauerndem Erhitzen beibehielt. Gabriel.

Zur Kenntniss der Alkaloïde der Belladonna, von O. Hesse (*Lieb. Ann.* **261**, 87—107). Um das vom Verfasser aufgefundene neue Alkaloïd, Atropamin $C_{17}H_{21}NO_2$, zu gewinnen, löst man die in der Mutterlauge des Atropins enthaltenen Alkaloïde in Essigsäure und mischt alsdann Kochsalz bis zur entstehenden milchigen Trübung zu, wonach salzsaures Atropamin auskrystallisirt. Die Base wird aus dem umkrystallisirten Salze nach Zusatz von Ammoniak mit Aether ausgezogen und verbleibt nach dem Verdunsten desselben im Exsiccator als farbloser Firniss, welcher bei 60° eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit darstellt. Die Base löst sich leicht in Alkohol, Aether

etc., wenig in Wasser und Petroläther; in alkoholischer Lösung schmeckt sie bitter und röthet Lakmus, färbt sich mit Vitriolöl beim Erwärmen gelblich und liefert folgende Salze: $C_{17}H_{21}NO_2 . HCl$ (Blättchen vom Schmp. 236°), $(C_{17}H_{21}NO_2)_2H_2PtCl_6$ (röthlichgelbe Nadeln), $C_{17}H_{21}NO_2 . HAuCl_4$ (Blättchen vom Schmp. 112°), $C_{17}H_{21}NO_2 . HBr$ (Blättchen vom Schmp. 230°) etc. — Die Base wirkt im Gegensatz zu den drei Belladonnaalkaloïden Atropin, Hyoscyamin und Hyoscin nicht mydriatisch. Atropamin verwandelt sich in Belladonnin $C_{17}H_{21}NO_2$ (Merting, *diese Berichte* XIII, 165), wenn man das salzsaure Salz mit etwas Salzsäure befeuchtet am Sonnenlichte stehen lässt, ferner beim Verdunsten einer Sulfatlösung, sowie beim Auflösen des Alkaloïds in kalter, concentrirter Schwefelsäure, beim Kochen mit Barytwasser, Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure; die Salze des Belladonnins sind amorph, das Platinsalz ist $(C_{17}H_{21}NO_2)_2H_2PtCl_6 + 3H_2O$, das Goldsalz anscheinend ein Gemisch von $C_{17}H_{21}NO_2 . HAuCl_4$ mit einem basischen Salz. — Die Zersetzung des Atropamins (und Belladonnins) beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure erfolgt hauptsächlich gemäss der Gleichung

$$\text{(I)}\quad C_{17}H_{21}NO_2 + H_2O = \underset{\text{Pseudatropin}}{C_8H_{15}NO} + \underset{\text{Atropasäure}}{C_9H_8O_2},$$

während bei Anwendung von Barythydrat oder einer schwächeren Salzsäure die Zersetzung offenbar in folgendem Sinne verläuft:

$$\text{(II)}\quad C_{17}H_{21}NO_2 + 2H_2O = C_8H_{15}NO + C_9H_{10}O_3$$

$$\text{(III)}\quad C_{17}H_{21}NO_2 + H_2O = C_8H_{15}NO + C_9H_8O_2.$$

Die nach II und III entstehenden Säuren sind amorph und daher nicht identisch mit Tropa- resp. Atropasäure; nebenher scheint aber auch die Zersetzung I stattzufinden, da spärliche Krystallbildungen auf Atropasäure hindeuten. Das Atropamin ist kein ständiger Bestandtheil der Belladonna und scheint nur in den Wurzeln vorzukommen.

Gabriel.

Elektrolytische Synthese zweibasischer Säuren, von Alex. Crum Brown und James Walker (*Lieb. Ann.* 261, 107—128). Wie Kolbe (1849) gezeigt hat, wird bei der Elektrolyse des Kaliumacetates in concentrirter Lösung an der Anode wesentlich Kohlensäure und Aethan, an der Kathode Kaliumhydroxyd und Wasserstoff erhalten, während in verdünnter Lösung unter sonst gleichen Umständen an der Anode statt der vorher genannten Körper Sauerstoff und Essigsäure auftreten. Der Unterschied zwischen beiden Fällen ist nach den jetzigen Anschauungen über das Wesen der Elektrolyse dem Einflusse secundärer Reactionen zuzuschreiben: Durch den primären Vorgang wird das Ion K nach der Kathode, das Ion CH_3COO nach der Anode geführt; nach vollzogener Entladung liefert K mit dem Lösungs-

wasser H und KOH, während das Anion in verdünnter Lösung nach der Gleichung:

$$CH_3 . COO + HOH = CH_3 . COOH + OH,$$

$$\text{resp. } 2CH_3 . COO + H_2O = 2CH_3 . COOH + O,$$

dagegen in concentrirter Lösung auf ein zweites Acetonmolekül:

$$2CH_3 . COO = CH_3 . CH_3 + CO_2 \quad (I)$$

$$\text{oder } 2CH_3 . COO = CH_3 . COOCH_3 + CO_2 \quad (II)$$

reagirt. Bei höheren Fettsäuren tritt nach H. Jahn (1880) zu den beiden letzteren Umsetzungsweisen noch eine dritte:

$$2C_2H_5 . COO = C_2H_4 + CO_2 + C_2H_5 . COOH \quad (III).$$

Verfasser haben nun die Vermuthung, dass Aetherkaliumsalze der Bernsteinsäurereihe $KCO_2 . \overset{II}{X} . COOR$ sich bei der Elektrolyse wie Salze einbasischer Säuren verhalten, also entsprechend der Gleichung I nach dem Schema:

$$2RCO_2 . \overset{II}{X} . COO = RCO_2 . \overset{II}{X} . \overset{II}{X} . COR + 2CO_2$$

zu den Estern höherer homologer Säuren führen würde, geprüft und bestätigt gefunden. Die Elektrolyse wurde in einem Platintiegel (4.8 cm hoch, 4.3 cm weit) vorgenommen, der als Kathode diente, unter Anwendung eines schneckenförmig gewundenen Platindrahtes als Anode, dessen geringe Oberfläche (= $^1/_{300}$ derjenigen der Tiegeloberfläche) eine grosse Stromdichte und dadurch einen Reactionsverlauf wesentlich im Sinne der Gleichungen I—III bewirkte. Die elektromotorische Kraft betrug 12 Volt, die Stromintensität 3—5 Ampère, die Concentration 1.5—2 Th. Salz in 1 Th. Wasser. Die Reaction war beendet, wenn der Schaum von der mittleren Flüssigkeitsoberfläche verschwand. Der entstandene Ester wurde nach Verdünnen der Reactionsmasse mit Wasser abgehoben bezw. mit Aether ausgeschüttelt. Auf diese Weise erhielten die Verfasser:

1. aus Aethylkaliummalonat: 60 pCt. der Theorie Bernsteinsäureester; 2. aus dem Estersalz der Bernsteinsäure: 35 pCt. der Theorie an Adipinsäureester, $CO_2C_2H_5 . (CH_2)_4 CO_2C_2H_5$; 3. aus dem Aetherkaliumsalz der Glutarsäure: 28 pCt. der Theorie an Korksäureester, $CO_2C_2H_5 . (CH_2)_6 . CO_2C_2H_5$, vom Sdp. 265 bis 275°; 4. aus dem Estersalz der Adipinsäure: ca. 20 pCt. der Theorie an Sebacinsäureester, $CO_2C_2H_5 . (CH_2)_8 . CO_2 . C_2H_5$, vom Sdp. 305°; 5. aus dem Aetherkaliumsalz der Korksäure den *n*-Dodekandicarbonsäureester $CO_2C_2H_5 . (CH_2)_{12} . CO_2C_2H_5$ (Ausbeute 25 pCt. der Theorie), eine fettglänzende, bei 27° schmelzende Krystallmasse; die aus dem Ester gewonnene freie Säure $(CH_2)_{12}(CO_2H)_2$ krystallisirt aus Wasser in Blättchen vom Schmelzpunkt 123° und löst sich in 4000 Theilen Wasser von 100°; ihre Salze sind theils mikrokrystallinisch (Li, Mg), theils voluminöse Fällungen (Erden, Metalle);

6. aus dem Aetherkaliumsalz der Sebacinsäure den *n*-Dekahexandicarbonsäureester $CO_2C_2H_5.(CH_2)_{16}.CO_2C_2H_5$ (etwa 20 pCt. der Theorie), eine wasserunlösliche Krystallmasse vom Schmelzpunkt 43°; die daraus erhältliche freie Säure $(CH_2)_{16}(CO_2H)_2$ bildet alkohollösliche Platten vom Schmelzpunkt 118°, deren Salze — mit Ausnahme der Alkali- und Lithiumsalze — voluminöse, wasserunlösliche Fällungen darstellen. — Die aus der Leitfähigkeit abgeleiteten Dissociationsconstanten K stimmten bei der synthetischen Bernstein- und Adipinsäure mit den von Ostwald ermittelten Werthen überein, dagegen wurden für synthetische Korksäure bezw. Sebacinsäure K = 0.00296 resp. 0.00276 d. h. höhere Werthe gefunden, als sie Ostwald an anscheinend weniger reinen Präparaten beobachtet hat.

Gabriel.

Ueber Darstellung und Eigenschaften des Benzoylfluorids, von E. Guenez (*Compt. rend.* 111, 681—682). Fluorsilber wird mit Benzoylchlorid im Rohre 5—6 Stunden lang auf 190° erhitzt; dann öffnet man das Rohr, zieht es in der Mitte aus und biegt es um, damit man das entstandene Fluorid vom Chlorsilber abdestilliren kann. Um das Product völlig chlorfrei zu erhalten, wird es nochmals in derselben Weise mit Fluorsilber erhitzt. Das Fluorid ist flüssig, riecht ähnlich dem Benzoylchlorid, aber noch stechender, siedet bei 145°, verbrennt mit russender, blau gesäumter Flamme, zerfällt langsam mit Wasser, schneller mit Alkalilauge und greift sehr schnell Glas an, wobei folgende Reaction stattfindet: $6C_6H_5COF + K_2SiO_3 = SiF_4 + 2KF + 3[(C_6H_5CO)_2O]$.

Gabriel.

Synthese der Citronensäure, von A. Haller und A. Held (*Compt. rend.* 111, 682—685). Verfasser haben die von ihnen ausgeführte Synthese der Citronensäure (*diese Berichte* XXII, Ref. 255) genauer studirt. Zur Darstellung des Acetondicarbonsäureesters $CO(CH_2.CO_2C_2H_5)_2$ (vergl. *diese Berichte* XXIV, Ref. 18) werden 10 g γ-Cyanacetessigester, gelöst im gleichen Volumen Alkohol und unter Kühlung mit Kochsalz und Eis tropfenweise mit 20 g salzsäuregesättigtem Alkohol versetzt. Dann tröpfelt man 5 ccm Wasser ein, giesst das Ganze in das gleiche Volumen Alkohol von 90° und erwärmt einige Minuten lang auf dem Wasserbade; erst nun darf die Salmiakabscheidung eintreten. Darnach giesst man das Gemisch in 2—3 Volumen Wasser und schüttelt die Lösung wiederholt mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird nach dem Waschen mit Wasser soweit eingeengt, dass sie den Acetondicarbonsäureester in 2—3 Th. Aether enthält, dann mit Eis und Salz gekühlt und mit 5—6 g fein gepulvertem Cyankalium und mit der dem letzteren äquivalenten Menge concentrirter Salzsäure tropfenweise versetzt. Nach 24 stündigem Stehen wird die Lösung filtrirt und der Aether verdunstet, wobei das betr.

Cyanhydrin hinterbleibt. Dieses kocht man 2—3 Stunden lang mit concentrirter Salzsäure, dampft die Lösung ein und kocht den Rückstand mit überschüssigem Kali. Aus der Lösung wird nach der Neutralisation die Citronensäure mit Bleiacetat gefällt, aus dem Bleisalz durch Schwefelwasserstoff in Freiheit gesetzt und durch das Kalksalz gereinigt. Die Ausbeute betrug ca. 6.2 g Säure aus 50 g Cyanacetessigester.

Gabriel.

Ueber β-Pyrazoldicarbonsäuren, von Maquenne (*Compt. rend.* 111, 740—743). Verfasser hat im Anschluss an frühere Versuche (*diese Berichte* XXIII, Ref. 658) gefunden, dass nicht blos gewöhnlicher Aldehyd sondern auch andere Aldehyde bei Gegenwart von Ammoniak auf Weinsäuresalpetersäureester unter Bildung von β-Pyrazoldicarbonsäuren nach folgender Gleichung einwirken:

$$(CHNO_3)_2(COOH)_2 + 2NH_3 + RCOH$$
$$= 3H_2O + 2HNO_2 + \begin{matrix} CO_2H.C - N \\ \vdots \\ CO_2H.C - NH \end{matrix} \Big\rangle CR.$$

Alle diese Säuren lösen sich schwer selbst in heissem Wasser, fast gar nicht in Alkohol und bilden neutrale, krystallisirte Salze mit nur 1 Aeq. Metall. Die Methyl-, Aethyl- und i-Propylglyoxalindicarbonsäuren krystallisiren in Prismen mit 1 Mol. H_2O, die anderen sind wasserfreie Krystallpulver; sie zerfallen bei 300° in Kohlensäure und β-Pyrazole. Die auf diesem Wege erhaltenen Basen stimmen mit den bereits auf anderem Wege bereiteten Alkylglyoxalinen im Schmelzpunkte überein, nur das Hexylglyoxalin schmilzt bei 45—46° (nicht bei 84°, wie Radziszewski, *diese Berichte* XVI, 748, angiebt). 2-Phenyl-β-pyrazol, $C_9H_8N_2$, krystallisirt aus Benzol in Blättchen, löst sich sehr leicht in Alkohol, schmilzt bei 148°, siedet gegen 340° und bildet ein wasserfreies Oxalat, $(C_9H_8N_2)_2C_2H_2O_4$, und Chloroplatinat. — Aus Furfurol, Ammoniak und Weinsäuresalpetersäureester gewinnt man kein Pyrazolderivat, sondern eine Verbindung $C_{14}H_{12}C_2O_8$, d. h. anscheinend Difurfuramidodioxyweinsäure $\begin{matrix} CO_2H.C(OH).N:CH.C_4H_3O \\ CO_2H.C(OH).N:CH.C_4H_3O \end{matrix}$, welche bei der Destillation kein Glyoxalin liefert und sich wie eine zweibasische Säure verhält; ihr Ammoniumsalz $C_{14}H_{10}N_2O_8(NH_4)_2 + 2aq$ krystallisirt leicht.

Gabriel.

Ueber eine Phenolsäure aus Campher, von P. Cazeneuve (*Compt. rend.* 111, 743—745). Man erhält eine mit dem Amethylcamphophenolsulfon $C_9H_{12}(SO_2)(OH)_2O$ (*diese Ber.* XXIII, Ref. 433) isomere Säure, welche Amethylcamphophenolsulfosäure, $C_9H_{12}(SO_2OH)(OH)O$, genannt wird, wenn man Monochlorcampher mit 6 Th. Vitriolöl 30 Stunden lang auf 50° erwärmt, dann in

Wasser giesst, filtrirt, mit Baryumcarbonat heiss absättigt und bis zur Krystallisation eindampft. Die Krystalle enthalten das oben genannte Sulfon und das Barytsalz der neuen Säure und werden mit 70° Alkohol ausgekocht, welcher das Sulfon zurückläßt. Das Barytsalz $C_9H_{12}(SO_3ba)(OH)O$ bildet perlmutterglänzende Blättchen und giebt ebenso wie die freie Säure, welche einen bitter und adstringirend schmeckenden Syrup darstellt, mit Eisenchlorid eine Blaufärbung. Aus dem Barytsalz entsteht 1. durch Barytwasser eine Fällung von $C_9H_{12}(SO_3ba)(Oba)O$ und 2. durch kochendes Essigsäureanhydrid ein krystallisirbares Acetylproduct $C_9H_{12}(SO_3ba)(OC_2H_3O)O$.

Gabriel.

Ueber active Amylderivate, von Philippe A. Guye (*Compt. rend.* 111, 745—747). Denkt man sich in dem rechtsdrehenden Amylchlorid $(CH_3)(C_2H_5)CH(CH_2Cl)$ die an dem asymmetrischen Kohlenstoff haftende grösste Gruppe (CH_2Cl) durch andere, noch grössere Complexe ersetzt, so werden nach den vom Verfasser früher (*diese Berichte* XXII, Ref. 383) aufgestellten Regeln Körper entstehen müssen, welche nach derselben Richtung drehen, wie das angewandte Chlorid. Diese Voraussicht hat sich an 40 untersuchten Körpern bestätigt.

Gabriel.

Ueber die Verseifung organischer Halogenverbindungen, von C. Chabrié (*Compt. rend.* 111, 747—748). Verfasser hat aus Aethylenbromid und Fluorsilber bei 200° Aethylenfluorid als ein Gas von der Dichte 2.4 erhalten und dieses durch Kalkwasser in Glycol verwandelt. Er hofft, andere polyatomige Alkohole in ähnlicher Weise zu bereiten. Dasselbe Ziel gedenkt er durch Einwirkung von Borsäure auf Alkylenbromide zu erreichen, da er beobachtet hat, dass Aethylenbromid und Allyltribromid mit Borsäureanhydrid bei 250° Borbromid geben: daneben sollten sich zunächst die Anhydride von mehratomigen Alkoholen bilden.

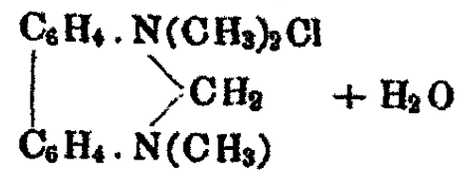
Gabriel.

Ueber Allylfluorid, von H. Meslans (*Compt. rend.* 111, 882—883). In einem auf 35° abgekühlten kupfernen Kolben, welcher mit einer auf 2—3° gekühlten Bleischlange verbunden ist, lässt man auf Fluorsilber Allyljodid tröpfeln; es entweicht Allylfluorid als farbloses, lauchartig riechendes Gas, welches mit russender Flamme brennt und bei 1° unter 760 mm Druck sich verflüssigt. Von Wasser bei 15° werden $2^1/_2$, von Alkohol bei 16° 60 und von Aether nahezu 100 Volumina verschluckt. Die Dichte bei 16° beträgt 2.11 (berechnet 2.10). Durch den Funkenstrom zerfällt das Gas unter Abscheidung von Kohle, Bildung von Acetylen und Raumvermehrung, während die Glaswandungen angeätzt werden. Beim Erhitzen im Glasgefässe erhält man Kohle, etwas Fluorsilicium und viel Grubengas. Mit Natrium erhitzt liefert es Kohle und wesentlich Grubengas. Mit krystallisirtem

Silicium geglüht giebt es dieselben Producte wie beim Glühen im Glasgefässe, nur etwas mehr Fluorsilicium. Phosphor ist anscheinend ohne Wirkung, ebenso Kali; alkoholisches Kali, ferner Kalk- und Barytwasser wirken nur langsam ein. Von salzsaurer Kupferchlorürlösung wird das Gas reichlich aufgenommen, wobei ein gelblichweisser Niederschlag fällt und eine leichtflüchtige Oelschicht (anscheinend Allylchlorid) an die Oberfläche steigt.

Gabriel.

Ueber einige Dimethylanilinderivate, von Charles Lauth (*Compt. rend.* 111, 886—888). 20 Th. Dimethylanilin in 120 Th. Essigsäure von 8° und 160 Th. Wasser werden mit 20—30 Th. Bleisuperoxyd allmählich versetzt, wobei die Temperatur nicht über 30 bis 35° steigen darf. Nach 5—10 Minuten wird das entstandene Tetramethylbenzidin, $C_{16}H_{20}N_2$, mit Wasser ausgekocht und aus Benzol umkrystallisirt. Die Gesammtausbeute, einschliesslich der in der Mutterlauge enthaltenen Menge, beträgt etwa 40 pCt. Eine Lösung der Base (10 g) in 7.5 ccm Salzsäure und 200 ccm Wasser gaben mit 600 ccm einer 45° Eisenchloridlösung, welche mit 540 ccm Wasser verdünnt ist, nach 2—3stündigem Stehen einen grünen, krystallinischen Farbstoff, den man mit Wasser, gewöhnlichem und absolutem Alkohol und schliesslich mit Aether auswäscht. Nach schnellem Trocknen im Vacuum hat der Körper die Formel $C_{16}H_{21}N_2OCl$; er löst sich in Wasser mit grasgrüner Farbe, welche durch Säure in Orange umschlägt; er färbt Seide schön grün, doch verschwindet die Farbe, selbst wenn man sie vor Luft und Licht schützt. Der Farbstoff wird langsam durch kaltes, schnell durch heisses Wasser in eine farblose Substanz (Tetramethylbenzidin) verwandelt, ebenso durch Alkali, wobei gleichzeitig Wasserstoffsuperoxyd entsteht: $C_{16}H_{21}N_2OCl + NaOH = NaCl + C_{16}H_{20}N_2 + H_2O + O$; als Nebenproduct tritt ein wachsartiger Körper auf, welcher anscheinend ein Chlorderivat der Base ist. Dem grünen Salze schreibt Verfasser folgende Constitution zu:



Gabriel.

Ueber die Einwirkung von Phosphorchlorür auf tertiäre aromatische Amine, von A. Michaelis und A. Schenk (*Lieb. Ann.* 260, 1—39). Ebenso wie in aromatische Kohlenwasserstoffe (vergl. *diese Berichte* XX, 1718; XXI, 1494; XIV, 1449) lässt sich der Rest $(PCl_2)^I$ (»Chlorphosphin«) mit Hülfe des Chloraluminiums auch in tertiäre aromatische Amine einführen. Zum Unterschied von den Chlorphosphinen der Kohlenwasserstoffe ist in den Derivaten der genannten Amine der Rest PCl_2 viel weniger fest gebunden, so dass er durch Salzsäuregas als PCl_3 austritt und auch schon durch Wasser

theilweise Abspaltung des Amins eintritt. Sehr gut charakterisirt sind die Säuren $H_2O_2PC_6H_4NR_2$, während die Säuren $(HO)_2POC_6H_4NR_2$ sich schwer darstellen lassen. Sehr beständig sind ferner die Derivate $Y_2P.C_6H_4.NR_2$ (in welcher Formel Y_2 Kohlenwasserstoffreste bedeutet).

I) *Derivate des Dimethylanilins.* Ueber Darstellung und Eigenschaften des Dimethylamidophosphenylchlorids $Cl_2P.C_6H_4.N(CH_3)_2$, der Dimethylamidophosphenyligen Säure $O_2H_2P.C_6H_4.N(CH_3)_2$ und der Dimethylamidophenylphosphinsäure $(OH)_2PO.C_6H_4.N(CH_3)_2$ haben die Verfasser bereits in dieser Zeitschrift (XXI, 1497) berichtet. Aus der vorliegenden ausführlichen Mittheilung sei noch Folgendes nachgetragen.

Beim Erhitzen von 5 g Dimethylamidophosphenyliger Säure mit 10 g Benzaldehyd und 2 ccm concentrirter Salzsäure in einer Kohlensäureatmosphäre auf 130° und dann 170° erhält man eine ölige Base $C_6H_5CH[C_6H_4N(CH_3)_2]_2$, welche mit der Leukomalachitgrünbase entweder isomer oder ein Gemisch zweier Isomeren ist; sie liefert nämlich bei der Behandlung mit Bleisuperoxyd und Chlorzink ein grün färbendes Zinkdoppelsalz, welches etwa doppelt so schwer löslich als dasjenige des gewöhnlichen Malachitgrüns ist.

Durch Einwirkung von Zinkalkylen auf Dimethylamidophosphenylchlorid wurden die folgenden tertiären Phosphine $R_2P.C_6H_4.N(CH_3)_2$ bereitet, welche sich von einem dem *p*-Phenylendiamin [1]) nahestehenden Amidophosphin $H_2P.C_6H_4.NH_2$ ableiten; sie besitzen den Geruch von Phosphinen, verbinden sich leicht mit Schwefel und Schwefelkohlenstoff und oxydiren sich an der Luft oder schneller durch Quecksilberoxyd zu festen Oxyden.

1. *p*-Phenylendimethylamindimethylphosphin, $(CH_3)_2P.C_6H_4.N(CH_3)_2$, siedet bei 265°, erstarrt beim Abkühlen, schmilzt wieder bei +10°, liefert ein Oxyd, $(CH_3)_3PO.C_6H_4.N(CH_3)_2 + H_2O$ (aus Aether in weissen Nadeln vom Schmp. 62°), ein Sulfid, $(CH_3)_4C_6H_4NPS$ (aus Alkohol in Nädelchen vom Schmp. 155°), mit Schwefelkohlenstoff ein rothes Pulver von $(CH_3)_4C_6H_4NP.CS_2$ vom Schmp. 162°, ein Jodmethylat, $(CH_3)_5C_6H_4NPJ$, und ein Jodäthylat vom Schmp. 264 resp. 199° in Nadeln.

2. *p*-Phenylendimethylamindiäthylphosphin, $(C_2H_5)_2P.C_6H_4.N(CH_3)_2$, siedet bei 298°, erstarrt, schmilzt wieder bei 12.5°, giebt ein Oxyd (Schmp. 65°), Sulfid (Schmp. 148°), Schwefelkohlenstoffverbindung (Schmp. 107°; rothe Blättchen), ein Jodmethylat resp. -äthylat vom Schmp. 186 resp. 180°.

---

[1]) Ueber den Nachweis der Darstellung vergl. *diese Berichte* XXI, 1501—1502.

3. *p*-Phenylendimethylamindiphenylphosphin, $(C_6H_5)_2PC_6H_4N(CH_3)_2$ (aus Dimethylamidophosphenylchlorid und Chlorbenzol in Benzollösung durch Zusatz von Natrium entstehend (vergl. *diese Berichte* XXI, 1502), krystallisirt aus Alkohol-Benzol und Alkohol-Aether, schmilzt bei 152°, wird durch Salzsäure bei 230° in Chlormethyl, Benzol, Methylanilin, Diphenylphosphin und Diphenylphosphinsäure gespalten, liefert ein Oxyd (Schmp. 183.5°; verfilzte Krystalle), ein Sulfid (Schmp. 183°; gelbe Nadeln) und ein Jodmethylat als gelbes Oel; aus letzterem wird durch Silberoxyd das stark alkalische Hydroxyd als zerfliessliche Krystallmasse erhalten, welche beim Kochen mit Wasser (zweckmässiger unter Zusatz von Kali oder Silberoxyd) zerfällt wie folgt:

$$OH.CH_3.(C_6H_5)_2PC_6H_4N(CH_3)_2 = C_6H_6 + O.CH_3C_6H_5P.C_6H_4.N(CH_3)_2.$$

Das so entstandene Dimethylamidodiphenylmethylphosphinoxyd krystallisirt aus Chloroform-Ligroïn und schmilzt bei 146°.

Ueber Hexamethylamidotriphenylphosphin, $[C_6H_4N(CH_3)_2]_3P$ (Haniman, *diese Berichte* IX, 845) vergl. *diese Berichte* XXI, 1503.

II. *Derivat des Diäthylanilins:* Das Diäthylamidophosphenylchlorid, $(C_2H_5)_2N.C_6H_4.PCl_2$, ist ein dickes, etwas röthliches Oel.

III. *Derivate des Methylbenzylanilins* (Sdp. 305—306°): $C_7H_7(CH_3)N.C_6H_4.PCl_2$ ist ein hellröthliches Oel, die Säure $C_7H_7(CH_3)N.C_6H_4PO_2H_2$ krystallisirt aus alkoholhaltigem Wasser in Nädelchen vom Schmp. 96° und liefert das Salz $C_7H_7(CH_3)NC_6H_4.PO_2HNa + 2H_2O$ in Blättchen oder Nadeln vom Schmp. 233°.

IV. *Derivat des Aethylbenzylanilins* (Sdp. 308°): $(C_2H_5)C_7H_7.NC_6H_4.PCl_2$ ist ein Oel.

V. *Derivate des Methyldiphenylamins:* Das Chlorid $CH_3(C_6H_5)N.C_6H_4.PCl_2$ ist ein Oel, zerfällt gegen 300° und liefert die Säure $CH_3(C_6H_5)NC_6H_4.PO_2H_2$, welche aus Alkohol in Blättchen vom Schmp. 150.5° anschiesst und ein Natriumsalz (+ 2 aq.) vom Schmelzpunkt 265° bildet. Gabriel.

Physiologische Chemie.

Ueber Schimmelpilze des Kupfers und der Bronze, von Raphael Dubois (*Compt. rend.* 111, 655—656). Verfasser beobachtete, dass in concentrirten, mit Ammoniak neutralisirten Kupfersulfatlösungen weissliche Flocken von Mycelium sich bildeten und weiter entwickelten. Wird diese Flüssigkeit auf eine gereinigte Bronze-

münze gegossen, und letztere in einer feuchten Atmosphäre aufbewahrt, so zeigen sich nach völligem Verdunsten der Lösung gerade die Stellen der Münze, an welchen die Myceliumflocken lagen, mit malachitgrünen, schönster Patina ähnlichen Flecken bedeckt. Diese Flecke bildeten sich nicht, wenn man Münze und Lösung zuvor im Autoclaven sterilisirt hatte. Gabriel.

Bemerkungen über einige, durch Chininsalze verursachte Tonempfindungen, von Berthelot (*Compt. rend.* 111, 715). Verfasser beobachtete, dass das nach Einnahme von Chininacetat eintretende Ohrensausen sich als gleichmässiges Geräusch darstellt, in welchem gleichzeitig die verschiedensten, überhaupt wahrnehmbaren Töne, von den höchsten bis zu den niedrigsten vorhanden sind. Er führt die Erscheinung daher auf eine allgemeine Reizung des Hörnerven, nicht auf einen schwingenden Zustand der Circulation oder auf eine Veränderung im Ohre zurück. Gabriel.

Ueber ein gasförmiges Antiseptioum, seine Wirkung auf die eiterbildende Bacterie im Harn, von C. Chabrié (*Compt. rend.* 111, 738—750). Durch Methylenfluorid (*diese Berichte* XXIII, Ref. 461) wird die genannte Bacterie vernichtet. Gabriel.

Ueber die Aufnahme gasförmigen Stickstoffs von den Leguminosen, von Th. Schlösing (Sohn) und Em. Laurent (*Compt. rend.* 111, 750—752). Hellriegel und Willfahrth haben nachgewiesen, dass Leguminosen unter dem Einfluss gewisser Mikroorganismen, welche die Bildung der Wurzelknöllchen veranlassen, atmosphärischen Stickstoff fixiren; der Nachweis war ein indirecter, Da er sich auf Analysen des Bodens, der Samen und der Pflanze erstreckte. Verfasser erbringen den directen Beweis, indem sie zeigen, dass während des Wachsthums jener Pflanzen Stickstoff verschwindet. (Bemerkung Berthelot's hierzu: pg. 753.) Gabriel.

Einfluss der Essigsäure auf den Gaswechsel bei der Respiration, von Alfred Mallèvre (*Compt. rend.* 111, 826—828). Durch Eingabe von Natriumacetat wurde der respiratorische Coëfficient $CO_2:O$, welcher 1.04—0.77 betrug, herabgesetzt auf 0.86—0.69; dies Ergebniss ist leicht zu verstehen, da bei einer Oxydation des Salzes nach der Gleichung: $C_2H_3NaO_2 + O_4 = CO_2 + H_2O + CO_3HNa$ der theoretische respiratorische Quocient des Natriumacetates = 0.5, also niedriger ist, als der des Versuchsthieres. Im Harn war keine Fettsäure und — bei hungernden Thieren — saure Reaction nachweisbar; die Alkalität des Blutes war um 50° gestiegen; mithin hatte sich das Salz zum grössten Theil oxydirt. Gabriel.

Ueber eine neue Alkalibestimmung im Blute und Vergleich der Alkalinität des Blutes der Wirbelthiere, von René Drousin (*Compt. rend.* 111, 828—830). 1. Zur Bestimmung des Alkalis wird 0.7 ccm Blutserum mit 1 ccm H_2O und 1 Tropfen alkoholischer Phenolphtaleïnlösung erwärmt und nun das Alkali bis auf $^1/_{50}$ mg durch tausendfach verdünnte Schwefelsäure bestimmt. 2. Zur Ausmessung der (von sauren Salzen herrührenden) Acidität wird 0.5 ccm Blutserum mit Natron übersättigt, dann mit Chlorbaryum von kohlen-, phosphor- und harnsauren Salzen befreit, filtrirt und mit einem aliquoten Theile des Filtrates das Alkali bestimmt: die verschwundene Alkalinität giebt den Säuregehalt an. 3. 0.5 g Blutserum dienen zur Bestimmung des Wassergehaltes, damit man die Resultate auf feste Substanz (1 g) beziehen kann. Verfasser untersuchte auf diese Weise die Alkalinität des Blutes verschiedener Wirbelthiere und fand, dass wenn man sie nach steigender Alkalinität zusammenstellt, die Verwandten (z. B. Säugethiere, Vögel u.s.w.) zusammenkommen, und dass mit steigender Alkalinität auch die Lebhaftigkeit des Respirationsvorganges zunimmt.

Gabriel.

Analytische Chemie.

Prüfung von Oelen, Fetten und verwandten Substanzen, von Thomas T. P. Bruce Warren (*Chem. News*, 62, 251). Die Oele und Fette, mit welchen der Verfasser Versuche angestellt hat, kann man in zwei Klassen theilen, deren erste mit Chlorschwefel Verbindungen liefert, welche in Schwefelkohlenstoff unlöslich sind, während die anderen solche Verbindungen nicht eingehen. Wegen des Weiteren muss auf das Original verwiesen werden. Schertel.

Bemerkung über Priestley's Methode der Bestimmung des atmosphärischen Sauerstoffes, von J. Alfred Wanklyn (*Chem. News* 62, 263). Priestley's Verfahren der Sauerstoffbestimmung musste früher zu hohe Resultate geben, weil auch der in der grossen Menge Sperrwasser absorbirte Sauerstoff mit dem Stickoxyde in Wechselwirkung trat. Die Ausführung der Methode mit Hempel's Apparat vermeidet diese Fehlerquelle. Schertel.

Ueber die Nachweisung und Abscheidung kleiner Mengen Wasserstoffhyperoxyd und Uran, von Thomas Fairley (*Chem. News* 62, 227). Verfasser erwähnt, dass durch die Reaction mit

Chromsäure und Aether noch 0.1 mg H_2O_2 in etwa 5 ccm Lösung erkennbar wird, wenn man durch die gefärbte Aetherschicht nach einem Blatte weissen Papiers sieht und die gelbe wässerige Lösung durch Papier verdeckt. Durch die Reaction von Wasserstoffsuperoxyd auf Urannitrat (*diese Berichte* IX, 948) können noch 0.05 bis 0.025 mg Wasserstoffsuperoxyd und 0.5 bis 0.25 mg Uran erkennbar gemacht werden. Bei Abwesenheit störender Substanzen ist durch Wägung des Urantetroxydes eine directe Bestimmung des Wasserstoffsuperoxydes oder kleiner Mengen Urans möglich. Schertel.

Die Bestimmung des Schwefels im Kupfer, von H. Joshua Phillips (*Chem. News* 62, 239). Die Bestimmung des Schwefels durch Fällung mittelst Chlorbaryums aus der salpetersauren Lösung des Kupfers giebt zu niedrige Resultate wegen der Löslichkeit des Baryumsulfates im Ueberschusse des Kupfernitrates. Verfasser empfiehlt daher, aus der Nitratlösung zuerst mit wenig Salzsäure das Silber zu fällen, dieselbe sodann durch wiederholtes Eindampfen mit überschüssiger Salzsäure in Chlorid überzuführen und aus der Lösung desselben die Schwefelsäure niederzuschlagen. Schertel.

Die Trennung von Zinn und Antimon, von H. N. Warren (*Chem. News* 62, 216). Die fein gepulverte Probe wird in einem Nickeltiegel mit dem zehnfachen Gewichte Natriumcarbonat und einem Gewichtstheile Borax innig gemengt und wenige Minuten mit Hilfe des Gebläses auf volle Rothgluth erhitzt. Sobald die Reaction vorüber ist, giesst man auf eine Eisenplatte aus und löst die Schmelze und das an den Tiegelwänden anhaftende mit wenig verdünnter Salzsäure. Die Lösung wird mit Schwefelwasserstoff gefällt, der Niederschlag auf ein Baumwollfilter gebracht, nach dem Auswaschen sammt dem Filter in eine starke Lösung von Natriumhydroxyd eingetragen und kurze Zeit zum Sieden erhitzt. Die gewonnene Lösung wird nach dem Filtriren in zwei Theile getheilt. Zu dem einen wird ein starker Ueberschuss von Oxalsäure zugegeben und solange gekocht, bis das Schwefelzinn gelöst ist und das Antimonsulfid die reine orangerothe Farbe zeigt. Dasselbe wird als Antimonoxyd gewogen. Aus dem anderen Theile der alkalischen Lösung fällt man die Sulfide der beiden Metalle durch verdünnte Salzsäure und verwandelt sie gleichfalls in Oxyde. Die Differenz der Gewichte entspricht dem Zinngehalt der Probe. Schertel.

Ueber Nachweis und Bestimmung sehr kleiner Mengen Aluminium in Gusseisen und Stahl, von Adolphe Carnot (*Compt. rend.* 111, 914–916). Die vom Verfasser vorgeschlagene Bestimmungsmethode gründet sich auf seine Beobachtung (*Compt. rend.* 1881, 1882, 1884), dass Aluminium aus schwach essigsaurer Lösung beim Kochen

als neutrales Phosphat vollständig ausfällt, und dass die Fällung bei Anwesenheit selbst grosser Mengen Eisens eisenfrei ist, wenn man das Eisen mittelst Natriumhyposulfits zuvor in Oxydulsalz verwandelt hat.

Gabriel.

Ueber die Glaser'sche Methode zur Bestimmung von Eisenoxyd-Thonerde, von Th. Meyer (*Chem. Ztg.* 1890, 1730). Es wird auf die Fehlerquelle, welche durch Gegenwart von Magnesia hervorgeruf n wird, aufmerksam gemacht.

Will.

Ueber Rohglycerine und die Analyse derselben, von F. Filsinger (*Chem. Ztg.* 1890, 1729). Kurze Kritik der üblichen Methoden.

Will.

Eine neue specifische Vanillin-Reaction. Thiophen als Reagens für die incrustirende Substanz des Holzes, von A. Ihl (*Chem. Ztg.* 1890, 1707). Vanillin-Thiophen und concentrirte Schwefelsäure giebt auf Alkoholzusatz eine stark grüne Färbung. Die gleiche Reaction zeigt Holz mit denselben Reagentien.

Will.

Gewichtsanalytische Kohlenstoffbestimmung in Eisen und Stahl, von L. Rürup (*Chem. Ztg.* 1890, 1730). Modification der Methode von Jüptner.

Will.

Mittheilungen aus der Laboratoriumspraxis, von W. Thörner (*Chem. Ztg.* 1890, 1655—1658). Der Verfasser beschreibt eine Anzahl Absorptionsapparate, einen Apparat zur Bestimmung des Schwefels in Eisen und Stahl und ein Verfahren zur bakteriologischen Prüfung und zur Entnahme von Wasserproben unter Erörterung einfacher, hierfür als brauchbar erfundener Apparate.

Will.

Einige Verbesserungen der analytischen Methoden für die Schwefelsäure- und Sodafabrikation, von G. Lunge (*Zeitschr. für angewandte Chemie*, 1890, 562—574). Das reiche Beobachtungsmaterial fügt sich nicht in einen kurzen Auszug. Bei dem speciellen Interesse des Gegenstandes muss auf die Originalmittheilung verwiesen werden.

F. Mylius.

Ueber die Anwendbarkeit des Lunge'schen Gasvolumeters zur Tensionsbestimmung, von Herm. Rey (*Zeitschr. für angew. Chemie* 1890, 510—513). Die Tension x kann man aus der Veränderung ableiten, welche ein bestimmtes Volumen des mit den Dämpfen der zu untersuchenden Flüssigkeit beladenen Gases (Luft) durch die Aenderung des Druckes erfährt. Es gilt hier die Gleichung:

$$(P_1 - x)V_1 = (P_2 - x)V_2. \quad \text{Somit } x = \frac{V_1 P_1 - V_2 P_2}{V_1 - V_2}. \quad \text{I. II.}$$

Die Volumina werden an dem Messrohr abgelesen, die Drucke ergeben sich aus den entsprechenden Ablesungen des Reductionsrohres.

Nehmen die eingeschlossenen 100 ccm Luft von 0° und 760 mm bei t° das Volumen a ein, so ist der zugehörige Druck:

$$P = \frac{100 \cdot 760\,(1 + \alpha t)}{a}. \qquad \text{III.}$$

Werden die Ablesungen im »Reductionsrohr« mit R_1 und R_2, diejenigen im Messrohr mit M_1 und M_2 bezeichnet und diese Bezeichnungen nebst dem Werthe für P aus Formel III in Formel II eingesetzt, so erhält man:

$$x = \frac{M_1 R_2 - M_2 R_1}{R_1 R_2 (M_1 - M_2)} \cdot 760 \cdot 100\,(1 + \alpha t). \qquad \text{IV.}$$

Ist so die Tension für irgend eine Temperatur bestimmt, so genügt für Bestimmungen bei anderen Temperaturen nur eine Ablesung. Es sei a die gefundene Tension bei $t_1{}^0$, die entsprechenden Ablesungen R_1 und M_1, bei $t_2{}^0$ R_2 und M_2, so ist die Tension x bei $t_2{}^0$:

$$x = \frac{760 \cdot 100\,(1 + \alpha t_2)}{R_2} - \frac{\left(\frac{760 \cdot 100\,(1 + \alpha t_1)}{R_1} - a\right) M_1\,(1 + \alpha t_2)}{M_2\,(1 + \alpha t_1)}. \qquad \text{V.}$$

Als Beispiel wird die wiederholte Bestimmung der Tension des Wassers und der Alkalilösungen angeführt. Die Genauigkeit der erzielten Werte hängt grossentheils von der Feinheit der Ablesungen ab. Es wird besonders darauf aufmerksam gemacht, dass diese Art der Tensionsbestimmung auf der Messung von Volumina beruht, während bei den meisten anderen Methoden Längen gemessen werden. F. Mylius.

Zur Analyse des Dynamits, von Scheiding (*Zeitschr. f. angewandte Chem.* 1890, 614—615). Besprechung der Fehlerquellen bei der Analyse von Dynamit. Das nach der Schulze-Tiemann'schen Methode gewonnene Stickoxyd wird in einer besonderen durch Zeichnung erläuterten Bürette aufgefangen, deren Construction etwas an das Azotometer von Schiff erinnert. F. Mylius.

Quantitative Bestimmung des Fluors, von Heinrich Offermann (*Zeitschr. f. angewandte Chem.* 1890, 615—618). Das Fluor wird mit Kieselsäure und Schwefelsäure in Siliciumfluorid übergeführt, dasselbe durch einen Luftstrom in Wasser geleitet, und die gebildete Kieselfluorwasserstoffsäure mit Kalilauge titrirt. 1 ccm Normalkali entspricht 0.0190 g Fluor. Ein zur Ausführung der Analyse dienender Apparat ist abgebildet. Die Belege sind zufriedenstellend. F. Mylius.

Die Analyse der Barytgruppe, von C. Lüdeking (*Zeitschr. f. analyt. Chem.* 29, 556—561). Die Anwendung von Gypslösung zur Erkennung von Baryum und Strontium neben Calcium ist zu verwerfen gegenüber der Reaction mit Kaliumchromat. Während bei der Erken-

nung von Baryum mit Hilfe von Gypswasser Strontiumsalze sehr störend wirken, und andererseits Calciumsulfat zur Erkennung von Strontium in Gegenwart von Calciumsalzen ganz ungeeignet ist, vermag man durch Kaliumchromat in essigsaurer Lösung selbst Spuren von Baryum auch bei Anwesenheit grosser Mengen der übrigen alkalischen Erden an der eintretenden Fällung beim Erhitzen der Flüssigkeit zu erkennen. Die aus dem Filtrate mit Ammoniumcarbonat gefällten Erden werden in salzsaurer Lösung spectroscopisch auf Strontium geprüft. Die Lösung erhitzt man dann mit Schwefelsäure, filtrirt den Strontiumniederschlag ab und weist in dem Filtrate das Calcium nach. F. Mylius.

Die manometrische Bestimmung von Gas- und Dampfdichten, von Friedrich C. G. Müller (*Zeitschr. f. angewandte Chem.* 1890, 513—519). Der in einem unten geschlossenen, oben offenen Rohre befindliche Dampf übt je nach seiner Dichte in der Richtung nach unten (bei leichten Gasen nach oben) einen geringeren oder stärkeren Druck aus. Dieser, verglichen mit dem Druck eines gleichen Volumens Luft dient als Maass der Dichte. Zur Messung dient ein sehr empfindliches, eingehend beschriebenes Aethermanometer, dessen Skale direct die Dampfdichte angiebt. Das Druckrohr ist etwa 1 m lang und 15 mm weit; es steht nicht ganz senkrecht und ist unten mit einem Einlass für das zu untersuchende Gas (resp. Dampf) und mit einem Ansatz zur Verbindung mit dem Manometer verbunden. Zur Bestimmung der Gasvolumgewichte höher siedender Flüssigkeiten besteht das Druckrohr aus Eisen und wird durch Gasflammen geheizt. Zur Vermeidung von Correctionen geht dem eigentlichen Versuch ein solcher mit Kohlensäure voran, bei welchem das Manometer auf eine bestimmte Marke eingestellt wird; die Skale gilt dann für die gerade vorhandenen atmosphärischen Bedingungen. Eine Anzahl von Bestimmungen wurden bei 280—300° ausgeführt und betreffen Dichten von 0.62—4.43, welche annähernd mit den theoretischen Werthen übereinstimmen. Von Flüssigkeiten braucht man zu einer Bestimmung 3 bis 5 ccm. Obwohl das Verfahren ursprünglich zu Demonstrationszwecken ausgearbeitet wurde, spricht der Verfasser doch die Hoffnung aus, dass es auch in Laboratorien und Fabriken Verwendung finden wird.

F. Mylius.

Ueber die gebräuchlichen Methoden zur quantitativen Bestimmung des Acetons, von Friedrich Collischonn (*Zeitschr. f. analyt. Chem.* 29, 562—573). Eine kritische Untersuchung über die Fehlerquellen von Kraemer's gewichtsanalytischer (*diese Berichte* XIII, 1000) und Messinger's maassanalytischer Methode (*diese Berichte* XXI, 3366). Die letztere ist ihrer Bequemlichkeit wegen in den meisten Fällen vorzuziehen und liefert genaue Resultate. F. Mylius.

Nachweis des Resorcins und Thymols, von H. Borntraeger (*Zeitschr. f. analyt. Chem.* 29, 572—573). Beide Phenole geben mit salpetriger Säure rothe Färbungen. Zur Unterscheidung wird eine Mischung von Nitrit, festem Gyps und Natriumbisulfat mit Wasser und der zu prüfenden Flüssigkeit befeuchtet und erwärmt: Thymol färbt die Mischung »chromroth«, Resorcin chromgrün, während im oberen Theile des Reagenzglases sich fuchsinrothe Tropfen abscheiden.

F. Mylius.

Saugteller aus Holzwolle, von W. Camerer (*Zeitschr. f. analyt. Chem.* 29, 576). Auf Anregung des Verfassers werden von der Verbandstofffabrik von Paul Hartmann, Heidenheim, Saugteller aus Cellulose hergestellt, welche sich statt der bisher verwendeten Thonteller gut bewähren.

F. Mylius.

Zur Untersuchung von Brauerpech, von Z. v. Milkowski (*Zeitschr. f. analyt. Chem.* 29, 573—576). Die mit Hilfe alkoholischen Kali's hergestellte Seife wird mit Aether behandelt; die ätherische Lösung liefert nach dem Eindampfen neutrales Harz. Die Seife wird mit Salzsäure versetzt, das saure Harz mit Aether ausgeschüttelt und nach dem Eindampfen der Lösung gewogen; dann in Kalilauge gelöst mit Silbersalz umgesetzt, worauf der nicht an Silber gebundene Theil durch Aether extrahirt wird. Nach dem Eindampfen des ätherischen Auszuges erhält man das Harz. Der Silberniederschlag enthält die Fettsäuren. Dieselben werden mit Säure in Freiheit gesetzt und durch Eindampfen des ätherischen Auszuges im wägbaren Zustande erhalten. Eine mit 0.5—1 g Substanz angestellte Analyse des Peches ergab: Neutrales Harz 11.23 pCt., Harz 74.28 pCt., fettes Oel 13.05 pCt. Geeignete Extractionsapparate sind im Texte der Mittheilung abgebildet.

F. Mylius.

Bericht über Patente

von

Ulrich Sachse.

Berlin, 15. November 1890.

Bergbau. J. Jeziorsky in Berlin. Verfahren zur Herstellung wasserdichter Schächte in wasserreichem Gebirge. (D. P. 52711 vom 18. Mai 1889, Kl. 5.) Behufs Abdichtung der Schachtsohle werden in den mit Wasser angefüllten Schacht unter Wasser und in Salzsoole erhärtende Massen eingebracht. Dieselben entstehen aus Lösungen von Natron- oder Kalisilicat, welchem kohlensaure, salzsaure, schwefelsaure, salpetersaure, phosphorsaure oder flussaure Salze und Oxyde der Alkali-, alkalischen Erd-, Erd- und schweren Metalle, natürliche oder künstlich hergestellte gebrannte Kalkthonsilicate, Puzzolanerde, Trass, Cement und dergl. beigemischt sind. Man sümpft dann die Wässer und erweitert über der Sohle die Schachtstösse, so dass in der Sohle der Erweiterung und auch des Schachtes Bohrlöcher niedergestossen werden können. Um ein Austreten von Wasser durch diese zu verhindern, werden sie mit Thon verstopft. Man senkt dann in die Bohrlöcher durchlochte Röhren und treibt durch diese, nachdem man durch Einpressen farbiger Flüssigkeiten über die Durchlässigkeit des Gebirges Aufschluss erhalten hat, je nach der Beschaffenheit desselben Sodalösung, Kalkwasser, Eisenvitriol, salzsaures oder schwefelsaures Wasser, Kochsalzlösung und dergl., und alsbald die oben genannten Massen, denen je nach Bedarf Glycerin, Oele, Holz- oder Steinkohlentheer zugesetzt worden sind, in breiiger Beschaffenheit in die Klüfte hinein. Dadurch werden diese geschlossen, so dass die Erweiterung oder der Ausbau des Schachtes vorgenommen werden kann.

Metalle. Ed. Taussig in Bahrenfeld, Holstein. Verfahren und Apparat zum Schmelzen und Giessen im luftverdünnten Raume. (D. P. 52650 vom 3. December 1889, Kl. 31.) Ein Siemens'scher elektrischer Schmelzapparat ist in einem gegeschlossenem Raume angeordnet, welcher mit einer Luftpumpe in Verbindung steht und evacuirt wird. Die Regulirung der negativen Elektrode geschieht automatisch mittelst einer durch die Behälterwandung

luftdicht hindurchgeführten Aufhängevorrichtung. In dem evacuirten Schmelzraum sind gleichzeitig die Formkästen aufgestellt, so dass das Giessen des geschmolzenen Metalls direct im Vacuum erfolgen kann. Hierzu kann der Stöpsel aus dem Schmelztiegel von ausserhalb des Schmelzraums herausgezogen werden.

O. B. Peck in Chicago, Illinois, V. St. A. Verfahren zur Trennung von Metallen und Schlacken im geschmolzenen Zustande durch Schleudern. (D. P. 52814 vom 7. November 1888, Kl. 40.) Geschmolzene Gemische von Metallen und Schlacken oder Lechen, lässt man in entsprechend starken Strömen auf den Boden eines in schnelle Drehung versetzten Behälters fallen. Hier wird die Schmelze sofort durch die Centrifugalkraft nach der Seitenwandung zu aus einander geschleudert und nach dem specifischen Gewicht in ihre Bestandtheile mechanisch zerlegt.

Farben. J. E. Strohschein in Berlin. Verfahren zur Herstellung flüssiger Bronze. (D. P. 52973 vom 28. Juli 1889, Kl. 22.) Zur Herstellung der flüssigen Bronze werden die als Bronzepulver bekannten Metallpulver in einen beständigen Lack eingerührt. Derselbe wird erhalten, indem man Dammarharz mit kohlensaurem Alkali schmilzt und mehrere Monate bei ca. 50° erhält. Dieses alkalische Harz wird sodann in einem unter 150° siedenden Steinöldestillat gelöst, dessen etwaiger Säuregehalt durch Einleiten von trockenem Amoniakgas behoben ist.

Farbstoffe. Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung von Amidonaphtolmonosulfosäuren. (D. P. 53076 vom 8. September 1889, Kl. 22.) Erhitzt man die β-Naphtylamindisulfosäuren R und G des D. P. 27378 [1]), welche durch Einwirkung von Ammoniak auf die β-Naphtoldisulfosäure R des D. P. 3229 [2]) und die β-Naphtoldisulfosäure G des D. P. 3229 und D. P. 36491 [3]) bezw. durch Sulfuriren von β-Naphtylamin nach dem Verfahren des erloschenen D. P. 35019 [4]) erhalten werden, mit Alkalien auf 200—280° C., so werden die Sulfogruppen successive durch Hydroxylgruppen ersetzt und man erhält im ersten Stadium Amidonaphtolmonosulfosäuren, welche in folgendem, je nachdem als Ausgangsmaterial β-Naphtylamindisulfosäure R oder G verwendet wird, als Amidonaphtolmonosulfosäure R bezw. G bezeichnet sind.

---

[1]) Diese Berichte XXVII, 3, 267; XVI, 1932.
[2]) Diese Berichte XII, 144.
[3]) Diese Berichte XIX, 3, 802.
[4]) Diese Berichte XIX, 3, 277.

Die auf angegebene Art erhältlichen Amidonaphtolsulfosäuren sind in heissem Wasser sehr schwer löslich; sie unterscheiden sich von allen bisher bekannten, nicht diazotirbaren Amidonaphtolsulfosäuren (Witt)[1]) dadurch, dass sie, mit salpetriger Säure behandelt, Diazoverbindungen geben, welche in üblicher Weise auf Azofarbstoffe verarbeitet werden können.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung von Amidooxynaphtalindisulfosäure und Amidodioxynaphtalinmonosulfosäure. (D. P. 53023 vom 7. September 1889, Kl. 22.) In der β-Naphtylamintrisulfosäure, welche entsteht, wenn man die im D. P. 22038 [2]) beschriebene β-Naphtoltrisulfosäure, nach D. P. 27378 [3]) oder mit Ammoniak[4]) erhitzt, lassen sich durch Schmelzen mit Alkali successive zwei Sulfogruppen durch Hydroxylgruppen ersetzen. Es entstehen auf diese Weise zuerst amidooxynaphtalindisulfosaure Salze, dann amidodioxynaphtalinmonosulfosaure Salze.

Die freie Amidooxynaphtalindisulfosäure und ihre Salze lösen sich in Wasser sehr leicht auf. Die sauren Salze zeigen in Lösung eine violettblaue Fluorescenz, die auf Zusatz von Alkali in Blaugrün umschlägt. Durch Eisenchlorid entsteht in einer neutralen Lösung der Salze eine dunkelbraune Färbung, welche durch einen Ueberschuss intensiver wird. Chlorkalklösung erzeugt eine ähnliche Färbung; dieselbe verschwindet jedoch auf Zusatz eines Ueberschusses nach kurzer Zeit vollständig. Die Amidooxynaphtalindisulfosäure wird im Gegensatz zu den bisher bekannten, nicht diazotirbaren Amidooxynaphtalindisulfosäuren (Witt)[5]) durch salpetrige Säure glatt in eine in Wasser ziemlich schwer lösliche, hellgelb gefärbte Diazoverbindung übergeführt, welche, nach bekannten Methoden verarbeitet, Azofarbstoffe liefert.

Erhitzt man die Salze der Amidooxynaphtalindisulfosäure mit Aetzalkalien auf Temperaturen von 240—280°, so wird eine weitere Sulfogruppe durch die Hydroxylgruppe ersetzt und es entsteht Amidodioxynaphtalinmonosulfosäure. Die freie Säure ist in Wasser sehr schwer löslich; die Alkalisalze lösen sich dagegen leicht mit blauvioletter Fluorescenz. Die neutralen Lösungen derselben werden durch Eisenchlorid- und Chlorkalklösung dunkelbraun gefärbt.

Durch salpetrige Säure entsteht aus der Amidodioxynaphtalinmonosulfosäure eine rothgefärbte Diazoverbindung, welche, auf be-

---

[1]) Diese Berichte XXI, 3474.
[2]) Diese Berichte XVI, 981.
[3]) Diese Berichte XVII, 3, 267.
[4]) Diese Berichte XVI, 1932.
[5]) Diese Berichte XXI, 3474.

kannte Weise verarbeitet, Azofarbstoffe liefert. Die Amidodioxynaphtalinmonosulfosäure unterscheidet sich ausser durch die analytischen Zahlen noch durch die Schwerlöslichkeit der freien Säure, welche aus heissen, ziemlich verdünnten Lösungen der Salze durch Zusatz von Mineralsäuren gefällt wird, ferner durch die ponceaurothe Färbung ihrer Diazoverbindung von der Amidooxynaphtalindisulfosäure.

Farbenfabrik vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. Neuerung in dem durch die D. P. 35341[1]), 40954[2]), 43493[3]) und 45342[4]) geschützten Verfahren zur Darstellung rothbrauner, violetter und blauer direct färbender Azofarbstoffe. (D. P. 53494 vom 27. November 1888, Kl. 22.) Durch das D. P. 35341 ist ein Verfahren zur Darstellung blauer Farbstoffe bekannt geworden, welche durch Einwirkung von Disazodiphenylchlorid auf 2 Moleküle eines Naphtols oder dessen Sulfosäuren erhalten werden. Gemischte blaue und violette Farbstoffe sind andererseits in den D. P. 40954, 43493 und 45342 beschrieben worden. Dieselben stützten sich auf die Herstellung sogenannter Zwischenproducte, die durch die Combination eines Moleküls einer Disazoverbindung des Benzidins oder Tolidins mit einem Molekül eines Naphtols oder dessen Sulfosäuren erhalten werden. Verbindet man diese Producte, welche noch die Eigenschaften einer Diazoverbindung besitzen, mit irgend einem anderen Amin, Phenol oder deren Sulfosäuren, so erhält man die sogenannten gemischten violetten bis blauen Farbstoffe. Farbstoffe gleicher Art lassen sich nun mit der in der D. P. 52839[5]) beschriebenen Base, dem Diamidophenyltolyl, darstellen, wenn man die Disazoverbindung derselben auf Phenole und deren Sulfosäuren einwirken lässt.

Das Verfahren zur Herstellung dieser Producte ist das gleiche wie dasjenige der D. P. 35341, 40954, 43493 und 45342.

Die so darzustellenden Farbstoffe sind brauchbare Handelsproducte und kommen in ihren Nüancen mehr denjenigen des Benzidins als denjenigen des Tolidins nahe. Man erhält so, bei Einhaltung des Versuchsverbindungen des D. P. 35341, bei der Einwirkung der Disazoverbindung des Diamidophenyltolyls auf 2 Moleküle eines Phenols und Naphtols und deren Mono- und Disulfosäuren folgende Resultate:

Phenol gelb (sulf.),
Resorcin roth,
Orcin roth,

[1]) Diese Berichte XIX, 3, 422.
[2]) Diese Berichte XXI, 3, 71.
[3]) Diese Berichte XXI, 3, 491.
[4]) Diese Berichte XXI, 3, 919.
[5]) Diese Berichte XXIII, 3, 781.

α-Naphtol violett (sulf.),
β-Naphtol röthlich violett (sulf.),
α-Naphtolmonosulfosäure (Clève) violett,
β-Naphtolmonosulfosäure F (D. P. 42112)[1]) röthlich violett,
α-Naphtoldisulfosäure (D. P. 45776)[2]) violett,
β-Naphtoldisulfosäure F (D. P. 44079)[3]) röthlich violett,
α-α-Dioxynaphtalin (D. P. 41934)[4]) braunroth.

Die Farbstoffe, welche sich von Phenol, α- und β-Naphtol und Dioxynaphtalin ableiten, sind in Wasser unlöslich und können auf bekannte Weise durch Sulfiren wasserlöslich gemacht werden. Die gemischten Farbstoffe aus der neuen Base, dem Diamidophenyltolyl, mit 1 Molekül einer Naphtolsulfosäure als ersten Componenten und irgend einem Phenol, Amin oder deren Sulfosäuren als zweiten Componenten lassen sich analog dem in den D. P.-schriften 40954, 43493 und 45342 angegebenen Verfahren herstellen.

Man erhält so bei Einhaltung der dort angegebenen Versuchsbedingungen rothbraune, violette bis blaue Farbstoffe, die den Producten der obigen Patente analogen technischen Werth beanspruchen.

Badische Analin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a./Rh. Verfahren zur Darstellung eines blauvioletten substantiven Azofarbstoffes aus 1.8-Dioxynaphtalin. (D. P. 53499 vom 9. Juni 1889; Zusatz zum Patent 52140[5]) vom 30. April 1889, Kl. 22.) Den in der Patentschrift 52140 beschriebenen violetten bis blauvioletten substantiven Farbstoffen aus 1.8-Dioxynaphtalin ist noch als weiterer brauchbarer Farbstoff der durch Combination von 1.8-Dioxynaphtalin mit o-Dianisidin erhaltene Azofarbstoff hinzuzufügen.

Die Darstellung dieses Farbstoffes geschieht wie folgt: 6 kg o-Dianisidin werden in 100 kg Wasser unter Zusatz von 22 kg Salzsäure (25 pCt. HCl) heiss gelöst; nach dem Abkühlen giebt man 50 kg Eis hinzu und diazotirt durch Hinzufügen von 3.5 kg Natriumnitrit, gelöst in 10 kg Wasser. Die Disazoverbindung lässt man in eine zuvor mit Essigsäure angesäuerte Lösung von 8 kg 1.8-Dioxynaphtalin in 2 kg Aetznatron und 5000 l Wasser, welcher 20 kg krystallisirtes, essigsaures Natron zugefügt wurden, einlaufen. Nach 2stündigem Rühren wird der entstandene blaue Niederschlag auf einem Filter gesammelt, gepresst und getrocknet. Der erhaltene Farbstoff löst sich schwer in

[1]) Diese Berichte XXI, 3, 117.
[2]) Diese Berichte XXI, 3, 917.
[3]) Diese Berichte XXI, 3, 767.
[4]) Diese Berichte XXI 3, 118.
[5]) Diese Berichte XXIII, 3, 534.

heisser Sodalösung, in verdünnter Natronlauge dagegen leicht mit violetter Farbe; er färbt ungebeizte Baumwolle in stark alkalischem Bade blauviolett.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung blauer Azofarbstoffe aus Tetrazodiphenoläthern und Dioxynaphtalinmonosulfosäuren. (D. P. 53567 vom 16. August 1889. Vierter Zusatz zum Patent 38802[1]) vom 19. November 1885, Kl. 22.) Im D. P. 38802 ist gezeigt worden, dass Tetrazodiphenoläther mit α- und β-Naphtol und deren Mono- und Disulfosäure werthvolle blaue, direct färbende Azofarbstoffe liefern; im ersten Zusatz hierzu (D. P. 40247)[2]) ist darauf hingewiesen, dass diese Tetrazoverbindungen sich mit Aminen, Phenolen und deren Sulfo- und Carbonsäuren zu Zwischenproducten vereinigen, welche noch eine freie Diazogruppe enthalten und befähigt sind, sich mit 1 Molekül eines anderen Phenols, Amins oder deren Sulfo- oder Carbonsäuren wiederum zu neuen Farbstoffen zu verbinden. Durch den Anspruch sind unter anderem auch die so darzustellenden Farbstoffe aus Dioxynaphtalinen und deren Sulfosäuren geschützt. Es hat sich gezeigt, dass man die bei der Entnahme des D. P. 38802 bekannten Dioxynaphtalinmonosulfosäuren auch durch die damals noch nicht beschriebenen isomeren Dioxynaphtalinsulfosäuren ersetzen kann, welche durch Verschmelzen der β-Naphtoldisulfosäuren G und R (D. P. 3229)[3]) entstehen. Man erhält so ebenfalls blaue bis grünblaue Farbstoffe, welche sich von den isomeren Producten vortheilhaft durch grössere Lichtechtheit auszeichnen.

Man stellt diese Farbstoffe in derselben Weise, wie in den oben erwähnten Patenten beschrieben, dar, indem man die Tetrazodiphenoläther auf eine durch Soda alkalisch gehaltene Lösung von Dioxynaphtalinmonosulfosäure einlaufen lässt. Beispiel:

31.7 kg salzsaurer Diamidodiphenolmethyläther wird in 1000 L Wasser gelöst, mit 36 kg Salzsäure (21° B.) versetzt und durch Einfliessenlassen einer Lösung von 14 kg Natriumnitrit in 60 L Wasser in die Tetrazoverbindung verwandelt. Letztere lässt man sodann in eine bis zum Schluss durch Soda alkalisch gehaltene Lösung von 60 kg dioxynaphtalinmonosulfosaurem Natron R einlaufen.

Man erhält so einen tiefblauen Niederschlag, der, abfiltrirt und getrocknet, jenen direct färbenden Azofarbstoff darstellt, der Baumwolle im alkalischen Bade ähnlich wie Benzoazurin G anfärbt, aber nicht so grosse Verwandtschaft wie dieses zur Baumwolle besitzt.

---

[1]) Diese Berichte XX, 3, 272; vergl. XX, 3, 614; XXI, 3, 818 und 872.
[2]) Diese Berichte XX, 3, 614.
[3]) Diese Berichte XII, 144.

Ersetzt man in diesem Verfahren die Dioxynaphtalinmonosulfosäure R durch die aus der G-Säure gebildete Dioxynaphtalinmonosulfosäure G, so bildet sich ein wenn auch in seiner Nüance etwas stumpferes, so doch gutziehendes, Baumwolle grünblau anfärbendes Product, welches grüner als G ist.

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a/Rh. Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung eines rothen basischen Naphtalinfarbstoffes und dessen Sulfosäuren. (D. P. 52922 vom 27. October 1889; Zusatz zum D. P. 45370[1]) vom 6. Mai 1888, Kl. 22.) Im Haupt-Patent ist die Darstellung von drei durch ihre Löslichkeit verschiedenen Sulfosäuren eines rothen basischen Naphtalinfarbstoffes beschrieben. Diese Darstellung beruht auf der directen Sulfurirung des fertig gebildeten Farbstoffes bezw. seiner Mono- oder Disulfosäure.

Es hat sich gezeigt, dass sich die Sulfogruppe auch in der Weise in das Farbstoffmolekül einführen lässt, dass man zum Aufbau desselben an Stelle der im Patentanspruch 1. des Hauptpatentes genannten Naphtalinderivate Sulfosäuren dieser Farbstoffcomponenten verwendet. So erhält man z. B. eine Monosulfosäure des rothen basischen Naphtalinfarbstoffes, wenn man an Stelle des Amidonaphtochinonimids, dessen aus dem Naphtolgelb S in bekannter Weise darstellbare Sulfosäure (»Biimidonaphtolsulfonsäure«, Lauterbach[2]) mit Anilin und salzsaurem Anilin verschmilzt. Aus dieser Monosulfosäure lassen sich dann, wie im Verfahren des Hauptpatentes (Patentanspruch 3. und 4.), anderweitige Sulfosäuren durch nachträgliche directe Sulfurirung darstellen.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung gelber beizenfärbender Farbstoffe des Dioxy-β-methylcumarins. (D. P. 52927 vom 30. November 1889, Kl. 22.) Die Erfindung betrifft die Darstellung gelber Farbstoffe aus dem Condensationsproduct von Pyrogallol mit Acetessigäther, dem von Wittenberg[3]) entdeckten und von Pechmann und Duisberg[4]) bezüglich seiner Constitution aufgeklärten Dioxy-β-methylcumarinsäureanhydrid. Dieser Körper zeigt schon an und für sich ausgeprägten Farbstoffcharakter, wie aus der Stellung der beiden in ihm enthaltenen Hydroxyle zu erwarten ist, doch zieht er, in der üblichen Weise, d. h. in schwach saurem Bade gefärbt, nur schlecht

[1]) Diese Berichte XXI, 3, 921.
[2]) Diese Berichte XIV, 2030.
[3]) Journ. für prakt. Chem. [2], 26, 68.
[4]) Diese Berichte XVI, 2127.

aus. Bessere Resultate erhält man beim Färben von chromirter Wolle in neutralem Bade unter Zusatz von Kreide, doch wird auch in diesem Falle das Bad nur theilweise ausgezogen. Diesen Uebelstand kann man vollständig dadurch beseitigen, dass man in das Molekül des Dioxy-β-methylcumarins saure Gruppen einführt; in dieser Richtung gab bisher die besten Resultate die Einführung von 1 bezw. 2 Atomen Chlor und Brom. Die so erhaltenen Producte lassen sich auf Wolle ganz nach Art der Alizarinfarbstoffe färben, das Färbebad wird vollständig ausgezogen. Die Bromirung erfolgt durch allmählichen Zusatz von Brom zu der alkoholischen Lösung des Anhydrids, Erwärmen auf 60° und Eingiessen in kaltes Wasser, wobei sich das Bibromproduct abscheidet. Dasselbe wird durch Lösen in Alkali, Wiederausfällen mit Säure und Abfiltriren in die geeignete Pastenform gebracht, welche von fast weisser Farbe ist. In Wasser ist der Farbstoff schwer löslich, leicht löslich dagegen in heissem Alkohol, Eisessig u. s. w. In Natronlauge löst er sich mit intensiv rothgelber Farbe, durch überschüssige Lauge entsteht eine gelbe Fällung. Auf mit Chrom vorgebeizter Wolle giebt der Farbstoff, nach Art der Alizarinfarben gefärbt, lebhaft grünlich gelbe Färbungen, welche durchaus lichtecht sind und sich namentlich durch absolute Walkechtheit auszeichnen. Die Chlorirung erfolgt durch Einleiten von Chlor in das in Eisessig suspendirte Dioxymethylcumarinsäureanhydrid. Die Bromirung und Chlorirung kann auch in der Weise ausgeführt werden, dass man nicht die freien Halogene, sondern dieselben, z. B. in Form ihrer sauerstoffhaltigen Salze, wie unterchlorige Säure, unterbromige Säure, in Gegenwart von Salzsäure etc. zur Einwirkung gelangen lässt.

Färben. J. Königswerther in Paris. Verfahren zum Färben von Häuten, Fellen und Geweben auf heissem Wege. (D. P. 53053 vom 9. Februar 1890, Kl. 8.) Das Verfahren zum Färben von Häuten, Fellen, zweiseitigen Stoffen und Zeugen bei hoher Temperatur, ohne dass das Leder, der Stoff u. s. w. durch den Einfluss der Wärme verändert oder umgebildet wird, besteht darin, dass die eine Seite des zu färbenden, auf eine Fläche aufgespannten Felles oder anderen Materials, welche auf dieser Fläche anliegt, durch Abkühlen dieser bewegten oder stillstehenden Fläche kühl erhalten wird, während die andere Seite des Felles u. s. w. der Einwirkung der auf eine geeignete Temperatur gebrachten Färbestoffe, in welche das Fell u. s. w. getaucht ist, unterliegt.

Faure & Blanc in Lyon, Frankreich. Neuerung beim Färben und Beschweren von Seide mit Metallsalzen und gerbsäurehaltigen Stoffen (D. P. 53208 vom 4. December 1889, Kl. 8). Die bisher in demselben Bade verwendeten Metallsalze und

gerbsäurehaltigen Stoffe, nämlich einerseits Zinn-, Blei-, Wismuth-, Nickel-, Kupfer-, Mangan- oder Antimonsalze und andererseits Catechu, Dividivi, Galläpfel, Sumach oder dergl. werden, um Verluste durch Bildung von Niederschlägen zu verhüten, nach dem neuen Verfahren in getrennten Bädern angewandt. Hierdurch soll sich namentlich eine beträchtliche Ersparniss an Zinnsalz und Catechu erzielen lassen.

O. Hoffmann in Neugersdorf in Sachsen. Verfahren zum Waschen, Bleichen, Färben u. s. w. von Faserstoffen u. dergl. (D. P. 53626 vom 17. December 1889, Kl. 8). Bei diesem Verfahren zum Waschen, Bleichen und Färben von Faserstoffen u. dgl. wird das für eine gleichmässige Behandlung des Materials mittels der Flotte erforderliche Austreiben der Luft aus demselben dadurch erzielt, dass der Druck der Flotte in der einen Richtung eine Verstärkung erfährt, und zwar wird dieses entweder erreicht durch Benutzung des Stosses in der Art, dass ein geschlossenes Gefäss, Material und Flotte enthaltend, stossartigen Erschütterungen ausgesetzt wird oder durch Schleudern des Materials mit der Flotte in einer geschlossenen Schleudertrommel in der Weise, dass die Flotte das Material überdeckt und der Centrifugaldruck der Flotte die Substanz aus dem Material centrifugal verdrängt.

Sprengstoffe. Fr. Gaens in Schmalenbeck bei Ahrensburg (Holstein). Nicht hygroskopische Schiess- und Sprengstoffe, welche als Sauerstoffträger Guanidinsalpeter enthalten (D. P. 54429 vom 28. Januar 1890, Kl. 78). Schiesspulver und Sprengstoffe, die als Bestandtheil Ammoniaksalpeter enthalten, sind ohne schützenden Ueberzug hygroskopisch. Diesen Uebelstand zu vermeiden, wird statt des Ammoniaksalpeters die als Guanidinsalpeter (Guanidinnitrat) bekannte luftbeständige und schwer lösliche Verbindung, welche durch Umsetzung aus Cyanamid mit Ammoniaksalpeter entsteht, verwendet, wodurch das Ueberziehen solcher Schiesspulver und Sprengstoffe, um sie vor Feuchtigkeit zu schützen, nicht mehr nöthig ist, während die sonstigen vorzüglichen Eigenschaften dieser Explosivstoffe durchaus erhalten bleiben.

E. von Brauck in Boppard a/Rh. Verfahren zur Herstellung eines rauchschwachen Schiesspulvers (D. P. 54435 vom 27. März 1890, Kl. 78). Das neue rauchlose Schiesspulver besteht aus ca. 100 Gewichtsth. comprimirter Schiessbaumwolle und ca. 20 Gewichtsth. Carnauba- oder eines anderen Pflanzen- oder Bienenwachses, welche Bestandtheile zerkleinert, innig vermengt und gepresst werden.

Conservirung. R. Heise in Berlin. Verfahren zur Conservirung von Vegetabilien zu wissenschaftlichen Zwecken (D. P. 54911 vom 26. Januar 1890, Kl. 12). Die Präparate werden zuerst mit einer wässerigen Lösung von doppeltschwefligsaurem Kalk zur Sterilisirung bezw. Entziehung des freien Sauerstoffes imprägnirt, mit sterilisirtem Wasser gewaschen und ohne Abtrocknung in flüssiges Paraffin gesetzt, bis alles anhängende Wasser zu Boden gefallen ist, worauf sie, vor Staub geschützt, unter flüssigem Paraffin aufbewahrt werden.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin S, Stallschreiberstr. 45/46.

Referate

(zu No. 2; ausgegeben am 9. Februar 1891).

Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

Ueber verschiedene endothermische und exothermische Reaktionen der organischen Basen, von A. Colson (*Compt. rend.* 111, 884). Aus dem neutralen Oxalate in wässriger Lösung wird das Diisobutylamin durch Ammoniak und Trimethylamin verdrängt, obgleich nach den Messungen des Verfassers die Reaktion von beträchtlicher Wärmebildung begleitet sein muss. Zur Erklärung wird die Unlöslichkeit der ausgeschiedenen Base, die sich auf der Lösung schwimmend ansammelt, herangezogen.

Horstmann.

Ueber vermehrte Löslichkeit. Anwendung der Gefrierpunktsbestimmungen zur Ermittelung der Vorgänge in Lösung, von Le Blanc und A. Noyes (*Zeitschr. physikal. Chem.* VI, 385). Nach der Nernst'schen Theorie der gemischten Lösungen wird die Aenderung der Löslichkeit eines Stoffs in Gegenwart eines zweiten nicht durch veränderte Eigenschaften des Lösungsmittels, sondern wesentlich durch die Wechselwirkung der beiden gelösten Stoffe bedingt. Wenn zwei Elektrolyte mit einem gemeinsamen Ion zusammentreffen, so muss im Allgemeinen die Löslichkeit vermindert erscheinen, weil die elektrolytische Dissociation zurückgeht. In den seteneren Fällen, wo man vermehrte Löslichkeit beobachtet, muss dagegen eine Wechselwirkung anderer Art angenommen werden, wobei in erster Linie an Doppelsalzbildung zu denken ist. Die Verfasser haben nun für einige auffallende Beispiele die Annahme von Doppelsalzen in der Lösung vermittelst der Gefrierpunktsmethode zu bestätigen gesucht. Mit Bezug auf die vermehrte Löslichkeit von Blei- und Kaliumnitrat in gemischter Lösung hatte A. Noyes schon bei früherer Gelegenheit (vergl. *diese Berichte* XXIII, Ref. 732) bemerkt, dass die Gefrierpunkts-

änderung für eine Doppelsalzbildung spricht. Die betreffenden Versuche werden jetzt ausführlich mitgetheilt, und es wird hinzugefügt, dass sich auch Strontiumnitrat in derselben Weise verhält wie Bleinitrat. Durch die Gegenwart beider Nitrate wird die Löslichkeit des Kaliumnitrates erheblich vermehrt, nicht aber diejenige des Natriumnitrates, und dem entsprechend bewirken jene beiden Nitrate in Kaliumnitratlösung eine weit geringere Gefrierpunktsdepression als in Natriumnitratlösung. Der Unterschied weist eben auf eine Verminderung der Molekülzahl durch Doppelsalzbildung im Falle des Kaliumnitrates hin. — Ebenso darf die vermehrte Löslichkeit des Quecksilberchlorids in Chlorwasserstoff oder des Cyansilbers in Cyankaliumlösung sehr wahrscheinlich durch Doppelsalzbildung erklärt werden. Denn bei Zusatz von Quecksilberchlorid zu Chlorwasserstofflösung oder von Cyansilber zu Cyankaliumlösung beobachtet man anfänglich nicht Erniedrigung, sondern Erhöhung des Gefrierpunktes, die erst bei grösseren Mengen oder bei geringeren Concentrationen in Erniedrigung übergeht. Die Einzelheiten der Erscheinungen suchen die Verfasser durch Annahme bestimmter Doppelverbindungen und durch die allmälige Spaltung derselben unter veränderlichen Umständen zu erklären. Besondere Versuche zeigten, dass die elektrolytische Dissociation in der gemischten Lösung keine wesentliche Aenderung erfahren hat. — Endlich wurde gefunden, dass Jod, in Jodkaliumlösung aufgelöst, keine merkliche Aenderung des Gefrierpunktes hervorbringt, obgleich die zugesetzte Jodmenge eine Depression um 0.76° hätte hervorbringen können. Daher ist anzunehmen, dass alles gelöste Jod mit Jodkalium in Verbindung tritt, ohne dass sich die Anzahl der gelösten Moleküle verändert. Horstmann.

Moleculartheoretische Betrachtungen über die elektrolytische Dissociation, von G. Ciamician (*Zeitschr. physikal. Chem.* VI, 403). Verfasser hebt hervor, dass nach den vorliegenden Beobachtungen die Ionenspaltung der Elektrolyte in Lösung sehr wahrscheinlich als eine specifische Wirkung des Lösungsmittels betrachtet werden muss. Denn nur so ist es zu verstehen, dass das Wasser allein in solch' hervorragendem Maasse befähigt ist, gut leitende Lösungen zu bilden und dass die Unterschiede der geringen Leitfähigkeit in anderen Fällen deutlich auf einen Zusammenhang mit der Natur des Lösungsmittels hinweisen. Verfasser sucht sich eine Vorstellung von dem Vorgange der Ionenspaltung zu bilden, indem er annimmt, dass die Moleküle des Lösungsmittels sich in grösserer Anzahl um die Moleküle des gelösten Elektrolyten gruppiren und dabei polare Anziehungen auf die Ionen ausüben, die unter geeigneten Umständen zur Trennung der letzteren führen können. Er glaubt, dass eine ähnliche Vorstellung auch bei geschmolzenen Salzen anwendbar ist. Horstmann.

Ueber den Zusammenhang zwischen empirischen und theoretischen Isothermen von Gemengen von mehr als zwei Stoffen, von A. Blümcke (*Zeitschr. physikal. Chem.* VI, 407). Vergl. *diese Berichte* XXIII, Ref. 624.

Horstmann.

Specielle Fälle des Gleichgewichts eines aus mehreren Phasen zusammengesetzten Systems. Ueber stufenweise Dissociation und über die Dampfdichte des Schwefels, von E. Riecke (*Zeitschr. physikal. Chem.* VI, 430). Vergl. *diese Berichte* XXIII, Ref. 724.

Horstmann.

Bestimmung von Moleculargewichten nach der Siedemethode, von E. Beckmann (*Zeitschr. physikal. Chem.* VI, 437). Verfasser theilt jetzt ausführliche Versuchsreihen über die Erhöhung des Siedepunktes durch gelöste Stoffe in verschiedenen Lösungsmitteln mit, um dem Chemiker die Grundlage zur praktischen Anwendung der früher beschriebenen Methode (*diese Berichte* XXIII, Ref. 2) an die Hand zu geben. Aus den Beobachtungen ergiebt sich das Molekulargewicht mit Hülfe der theoretisch (aus Verdampfungswärme und Siedepunkt nach van't Hoff's Formel) berechneten molecularen Erhöhung in allen normalen Fällen mit befriedigender Annäherung. Für die Praxis der Moleculargewichtsbestimmung, wo man sich mit einer Annäherung bis auf 5 pCt. begnügen kann, ist keinerlei Correction nothwendig. Zweckmässig ist es, mehrere Bestimmungen des Siedepunkts bei verschiedenen Concentrationen auszuführen und daraus einen Grenzwerth für unendliche Verdünnung zu berechnen, da derselbe in der Regel dem wahren Moleculargewichte am nächsten kommt. Die gefundenen Werthe steigen meistens mit wachsenden Concentrationen langsam an, wie bei der Gefrierpunktsmethode. Es rührt dies zum Theil daher, dass der Gehalt der Lösungen, welchem die Siedepunktserhöhung proportional gesetzt wird, in bequemster Weise auf 100 g Lösungsmittel, anstatt theoretisch correcter, auf ein constantes Volum der Lösung, bezogen wurde. Ausserdem bleiben jedoch Abweichungen, die auf andere Weise erklärt werden müssen. Die grössten Anomalien, die vermuthlich auf Bildung von Doppelmolekülen und deren allmählicher Dissociation beruhen, finden sich unter denselben Umständen, wie nach der Gefrierpunktsmethode. Zu denjenigen Lösungsmitteln, welche die Bildung complexer Moleküle verhindern, sind nach den Ergebnissen der Siedemethode noch Ester, Aether und Aceton zu zählen. Ueber die Wirkungsweise der Lösungsmittel werden interessante Andeutungen gemacht. — Als bestgeeignetes Lösungsmittel für Moleculargewichtsbestimmungen nach der Siedepunktsmethode empfiehlt sich der Aethyläther. Sein grosses Lösungsvermögen, die chemische Indifferenz und die Leichtigkeit, mit welcher die gelösten Stoffe daraus wiedergewonnen werden können, zeichnen

ihn vor den andern untersuchten Lösungsmitteln aus. Die Leichtflüchtigkeit und die Dissociationskraft sind für Bequemlichkeit und Sicherheit der Bestimmungen gleich vortheilhaft. Auch lässt die Grösse der molecularen Erhöhung nichts zu wünschen übrig. Horstmann.

Die Hypothese van 't Hoff's vom Standpunkt der kinetischen Gastheorie, von L. Boltzmann (*Zeitschr. physikal. Chem.* VI, 474). Durch einfache Betrachtungen, welche sich an die entsprechenden der kinetischen Gastheorie unmittelbar anschliessen, gelingt es dem Verfasser, die Gesetze des osmotischen Drucks herzuleiten. Vorausgesetzt wird, dass die Moleküle des gelösten Stoffes (in verdünnter Lösung) nur selten untereinander in Wechselwirkung treten, und dass die mittlere lebendige Kraft des Schwerpunktes der gelösten Moleküle dieselbe sei wie für Gasmoleküle bei gleicher Temperatur. Alsdann folgt, dass der Druck auf eine für das gelöste Salz undurchlässige, für das Lösungsmittel aber durchlässige Scheidewand, welche die Lösung von reinem Lösungsmittel trennt, genau so gross ist, als ob die Salzmoleküle allein in Gasform bei derselben Temperatur den von der Salzlösung eingenommenen Raum erfüllten, und ferner, dass die treibende Kraft der freien Flüssigkeitsdiffusion als Differenz ebensolcher Druckkräfte angesehen werden darf. Dies sind eben die Gesetze des osmotischen Drucks, die van 't Hoff, Plank und Nernst mit so grossem Erfolge auf die verschiedensten Probleme angewendet haben. Horstmann.

Zur Bestimmung von Löslichkeitscoëfficienten, von J. W. Doyer (*Zeitschr. physikal. Chem.* VI, 481). Verfasser suchte die Absorptionscoëfficienten gasförmiger Stoffe nach einem Verfahren zu bestimmen, welches für die Dampfspannung von Lösungen schon öfter angewendet worden, indem er einen Luftstrom bis zur Sättigung durch die Lösung leitete, und die mitgeführte Menge des Gases maass. Die Lösung war in einen Kugelapparat vertheilt, so dass in der letzten Kugel die Zusammensetzung der Lösung merklich unverändert blieb. (Vergl. Will und Bredig, *diese Berichte* XXII, 1084). Die Methode hat u. A. den Vorzug, dass sie bei Stoffen angewendet werden kann, die bei gewöhnlicher Temperatur nicht gasförmig sind. Die mitgetheilten Versuche sind bei 60° angestellt und erstrecken sich auf Ammoniak, Methylamin, Dimethylamin, Aethylamin, Diäthylamin und Propylamin in wässriger Lösung von höchstens normaler bis $^1/_{10}$ normaler Concentration. Für Ammoniak stimmte das Resultat genügend mit älteren Angaben überein. In allen Fällen zeigte sich das Henrysche Absorptionsgesetz mit befriedigender Annäherung gültig. Weitere Versuche mit anderen Lösungsmitteln werden in Aussicht gestellt.

Horstmann.

Ueber die Sulfurirung des Chinolins und des Phenols, von H. Fulda (*Zeitschr. physikal. Chem.* VI, 490). Die mitgetheilten Versuche sind in ähnlicher Weise angestellt wie die von Giersbach und von Kessler über die Nitrirung des Benzols (vergl. *diese Berichte* XXI, Ref. 692) und ergeben ähnliche Resultate, deren Einzelheiten im Originale nachgesehen werden mögen. Horstmann.

Ueber die Molecularrefraction Stickstoff enthaltender Substanzen von R. Löwenherz (*Zeitschr. physikal. Chem.* VI, 552). Nach der Berechnung des Verfassers, die sich zum grösseren Theile auf neue eigene Messungen des Brechungsvermögens von Aminen, Nitraten, Nitriten, Nitro- und Nitrosoverbindungen stützt, kann die Atomrefraktion des Stickstoffs in allen diesen Verbindungen gleich gross angenommen werden (im Durchschnitt = 2.87 für die n^2-Formel und 5.38 für die n — 1-Formel). Horstmann.

Die Zähigkeit flüssiger Kohlenstoffverbindungen und ihre Beziehung zur chemischen Constitution, von R. Gartenmeister (*Zeitschr. physikal. Chem.* VI, 524). Von sehr zahlreichen organischen Verbindungen ist die Constante der inneren Reibung durch Transpirationsversuche gemessen worden. Die Discussion der Resultate ergab mannigfache Beziehungen zu der Zusammensetzung und Constitution, die sich jedoch in Kürze noch nicht zusammenfassen lassen. Horstmann.

Moleculartheorie der Diffussion und Elektrolyse, von Ed. Riecke (*Zeitschr. physikal. Chem.* VI, 564). Verfasser überträgt die Begriffe der mittleren Weglänge und Geschwindigkeit aus der kinetischen Gastheorie ohne Weiteres auf die Moleküle einer Lösung und gelangt so zu Bewegungsgleichungen für die Diffusion von Nichtleitern, für die Elektrolyse und für die Diffusion von Elektrolyten, die mit den von Nernst aus der Hypothese des osmotischen Drucks entwickelten vollkommen übereinstimmen. Für einige Substanzen wird die »Weglänge« aus der Diffusionsconstanten, resp. aus der Ionengeschwindigkeit berechnet. Horstmann.

Ueber eine neue Verwendung des Gefrierapparates zur Moleculargewichtsbestimmung, von W. Nernst (*Zeitschr. physikal. Chem.* VI, 573). Die Notiz bringt neue experimentelle Belege für die Gültigkeit der früher entwickelten Sätze über die Aenderung der Lösungstension durch gelöste Stoffe, und deren Anwendbarkeit zur Moleculargewichtsbestimmung (vergl. *diese Berichte* XXIII, Ref. 609). Horstmann.

Ueber den Zusammenhang der kritischen Daten der Flüssigkeiten mit ihrer chemischen Constitution, von E. Heilborn (*Zeitschr. physikal. Chem.* VI, 578). Der Inhalt dieser vorläufigen Mittheilung ist durch die Ueberschrift hinlänglich bezeichnet. Horstmann.

Ueber die Ausströmung der Gase durch eine enge Oeffnung bei verschiedenen Temperaturen, von W. Timofejef (*Zeitschr. physikal. Chem.* VI, 586). Verfasser hat sich durch Versuche überzeugt, dass die Ausströmungsgeschwindigkeit der Gase durch enge Oeffnung mit steigender Temperatur abnimmt, wie es die Theorie verlangt. Horstmann.

Calorimetrische Untersuchungen. [23. Abhandlung]: **Ueber die Hydrirung geschlossener Ringe,** von F. Stohmann und Kleber (*Journ. für prakt. Chem.* N. F. 43, 1). Die Untersuchung der Verbrennungswärme hydrirter Verbindungen mit ringförmiger Structur hat ein höchst bemerkenswerthes Resultat geliefert. Der Uebergang von Benzol-, Pyridin- oder Thiophenderivaten zur ersten Hydrirungsstufe derselben ist von einem beträchtlich grösseren Energiezuwachs begleitet als der weitere Uebergang zu den höher hydrirten Verbindungen. Die Aufnahme des ersten H_2 erhöht die Verbrennungswärme im Mittel der vorliegenden Beobachtungen um 68.7 Cal. (in Thiophenderivaten wahrscheinlich etwas weniger). Moleküle von freiem gasförmigem Wasserstoff würden demnach gerade mit ihrem vollen Energieinhalt in die Verbindungen aufgenommen. — Wenn dagegen weiter die Dihydro- in Tetra- und Hexahydroverbindungen übergehen, so erhöht sich die Verbrennungswärme für jedes aufgenommene H_2 nur um 45.3 durchschnittlich, d. i. um ca. 23 Cal. weniger als im ersten Falle. Gasförmige Wasserstoffmoleküle würden diesmal beim Eintritt in die Verbindung 23 Cal. verlieren. Die Differenz 45.3 Cal. ist ungefähr ebenso gross, wie sie die Verfasser zwischen Phenylacrylsäure und Phenylpropionsäure, zwischen Eruca- und Behensäure, zwischen Stilben und Dibenzyl etc. gefunden haben. Ob derselbe Werth sich in allen Fällen wiederfindet, wo die Aufnahme von H_2 unter Lösung einer gewöhnlichen Kohlenstoffbindung erfolgt, ist noch streitig. — Wird endlich der Atomring gesprengt oder die entstandene offene Kette [1]) gespalten, so beträgt der Zusatz der Verbrennungswärme für jedes H_2 durchschnittlich 54.8 Cal. Das ist genau dieselbe Differenz, die in sehr zahlreichen anderen Fällen gefunden wird, wo eine einfache Kohlenstoffbindung unter Wasserstoffaufnahme sich löst. — Die Schlüsse der Verfasser stützen sich hauptsächlich auf Beobachtungen an den hydrirten Terephtalsäuren und deren Methyläthern. Andere minder vollständig untersuchte Reihen liefern jedoch werthvolle Bestätigung. Von dem Benzol zum Hexan, vom Toluol zum Heptan, von der Benzoësäure zur Heptylsäure, von der Toluylsäure zur Octyl-

[1]) z. B. in der Reihe Hexahydroterephtalsäure : Korksäure : 2 Mol. Buttersäure. Streng genommen müsste mit der Korksäure die Orthophtalsäure verglichen werden. Die Unterschiede der stellungsisomeren Benzolderivate sind jedoch erfahrungsmässig so klein, dass sie hier nicht in Betracht kommen.

säure etc., ferner auch vom Pyridin zum Amylamin ist die gesammte Differenz der Verbrennungswärmen ebenso gross wie von der Terephtalsäure zur Korksäure, und die Zwischenstufen mit bekannter Verbrennungswärme (Hexahydrotoluol, Piperidin) ordnen sich mit den oben angegebenen Differenzen in die Reihen ein.

Die neubestimmten Verbrennungswärmen sind in der beifolgenden Tabelle zusammengestellt. Es mag daraus nur noch hervorgehoben sein, dass die $\Delta_{1,4}$-Dihydroterephtalsäure, die beständigste von allen Isomeren nach von Baeyer, erheblich kleineren Energieinhalt besitzt als die $\Delta_{1,5}$-Säure.

Substanz	Formel	Verbrennungswärme bei constantem Druck pro Mol.-Gew.
Terephtalsäure	$C_8 H_6 O_4$	770.9 Cal.
Terephtalsäure-Dimethyl	$C_{10} H_{10} O_4$	1112.4 »
$\Delta_{1,4}$-Dihydroterephtalsäure	$C_8 H_{18} O_4$	836.1 »
$\Delta_{1,4}$-Dihydroterephtalsäure-Dimethyl	$C_{10} H_{12} O_4$	1181.3 »
$\Delta_{1,5}$-Dihydroterephtalsäure	$C_8 H_8 O_4$	842.7 »
Δ, Tetrahydroterephtalsäure	$C_8 H_{10} O_4$	882.8 »
Δ, Tetrahydroterephtalsäure-Dimethyl	$C_{10} H_{14} O_4$	1226 8 »
Cis-Hexahydroterephtalsäure	$C_8 H_{12} O_4$	928.6 »
Fum. Hexahydroterephtalsäure	$C_8 H_{12} O_4$	929.5 »
Fum. Hexahydroterephtalsäure-Dimethyl	$C_{10} H_{16} O_4$	1273.9 »
Normal-Hexan	$C_6 H_{14}$	991.2 »
α-Thiophensäure	$C_5 H_4 S O_2$	591.9 »
Tetrahydro-α-Thiophensäure	$C_5 H_4 S O_2$	700.4 »

Horstmann.

Ueber Brechungs- und Farbenzerstreuungsvermögen einer Anzahl isomorpher zweiaxiger Krystalle, von Fr. L. Perrot (*Compt. rend.* **111**, 967—969). Die untersuchten Salze sind: $ZnSO_4 + R_2SO_4 + 6H_2O$ (R = K, Rb, Cs, NH_4, Tl_2) und $MgSO_4 + Rb_2SO_4 + 6H_2O$; Verfasser theilt die beobachteten Zahlen mit und hebt hervor, dass in der Reihe der Zinkdoppelsalze 1. mit steigendem Index die Doppelbrechung ($\alpha_D - \gamma_D$) sinkt (das Thalliumsalz ausgenommen) und 2. mit steigendem Moleculargewicht der Index zunimmt (das Ammoniumsalz ausgenommen). Gabriel.

Ueber die Verbindungen des Ammoniakgases mit den Chloriden und Bromiden des Phosphors, von A. Besson (*Compt. rend.* **111**, 972—974). Für das aus Phosphortrichlorid und Ammoniak er-

hältliche weisse Product findet Verfasser in Uebereinstimmung mit Rose die Formel $PCl_3 . 5NH_3$. Leitet man Ammoniak langsam in eine Lösung von Phosphorpentachlorid in Tetrachlorkohlenstoff, so fällt $PCl_5 . 8NH_3$ als weisser amorpher Niederschlag, welcher sich noch nicht bei 200° zersetzt. Aus Phosphorpentabromid gewinnt man eine ähnliche Verbindung von der Formel $PBr_5 . 9NH_3$. Durch Einleiten von Phosphorwasserstoffgas in Phosphortrichlorid oder -bromid wird fester Phosphorwasserstoff P_2H erhalten. Gabriel.

Ueber eine Reihe neuer, vom Nitrosoruthenchlorid sich ableitender Ammoniumverbindungen, von A. Joly (*Compt. rend.* 111, 969—972). Wenn man eine Lösung von $Ru . NO . OH . 4NH_3 . Cl_2$, welches aus Ammoniak und $RuNOCl_3$ entsteht (*diese Berichte* XXII, Ref. 545) mit viel Salzsäure eindampft, so scheidet sich ein wenig wasserlösliches rosenrothes Pulver ab, welches aus heissem Wasser umkrystallisirt orangefarbene Kryställchen von $Ru . NO . 4NH_3 . Cl_3$ ergiebt. Aus dem Chlorid gewinnt man mittelst Platinchlorids $Ru . NO . 4NH_3 . Cl_3 . PtCl_4$ (krystallinisch). Die Mutterlauge, aus welcher das Salz $Ru . NO . 4NH_3Cl_3$ ausgefallen ist, besitzt die Farbe des Kaliumbichromates und giebt bei freiwilligem Verdunsten rothe oder orangegelbe, klinorhombische Prismen von $Ru . NO . 4NH_3 . OH . Cl_2 . HCl + H_2O$, aus welchen ein Platinsalz $Ru . NO . 4NH_3 . OH . Cl_2 . PtCl_4$ (krystallinisch) gewonnen werden kann. — Mit Brom- und Jodwasserstoffsäure entstehen die entsprechenden Bromide und Jodide. — Aus $Ru . NO . 4NH_3 . Cl_3$ wird mit Silbernitrat $Ru . NO . 4NH_3 . (NO_3)_4$ und durch Kochen mit Salpetersäure $Ru . NO . 4NH_3 . OH . (NO_3)_2 + HNO_3$ erhalten. Mittelst Schwefelsäure wurde aus dem Chlorid das Sulfat $4(Ru . NO . 4NH_3) . 6SO_4 . H_2SO_4 + aq$ (gelbe Nadeln) gewonnen, welches durch wenig kaltes Wasser in $2(Ru . NO . 4NH_3)3SO_4 + 10H_2O$ (perlmutterglänzende Nadeln) übergeht. Das früher beschriebene $Ru . NO . NH_3 . OH . SO_4 + H_2O$ verwandelt sich, wenn man es bei Anwesenheit eines geringen Ueberschusses Schwefelsäure umkrystallisirt, in orangerothe Krystalle von $Ru . NO . 4NH_3 . OH . SO_4 . H_2SO_4 + aq$. Aus allen diesen Salzen entsteht beim Kochen mit Kali das Oxyd $Ru(NO)(OH)_3$, welches im überschüssigen Alkali gelöst bleibt und durch Zusatz von Salzsäure in das Ausgangsproduct $Ru . NO . Cl_3 . 2KCl$ zurückgeht. Gabriel.

Eine Methode zur Gewinnung reiner Phosphorsäure, als Lösung oder in glasigem Zustande, von M. Nicolas (*Compt. rend.* 111, 974—975), besteht darin, dass man Calciumphosphat in einer Bleischaale unter Umrühren mit Flusssäure zusammenbringt, einige Stunden digerirt, die überschüssige Flusssäure verjagt und die Lösung der Phosphorsäure vom Fluorcalcium abfiltrirt u. s. w. Gabriel.

Zur Chemie des Accumulators, von Mathias Cantor (*Monatsh. f. Chem.* 11, 433—451). Die im Accumulator stattfindenden chemischen Processe sind noch nicht genügend aufgeklärt; so herrscht beispielsweise über die Frage nach der Occlusion des Wasserstoffs noch keine Uebereinstimmung: während nämlich von Gladstone und Tribe, sowie von Frankland keine messbaren Mengen von Wasserstoff im reducirten Blei aufgefunden werden konnten, wird von anderen Seiten (Streinitz, Drzewiecki, Schoop) eine beträchtliche Aufnahme von Wasserstoff seitens des Bleis angenommen. — Verfasser hat deshalb eine quantitative Untersuchung der Reactionen, welche bei der Ladung und Entladung eines Accumulators verlaufen, mit geeigneten Apparaten (s. das Original) angestellt und Folgendes gefunden. Durch den Ladungsvorgang wird eine Aufnahme von Wasserstoff durch die negative Platte nicht bewirkt. Das in der Platte befindliche Bleioxyd geht in Sulfat über; der elektrische Wasserstoff reducirt das Bleisulfat zu Schwefelsäure und Blei; das frischreducirte Blei zersetzt dagegen die Schwefelsäure unter Bildung von Sulfat und Wasserstoff. Die Ladung wird so lange fortschreiten können, bis zwischen beiden reciproken Processen ein stationärer Zustand hergestellt ist.

Gabriel.

Ueber einen allotropischen Zustand des Silbers, von A. J. A. Prange (*Rec. trav. chim.* IX, 121/133). Verfasser hat nach einer von Carey Lea angegebenen Methode (vergl. *diese Berichte* XXII, Ref. 645) in Wasser lösliches Silber hergestellt und gefunden, dass die Flüssigkeit ein Colloïd in gelöstem Zustande enthält. Er hat ferner das Verhalten dieser Lösung bei der Einwirkung des Lichtes sowohl, wie bei erhöhter Temperatur studirt und gefunden, dass in beiden Fällen eine Abscheidung des gelösten Silbers erfolgt. Die grösste Concentration der Lösung, welche der Verfasser beobachtete, war die von 4.75 g im Liter. Um die Eigenschaften der zweiten von Lea beschriebenen Modifikation des Silbers studiren zu können, wurde zuvörderst das zur Herstellung des Präparates angegebene Verfahren in einer Weise abgeändert, welche es gestattet, grössere Mengen in kurzer Zeit rein zu erhalten. Die mit Hülfe von Eisensulfat und citronensaurem Natron gefällte Silbernitratlösung wurde durch Decantiren vom Niederschlage getrennt und letzterer in Wasser gelöst. Auf Zusatz von Ammonnitrat scheidet sich das Silber ab, das durch Auswaschen mit Wasser unter Zusatz von Ammonnitrat gereinigt wird. Man wäscht alsdann auf dem Filter mit Alkohol aus und trocknet die Substanz im Exsiccator. Alle diese Operationen sind im Dunkeln vorzunehmen. Das so gewonnene Silber ist in Wasser nicht mehr löslich; es ist nicht ganz reines Silber, jedoch ist das Vorhandensein von Ag_4O ausgeschlossen, da die Substanz beim Glühen keinen Sauerstoff abgiebt.

Freund.

Ueber die Messung von Dampftensionen nach der statischen und der dynamischen Methode, von G. W. A. Kahlbaum (Separatabdr. aus: *Arch. d. Sciences phys. et nat.* XXIV [1890], p. 351—360). Vergleicht man die Resultate, welche für die Dampftensionen von Fettsäuren von Landolt u. A. gefunden wurden dadurch, dass sie den in der Barometerleere bei bestimmten Temperaturen durch die vergasten Substanzen ausgeübten Druck maassen (statische Methode), mit denjenigen des Verfassers, welcher für bestimmte Drucke die Siedepunkte ermittelte (dynamische Methode), so findet man recht erhebliche, wenn auch mit gewisser Regelmässigkeit verlaufende, Abweichungen. Verf. unterwirft daher die alte Frage, ob beide Methoden der Dampftensionsbestimmung verschiedene oder übereinstimmende Resultate geben, einer neuen Prüfung und findet, dass für Wasser, Quecksilber und Isovaleriansäure eine sehr gute Uebereinstimmung der nach beiden Methoden erlangten Resultate gewonnen wird. Foerster.

Ueber die Einschliessung von Sauerstoff durch Silber, von B. Brauner (Separatabdr. aus: *Bull. de l'Acad. royale de Belgique* 3. ser. XVIII [1889], p. 81—90). Die unter Ausschluss, beziehentlich Zurechnungziehung der etwa am Silber oder an den Glaswänden des das Silber enthaltenden Gefässes adhärirenden Luft angestellten Versuche des Verf. haben ergeben, dass die von geschmolzenem Silber occludirte Menge von Sauerstoff ausserordentlich gering ist, nämlich nur 0,0005 pCt. beträgt, also nur den sechsten bis zwölften Theil der in dem reinsten, nicht destillirten von Stas hergestellten Silber noch erhaltenen Verunreinigungen. Foerster.

Cyan in der Gasfabrikation, von W. Leybold (Separatabdr. aus: *Schilling's Journal für Gasbeleuchtung und Wasserversorgung*). Die Erfahrungen des Verfassers führen dahin, dass die stärkste Anreicherung an Berlinerblau in der Reinigungsmasse statt hat, wenn das Ammoniak vorher möglichst vollständig entfernt ist, die Masse also neutral ist. Im anderen Falle geht ein erheblicher Theil des Cyans in Rhodanammonium über. Auch die neuerdings nach dem Verfahren von Wilm und Knublauch auf nassem Wege erzielte vollkommene Ueberführung des Cyans in Berlinerblau verspricht eine gegen die bisherige wesentlich vortheilhaftere Verwerthung dieses schätzbaren Nebenbestandtheiles des Leuchtgases. Foerster.

Organische Chemie.

Zur Frage der Constitution des Thioharnstoffes (I), von L. Storch (*Monatsh. für Chem.* 11, 452—471). Für den Thioharnstoff kommen bekanntlich die Formeln (I) $CS(NH_2)_2$ und (II) $NH:C(SH)NH_2$ in Betracht. Da nun Verfasser durch Oxydation in saurer Lösung auf verschiedenen Wegen (mit Jod, Chamäleon, Kaliumchlorat, Salpetrigsäure, Wasserstoffsuperoxyd) den Thioharnstoff in Salze eines Disulfids $NH:C(NH_2).S.S(NH_2)C:NH$ = Carboamidoimidodisulfids (vergl. Maly, *diese Berichte* XXIII, Ref. 649 f.) überzuführen vermochte, so erscheint die Annahme berechtigt, dass sich Thioharnstoff in saurer Lösung wie ein Mercaptan (Formel II) verhält. Das freie Disulfid darzustellen misslang. Zur Bereitung seines schwerlöslichen Nitrates werden z. B. 5.5 g Thioharnstoff in 100 ccm Wasser und 110 ccm Salpetersäure (d = 1.22) mit Eis gekühlt und mit 253,5 cc 0.6619fach normalem Chamäleon versetzt; das bald ausfallende Nitrat wird nach einstündigem Stehen in der Kälte abfiltrirt und mit Eiswasser gewaschen. Das Nitrat (=114—123 pCt. des Thioharnstoffs) bildet Prismen, zerfällt unter Wasser bei gewöhnlicher Temperatur allmählich unter Gasentwicklung und ist nach dem Trocknen nur um 0° halbwegs beständig.

Gabriel

Ueber Veratrin, von Sigmund Stransky (*Monatsh. für Chem.* 11, 482—485). Verfasser theilt im Hinblick auf die Publikation von F. B. Ahrens (*diese Berichte* XXIII, 2700) Folgendes mit. Durch Kochen von käuflichem Veratrin mit alkoholischem Kali wurde Bosetti's Gemenge von Cevidin und Veratroïn, sowie Angelicasäure und Veratrumsäure (Schmp. 179.5°) erhalten; das hellgelbe harzige Basengemenge lieferte bei der Destillation mit Kalilauge Methylamin und ein nach Pyridinbasen riechendes gelbes Oel. Aus Veratrin wurde mittelst Chamäleons spurenweise Oxalsäure erhalten.

Gabriel.

Ueber die Einwirkung von Acetonen auf organische Zinkverbindungen, von M. Delacre (Separatabdr. aus: *Bull. de l'Acad. roy. de Belgique* 3. ser., XVIII [1889], p. 705—712). Der Mechanismus der Synthese von tertiären Alkoholen aus Säurechloriden und Zinkalkylen lässt sich auf Grund der Versuche von Sokoloff (*diese Berichte* XXII, Ref. 485) ungezwungener als nach Saytzeff und Wagner nach der Butlerow'schen Hypothese so erklären, dass als Zwischenproducte Ketone entstehen, welche dann mit weiterem Zinkalkyl tertiäre Alkohole geben. Die Versuche des Verfassers zielten dahin, für diese Erklärung eine Stütze zu geben. Jedoch hat derselbe dies nicht erreicht, vielmehr sind die Ergebnisse seiner Arbeit

folgende: Benzophenon giebt, mit Zinkäthyl auf dem Wasserbade digerirt, Benzhydrol. Zinkmethyl wirkt nicht auf Benzophenon; wird aber letzteres auf dem Wasserbade mit Jodmethyl und einem Kupferzinkpaar digerirt, so entsteht Benzpinakon. Foerster.

Untersuchungen über die Türkischrothöle, von P. Juillard (Separatabdr. aus: *Arch. d. Sciences phys. et nat.* XXIV [1890], p. 134—148). Das aus Ricinusöl durch Schwefelsäure gewonnene Türkischrotöl enthält stets etwa 50 pCt. des in jenem enthaltenen Glycerins und wird durch Alkali in Ricinusölsäure, Sulforicinusölsäure und Glycerin gespalten, besteht also nicht, wie Benedikt und Ulzer, (*diese Berichte* XX, Ref. 472) sowie Andere glauben, nur aus einem Gemenge von Ricinusölsäure und Sulforicinusölsäure. Durch Verseifung mit warmem Wasser wird alles Glycerin und alle Schwefelsäure abgeschieden; neben der entstehenden Ricinusölsäure bildet sich dabei aber auch ein Oel von schwach sauren Eigenschaften, welches in Alkohol nur wenig löslich ist und ein sehr hohes Moleculargewicht besitzt. Dasselbe entsteht auch, wenn man Türkischrothöl mehrere Wochen sich selbst überlässt. Es ist ein Gemenge verschiedener Polyricinusölsäuren. Es konnten abgeschieden und durch Analyse und kryoskopische Moleculargewichtsbestimmung erkannt werden: 1. die in kaltem Alkohol unlösliche Pentaricinusölsäure; 2. die in 95procentigem Spiritus leicht lösliche Diricinusölsäure, welche sich ausser durch ihr Moleculargewicht von der Ricinusölsäure dadurch unterscheidet, dass sie ein in Wasser unlösliches, in Alkohol lösliches Natronsalz bildet; 3. die in viel kaltem Alkohol lösliche, bei starker Abkühlung aber daraus zum Theil sich abscheidende Triricinusölsäure. Alle diese Säuren sind Oele; durch alkoholisches Kali werden sie leicht in Ricinusölsäure verwandelt. — Benzol entzieht dem Türkischrothöl fette Säuren. Der Rückstand löst sich in Aether; die ätherische Lösung erleidet bei längerem Stehen eine Selbstzersetzung, indem sich Schwefelsäure abscheidet und die Fettsäuren im Aether gelöst bleiben. Sowohl die beim Verdampfen des letzteren erhaltenen, als die anfangs in Benzol gelösten Fettsäuren haben ein höheres Moleculargewicht als es die Ricinusölsäure besitzt. Aus dem Ergebniss seiner Versuche zieht Verf. den Schluss, dass das Türkischrothöl aus Schwefelsäure- und Glycerinschwefelsäureäthern der Ricinusölsäure und mehrerer Polyricinusölsäuren besteht, und diese mit ihren Zersetzungsproducten, den freien Fettsäuren, vermischt sind, unter denen die Ricinusölsäure vorwaltet. Foerster.

Ueber Cyanäthylacetat, von P. Henry (Separatabdr. aus: *Bull. de l'Acad. roy. de Belgique* 3. ser., XVIII [1889], p. 702—705). Durch Einwirkung von Milchsäurenitril auf Acetylchlorid entsteht Essigsäure-α-cyanester $CH_3CO_2CH.CN.CH_3$, eine angenehm riechende

Flüssigkeit, die bei 761 mm Druck bei 173—175° siedet, bei —75° fest ist und bei 13° die Dichte 1.0292 besitzt. Der Körper ist isomer mit zwei bereits von L. Henry dargestellten Verbindungen: dem Essigsäure-β-cyanäthylester $CH_3CO_2CH_2CH_2CN$ (*diese Berichte* XIX, Ref. 294) und dem Cyanessigsäureäthylester $CNCH_2CO_2C_2H_5$ (*diese Berichte* XX, Ref. 477). Foerster.

Ueber einige Derivate des Malonitrils, sowie des Aethylesters und des Amids der Cyanessigsäure, von P. Henry (Separatabdr. aus: *Bull. de l'Acad. roy. de Belgique* 3. ser., XVIII, [1889], p. 670—671). Nach der von L. Henry (*diese Berichte* XX, Ref. 477) angegebenen Methode der Einführung von Alkylresten in den Cyanessigsäureäthylester werden eine Reihe solcher, zum Theil von jenem Forscher kurz skizzirten Verbindungen hergestellt und näher beschrieben. Methylcyanessigsäureäthylester, Sdp. 198° bei 751 mm Druck, $d_{18.6°}$ = 1.0118. Dieser Körper ist auch bereits von Zelinsky (*diese Berichte* XXI, 3162) erhalten worden. Aethylcyanessigsäureäthylester (vergl. Markownikoff, *Lieb. Ann.* 182, 330), Sdp. 205°—206° bei 764 mm Druck, $d_{18.6°}$ = 0.9951. Normalpropylcyanessigsäureäthylester, Sdp. 221°—222° bei 763 mm Druck, $d_{18.6°}$ = 0.9822. Isopropylcyanessigsäureäthylester, Sdp. 214°, $d_{18.6°}$ = 0.9864. Allylcyanessigsäureäthylester, Sdp. 223° bei 759 mm Druck, $d_{18.6°}$ = 0.9780. Alle diese Ester sind mit Ausnahme des Wassers in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich. Durch Ammoniak konnten aus ihnen die folgenden Amide erhalten werden: Methylcyanessigsäureamid, Schmp. 81°, Sdp. 267° bei 755 mm Druck. Aethylcyanessigsäureamid, Schmp. 113°, Sdp. 276° bei 755 mm Druck. Propylcyanessigsäureamid, Schmp. 118°, Sdp. 281° bei 755 mm Druck. Isopropylcyanessigsäureamid, Schmp. 125°, Sdp. 277° bei 755 mm Druck. Allylcyanessigsäureamid, Schmp. 98°, Sdp. 289° bei 755 mm Druck. Isobutylcyanessigsäureamid, Schmp. 93°, Sdp. 275° bei 755 mm Druck. Die vier letzten Substanzen erleiden bei der Destillation eine theilweise Zersetzung. Alle genannten Amide sind in kaltem Wasser schwer, in warmem Wasser und in Alkohol leichter löslich, unlöslich in Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff. Durch Zersetzung von Malonsäureestern mit Ammoniak wurden folgende Amide erhalten: Methylmalonsäureamid, Schmp. 207°. Aethylmalonsäureamid, Schmp. 212°. Propylmalonsäureamid, Schmp. 182—183°. Die Löslichkeitsverhältnisse sind ähnlich wie bei den obigen Amiden. Durch Destillation der Malonsäureamide über Phosphorpentoxyd wurden folgende Nitrile dargestellt: Methylmalonitril, lange Nadeln, Schmp. 26.2°, Sdp. 197—198° bei 758 mm Druck. Aethylmalonitril, Schmp. —32°, Sdp. 206° bei 756 mm Druck; $d_{11°}$ = 0.9515. Propylmalonitril,

Schmp. —42°, Sdp. 216—217° bei 752 mm Druck; $d_{18.6°}$ = 0.9224. Isopropylmalonitril, Schmp. —37°, Sdp. 204.5° bei 752 mm Druck, $d_{18.6°}$ = 0.9228. Allylmalonitril, Schmp. —12°, Sdp. 217—218° bei 753 mm Druck; $d_{18.6°}$ = 1.0251. Isobutylmalonitril Schmp. —39° —41°, Sdp. 222° bei 763 mm Druck; $d_{18.6°}$ = 0.9116. Alle diese Nitrile sind in Wasser und Schwefelkohlenstoff unlöslich, in den anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln löslich; mit ammoniakalischer Silberlösung geben sie weisse, krystallinische, sehr leicht zersetzliche Niederschläge. Die Arbeit schliesst mit einigen Betrachtungen über die an den vorgenannten Reihen von Verbindungen beobachteten Schmelzpunkte und Siedepunkte. Foerster.

Ueber die Körper mit einem Kohlenstoffatom, von L. Henry (Separatabdruck aus: *Bull. de l'Acad. roy. de Belgique* 3. ser., XIX [1890], 348—352). Von der im Wesentlichen bereits in *diesen Berichten* XXIII, Ref. 385, mitgetheilten Arbeit ist nachzutragen, dass es mit Hülfe einer methylalkoholischen Jodnatriumlösung leicht gelingt, Methylchlorid vollständig in Methyljodid zu verwandeln, wenn man die Substanzen in Druckflaschen gelinde erhitzt. Auch Methylenchlorid lässt sich auf dieselbe Weise sehr bequem in Methylenjodid umwandeln; als Zwischenproduct entsteht das bei 108—110° siedende Chlorjodmethylen. Foerster.

Untersuchungen über die Flüchtigkeit kohlenstoffhaltiger Verbindungen, von L. Henry (Separatabdruck aus: *Bull. de l'Acad. roy. de Belgique* 3. ser., XVIII [1889], 168—182 und XIX [1890], 339—347). Für die bereits beobachteten Regelmässigkeiten in den Siedepunkten organischer Verbindungen (vergl. *diese Berichte* XIX, Ref. 294 und XXI, Ref. 353) werden neue Beispiele angeführt. Es kann jedoch hier nur auf diese Abschnitte der vorliegenden Arbeit verwiesen werden, und können nur die vom Verfasser neu dargestellten Körper erwähnt werden. β-Cyanpropionsäureester, aus β-Jodpropionsäureäther dargestellt, siedet bei 228° und hat die Dichte $d_{18.6°}$ = 1.0314. γ-Cyanbuttersäureester siedet bei 245° und hat die Dichte $d_{18.6°}$ = 1.0062. Durch Ammoniak entstehen aus diesen Estern die entsprechenden Amide: β-Cyanpropionamid, Schmp. 97° und γ-Cyanbutyramid, Schmp. 69—70°; beide sind in Wasser löslich. — Wenn in einer normalen Kohlenstoffkette der Wasserstoff einer CH_2-Gruppe substituirt wird, so ändern sich die Eigenschaften der entstehenden Körper wenig, wenn die Substitution an verschiedenen Kohlenstoffatomen erfolgt (vergl. Diäthylcarbinol Sdp. 116.5°, Methylpropylcarbinol Sdp. 118.5°; die entsprechenden Jodide sieden bei 145—146°, beziehentlich 144—145°). Ist aber an einer endständigen Methylgruppe gleichzeitig eine Substitution erfolgt,

so ist für die Eigenschaften der resultirenden Substanz der Ort, an welchem die Substitution in der weiteren Kette stattgefunden hat, von Bedeutung. Dies zeigt sich in der folgenden Reihe von Verbindungen. Acetyl-α-oxybutyronitril, $CH_3CH_2CH(C_2H_3O_2)CN$, entsteht aus dem durch Einwirkung von Blausäure auf Propionaldehyd gebildeten α-Oxybutyronitril durch Acetylchlorid, Sdp. 186° bei 765 mm Druck, $d_{12°}$ = 1.0027. Acetyl-β-oxybutyronitril aus dem Propylenbromhydrin, $CH_2BrCHOHCH_3$, durch Ueberführen in β-Oxybutyronitril und Behandeln des letzteren mit Acetylchlorid erhalten, Sdp. 210° bei 765 mm Druck, $d_{12°}$ = 1.0253. Acetyl-γ-oxybutironitril aus γ-Chlorbutyronitril (*diese Berichte* XIX, Ref. 12), das zuerst in das entsprechende Jodid verwandelt wird, durch Kaliumacetat dargestellt; Sdp. 237° bei 765 mm Druck, $d_{12°}$ = 1.0578.

Foerster.

Ueber die Monohalogenäther des Aethylenglycols von L. Henry (Separatabdruck aus: *Bull. de l'Acad. roy. de Belgique* 3. ser., XVIII [1889], 182—186). Das Aethylenjodhydrin kann leicht erhalten werden, wenn man moleculare Mengen des Chlorhydrins und Jodnatriums in alkoholischer Lösung am Rückflusskühler im Wasserbade erwärmt, dann den Alkohol verjagt und den Rückstand bei vermindertem Druck destillirt. Bei 762 mm Druck siedet das Jodhydrin bei 176—177° unter theilweiser Zersetzung; unter 25 mm Druck geht es aber bei 85° unzersetzt über. $d_{18.6°}$ = 2.1649. In einem Gemisch von Aether und fester Kohlensäure wird das Jodhydrin zwar dick, krystallisirt aber nicht; ebenso verhalten sich das Chlorhydrin und das Bromhydrin.

Foerster.

Zur Geschichte des Aldehyds von M. Delacre (Separatabdruck aus: *Bull. de l'Acad. roy. de Belgique* 3. ser., XX [1890], 289—295). Die Erklärung, dass Chloral im Gegensatz zu Aldehyd aus dem Grunde ein Hydrat bildet, weil das Chlor in Folge seines negativen Charakters anziehend auf die positiven Hydroxylgruppen wirkt, erscheint mit den Thatsachen in Widerspruch. Denn, wäre jene Erklärung richtig, so müsste z. B. wasserfreies Chloral auch andere positive Radikale leicht oder doch leichter, als Aldehyd es thut, zu binden im Stande sein. Nun aber wirkt Methylalkohol bei gewöhnlicher Temperatur unter Wärmeentwickelung auf Aldehyd und es bildet sich Dimethylacetal. Chloral reagirt unter diesen Bedingungen aber noch nicht, sondern erst bei andauerndem Erhitzen auf 100° in geschlossenen Gefässen. Die Stabilität des Chloralhydrats erklärt Verfasser aus der annähernden Gleichheit der Dampfspannung von Chloral und Wasser; bei einem etwaigen Aldehydhydrat hingegen müsste wegen der grossen Verschiedenheit der Dampfspannungen von Aldehyd und Wasser der grösste Theil bereits dissociirt sein. Für

negative Radikale müsste nach der früheren Annahme der Aldehyd eine stärkere Bindekraft besitzen, als das Chloral. Dies trifft in der That zu. Denn während sich aus dem dem Aldehyd nahe stehenden α-Chloressigäther, $CH_3CO_2CHClCH_3$, leicht durch Essigsäure das Aethylidendiacetat darstellen lässt, tritt eine analoge Reaction bei dem mit Chloral in Beziehung stehenden Tetrachloressigäther, $CH_3CO_2CHClCCl_3$, nicht ein.

Foerster.

Ueber Saligeninessigsäure, von P. Biginelli (Separatabdruck aus: *Ann. di Chim.* vol. XII, ser. VI, 1890). Moleculare Mengen von Saligenin und Monochloressigsäure mit der entsprechenden Menge concentrirter Natronlauge erwärmt, vereinigen sich zu Saligeninessigsäure, $C_6H_4.CH_2OH.OCH_2CO_2H$. Dieselbe krystallisirt aus Wasser und bildet glänzende, weisse Krystalle, die bei 120° schmelzen. Blei- und Calciumsalz sind pulvrige Niederschläge, das Baryumsalz ist löslich. Das Silbersalz krystallisirt mit 2 Molekülen Krystallwasser. Im trocknen Luftstrom auf 108—110° erhitzt, verliert die Substanz 1 Mol. Wasser und giebt einen caramelartigen, bei 140° schmelzenden Körper, der in den gewöhnlichen Lösungsmitteln sich nicht löst und nur von warmen Alkalilösungen aufgenommen wird. Verfasser giebt ihm die Formel: $C_6H_4\begin{matrix}\diagup OCH_2CO_2CH_2\diagdown\\ \diagdown CH_2CO_2CH_2O\diagup\end{matrix}C_6H_4$.

Foerster.

Ueber die Einwirkung von Methylchloroform auf Phenol bei Gegenwart von Kali oder von Natron, von P. Biginelli (Separatabdruck aus: *Ann. di Chim.* Vol. XII., ser. VI, 1890). Versuche, nach der Reimer'schen Reaction bei Anwendung von Methylchloroform zu Oxybenzophenon zu gelangen, führten nicht zu dem gewünschten Ziele. Erhitzt man Phenol 14—16 Stunden mit Methylchloroform und 40—50 procentiger Kalilauge im Rohr auf 120—125°, so erhält man als einziges gut charakterisirtes Reactionsproduct Krystalle vom Schmp. 95—96°, deren Analyse zeigt, dass in ihnen Aethylendiphenolat, $CH_2 = C(OC_6H_5)_2$, vorliegt. Sie sind in Aether sehr leicht, in kaltem Alkohol schwer löslich und addiren 2 Atome Brom. Der so entstehende Körper bildet glänzende, gelbliche Krystalle vom Schmp. 125°, aus denen Natriumäthylat das Brom in der Wärme abscheidet.

Foerster.

Ueber die Gegenwart eines Cholesterins und eines löslichen Kohlenhydrates in den Samen von Cucumis Melo, von C. Forti (Separatabdruck aus: *Le Stazioni Sperimentali Agrarie Italiane* Vol. XVIII, fasc. V). Im Fette der Samen vom Cucumis Melo findet sich zu etwa 0.1 Procent ein Körper von der Zu-

sammensetzung des gewöhnlichen Cholesterins, jedoch mit etwas abweichenden Eigenschaften. Der Schmp. liegt bei 160°; das molecuiare Rotationsvermögen wurde zu + 14°.17 bestimmt. Die Lösung der Substanz in Chloroform wird durch Schwefelsäure vom spec. G. 1.84 erst gelb, dann violett, dann blau; in beiden Fällen zeigt die Lösung, ebenso wie die sich rothbraun färbende Schwefelsäure, grüne Fluorescenz. Verdampft man die Lösung von Chloroform mit sehr wenig Eisenchlorid und Salzsäure, so bleibt ein gelber Rückstand, der beim Erwärmen violett wird und dann zu einer schmutzig-grünen Masse eintrocknet. Das Acetylderivat dieses Cholesterins bildet glänzende Blättchen vom Schmp. 170—173°; *das Benzoylderivat stellt in* Alkohol schwer lösliche Kryställchen vom Schmp. 172—174° dar. — Das wässrige Extract der entfetteten Samen von Cucumis Melo reducirt Fehling'sche Lösung erst beim Erwärmen mit Mineralsäuren; der frisch bereitete Auszug dreht stärker nach rechts, als der mit Säuren gekochte. Aus der wässrigen Lösung hat Verfasser ein Kohlenhydrat in Gestalt eines gelblich weissen, sehr hygroskopischen Pulvers isoliren können. Dasselbe enthielt jedoch noch Asche. Die Phenylhydrazinverbindung, $C_{18}H_{22}N_4O_4$, schmilzt bei 184—186°. Der Körper scheint mit dem Milchzucker verwandt zu sein. Foerster.

Wirkung der salpetrigen Säure auf stickstoffhaltige Körper, von E. A. Klobbie (*Rec. trav. chim.* IX, 134—154). Verfasser hat salpetrige Säure auf folgende Verbindungen einwirken lassen: A) $NH_2.COOCH_3$ wird angegriffen und zersetzt, B) C) D) $NH\begin{cases}CH_3\\COOCH_3\end{cases}$ und zwei Homologe werden angegriffen und nitrosirt, E) $NH\begin{cases}COCH_3\\COOCH_3\end{cases}$ wird angegriffen und zersetzt, F) $NH\begin{cases}COOCH_3\\COOCH_3\end{cases}$ wird nicht angegriffen, G) $N\begin{cases}COCH_3\\CH_3\\COOC_2H_5\end{cases}$ wird nicht angegriffen, H) I) $N\begin{cases}CH_3\\CH_3\\COOC_2H_5\end{cases}$ und ein Homologes werden nicht angegriffen. — Die aus den Verbindungen B, C und D erhaltenen Nitrosoderivate sind Flüssigkeiten. Der Methyläther der Acetylamidoameisensäure, $NH\begin{cases}COCH_3\\COOCH_3\end{cases}$ wurde aus Methylmethan und Acetylchlorid bereitet. Er ist in Wasser, Alkohol und Aether löslich und schmilzt bei 93°. Salpetrige Säure zerlegt ihn gemäss folgender Gleichung:

$$CH_3.CO.NH.COOCH_3 + HNO_2 = CH_3COOH + N_2 + CO_2 + CH_3OH.$$

Die Verbindung F, der Methyläther der Carboxymethylamidoameisensäure, lässt sich aus Chlorameisensäureäther und Urethan vermittelst Natriums gewinnen; der Körper schmilzt bei 134°. Die Herstellung des Aethylesters der Methylacetylamidoameisensäure wurde durch Erhitzen von Methylurethan, Essigsäureanhydrid und Chlorzink bewirkt: $CH_3NH-COOC_2H_5 + (CH_3CO)_2O = CH_3-N\begin{matrix}COCH_3\\COOC_2H_5\end{matrix} + C_2H_4O_2$. Die Verbindung siedet bei 189° und hat das specifische Gewicht 1.083 bei 15°. — Der Körper $CH_3-N\begin{matrix}NO\\COOC_2H_5\end{matrix}$ ist eingehender untersucht worden; er siedet unter einem Druck von 27 mm bei 70° und hat das specifische Gewicht 1.133. Ammoniak in wässriger Lösung zerlegt ihn in folgender Weise: $CH_3N\begin{matrix}NO\\COOC_2H_5\end{matrix} + NH_3 = CH_3NH.NO + NH_2.COOC_2H_5$. An Stelle der Verbindung $CH_3NH.NO$ treten ihre Spaltungsproducte, nämlich Stickstoff und Methylalkohol auf. Das Nitrosomethylurethan lässt sich mit Essigsäure und Zinkstaub reduciren. Die Isolirung des zu erwartenden Hydrazins, $CH_3.N\begin{matrix}NH_2\\COOC_2H_5\end{matrix}$, ist nicht gelungen; dagegen lässt sich aus der Lösung, in welcher das Hydrazin enthalten sein muss, durch Oxydationsmittel das Tetrazon, $\begin{matrix}CH_3 & & CH_3\\ | & & |\\ N-N=N-N\\ | & & |\\ COOC_2H_5 & & COOC_2H_5\end{matrix}$, gewinnen. Diese Substanz ist in Eisessig, nicht aber in Wasser löslich. Sie schmilzt bei 127—128° und sublimirt bei etwa 180°. Der entsprechende Methyläther der Dimethyltetrazondicarbonsäure, $\left(\begin{matrix}CH_3\\ |\\ N-N=\\ |\\ COOCH_3\end{matrix}\right)_2$ schmilzt bei 184°, während der Schmelzpunkt des Körpers $\left(\begin{matrix}C_2H_5\\ |\\ N-N=\\ |\\ COOCH_3\end{matrix}\right)_2$ schon bei 88—89° liegt.

Freund.

Beitrag zur Kenntniss des Cupreïns, von A. C. Oudemans jr. (*Rec. trav. chim.* IX, 171—183, vergl. *diese Berichte* XXII, Ref. 342). Verfasser hat folgende Salze des Cupreïns bereitet: Cupreïnkalium, $C_{19}H_{21}KN_2O_2 + 8H_2O$. Dasselbe krystallisirt in hexagonalen La-

mellen, welche beim Erhitzen auf 115° 7 Mol. Wasser abgeben. Die entsprechende Natriumverbindung, $C_{19}H_{21}NaN_2O_2$, krystallisirt entweder mit 5 oder mit 8 Molekülen Wasser. Das Ammoniumsalz wurde nicht in krystallisirtem Zustande gewonnen, scheint jedoch entgegen der Annahme Hesse's existenzfähig zu sein. Ferner ist das specifische Rotationsvermögen des Cupreïns, welches schon früher für die Lösungen in Säuren bestimmt war, nunmehr bei Gegenwart wechselnder Mengen von Alkalien ermittelt worden. Gegen Säuren verhält sich das Cupreïn wie eine zweiwerthige Base, gegen Basen wie eine einwertige Säure. In Uebereinstimmung mit diesem Verhalten steht das Factum, dass das Rotationsvermögen des Alkaloïds unter dem Einfluss von Säuren beträchtlich abweicht in den beiden Sättigungszuständen, während es in Gegenwart von Alkalien, bei einem Ueberschuss von letzterem, unverändert etwa —205° beträgt. Freund.

Ueber das asymmetrische Trinitrobenzol (1.2.4.), von C. A. Lobry de Bruyn (*Rec. trav. chim.* IX, 184—196). Als Ausgangsmaterial diente *p*-Dinitrobenzol, welches mehrere Tage mit einem Gemisch von Salpeter- und Schwefelsäure unter allmählicher Steigerung der Temperatur erhitzt wurde. Das Reactionsproduct ist ein Gemisch von Tri- und Dinitrobenzol. Durch Erhitzen des Gemenges auf 150° und Einleiten von Kohlensäure lässt sich das letztere, welches leichter flüchtig ist, fast vollständig entfernen. Der Rückstand wird erst aus concentrirter Salpetersäure, dann aus Alkohol oder Aether umkrystallisirt. Die neue Verbindung schmilzt bei 57.5°. Durch Erhitzen mit Natriummethylat entsteht daraus das Dinitroanisol, $C_6H_3<^{OCH_3\ 1.}_{(NO_2)_2\ 2.4}$, Schmp. 88°. Das Dinitrophenetol, $C_6H_3<^{OC_2H_5\ 1.}_{(NO_2)_2\ 2.4}$, schmilzt bei 86°. Unter dem Einfluss von Natronhydrat oder Soda entsteht aus dem Trinitrokörper das Dinitrophenol, indem die Nitrogruppe in 1 durch Hydroxyl ersetzt wird. Freund.

Ueber die Verwandlung des *o*-Chlor- und *o*-Bromnitrobenzols in *o*-Nitroanisol und *o*-Nitrophenetol, von C. A. Lobry de Bruyn (*Rec. trav. chim.* IX, 197—207). *o*-Chlornitrobenzol geht bei der Einwirkung von Natriummethylat quantitativ in das Nitroanisol über, während die entsprechende Bromverbindung nicht vollständig umgesetzt wird. Bei der Anwendung von *o*-Chlornitrobenzol und Natriumäthylat entsteht ein Product, welches 80 pCt. Nitrophenetol enthält; von der Bromverbindung werden nur zwei Drittel umgewandelt. Freund.

Ueber die directe Substitution in der aromatischen Reihe, von C. A. Lobry de Bruyn (*Rec. trav. chim.* IX, 210—219). Die bisher beobachteten Facten haben zu der empirischen Regel geführt, dass, wenn sich in einer aromatischen Verbindung zwei Nitrogruppen

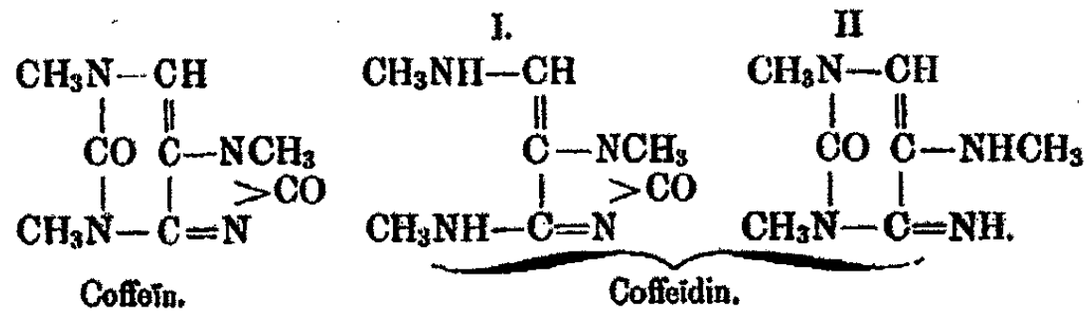
in *o*-Stellung zu einander befinden, eine derselben leicht gegen Hydroxyl oder den Rest des Ammoniaks austauschbar ist, während eine derartige Reaction nicht eintritt, wenn die beiden Nitrogruppen die *m*- oder *p*-Stellung einnehmen. Verfasser hat nun im Gegensatz zu den Beobachtungen von Hepp gefunden, dass das *p*-Dinitrobenzol beim Kochen mit Natronlauge in das *p*-Nitrophenolat sich verwandelt und in ähnlicher Weise Natriummethylat und Natriumäthylat unter Bildung von *p*-Nitroanisol und *p*-Nitrophenetol einwirken. Er stellt mit Bezug hierauf vorläufig folgende Regel auf: Wenn die Nitrogruppe oder ein Atom Chlor oder Brom im Benzol sich in *o*- oder *p*-Stellung in Bezug auf eine Nitrogruppe befinden, kann man für die ersteren Hydroxyl, Oxymethyl, Oxyäthyl oder den Rest von Ammoniak oder einem Amin einführen. Diese Regel wird nach des Verfassers Ansicht wahrscheinlich modificirt werden müssen, wenn weitere Erfahrungen vorliegen. Vor allem sollen mit den *m*-Verbindungen Versuche bei sehr hohen Temperaturen angestellt werden. Freund.

Ueber die Bildung des symmetrischen Dinitrophenols, von C. A. Lobry de Bruyn (*Rec. trav. chim.* IX, 208—209). Das symmetrische Trinitrobenzol verwandelt sich, wenn man es mit Natriummethylat kocht, leicht in das Dinitroanisol, welches bei 105° schmilzt. Durch Erhitzen desselben mit Salzsäure auf 170 — 180° wird es in das Dinitrophenol, $C_6H_3(NO_2)_2OH$, 1.3.5 übergeführt. Mit der Herstellung dieser Verbindung sind sämmtliche sechs Isomeren bekannt, welche die Theorie vorhersieht. Der neue Körper schmilzt bei 122°. Freund.

Bildung von Estern und Anhydriden mittelst Chlorkohlensäureäthyläthers, von Robert Otto und Wilhelm Otto (*Arch. d. Pharm.* 228, 499—516). Ueber den Verlauf der Reaction haben die Verfasser bereits selbst vor einiger Zeit in *diesen Berichten* XXI, 1516, kurzen Bericht erstattet. Die Reaction ist jetzt unter Anwendung von noch einigen anderen Säuren studirt worden. Es hat sich dabei ergeben, dass sich die Phenylessigsäure in ihrem Verhalten den Fettsäuren anschliesst. Zweibasische Säuren reagiren etwas anders, wie die einbasischen. So lieferte bernsteinsaures Kalium, mit Chlorkohlensäureäther behandelt, Bernsteinsäure und Aethylbernsteinsäure, und in analoger Weise zerfiel auch die Phtalsäure. Freund.

Ueber das Coffeïdin, von E. Schmidt und M. Wernicke (*Arch. d. Pharm.* 228, 516 — 543). Die Verfasser haben das von Strecker angegebene Verfahren zur Herstellung von Coffeïdin in folgender Weise abgeändert: 10 g Coffeïn werden mit 25 g Barythydrat und 120 ccm Wasser bis zur Lösung erhitzt und etwa eine halbe Stunde in ruhigem Kochen erhalten. Das mit etwa 100—150 ccm heissem Wasser verdünnte Reactionsproduct wird zur Entfernung des entstandenen Baryumcarbonats filtrirt, das Filtrat vom überschüssigen

Baryt befreit und bis zur Syrupconsistenz eingeengt. Beim Zusammenreiben mit Schwefelsäure krystallisirt das Coffeïdinsulfat, von welchem bei Verarbeitung der Mutterlaugen 40 pCt. der theoretischen Ausbeute gewonnen wurden. Während das Coffeïdin bisher nur als öliges Liquidum bekannt war, ist es den Verfassern nunmehr gelungen, dasselbe krystallisirt zu erhalten, indem sie reines Sulfat mit Barythydrat mischten und die mit Wasser angefeuchtete Masse mit Chloroform erschöpften. Bei freiwilliger Verdunstung hinterblieb eine Flüssigkeit, die bald krystallinisch erstarrte. Aus Aether krystallisirt, wurde das Coffeïdin als farblose, bei 94° schmelzende und leicht zersetzliche Krystallmasse erhalten. Von Salzen wurde das Hydrojodid, $C_7H_{12}N_4O.HJ$, das Hydrochlorid, $C_7H_{12}N_4O.HCl$, das Nitrat, $C_7H_{12}N_4O.HNO_3$ und die Platindoppelverbindung $(C_7H_{12}N_4O.HCl)_2.PtCl_4 + 4H_2O$ analysirt. Die Verfasser haben ferner das Coffeïdin mit verschiedenen Oxydationsmitteln behandelt. Zur Anwendung gelangte Salpetersäure, 1.4 spec. Gew., Kaliumbichromat und Schwefelsäure, Brom und endlich Kaliumchlorat und Salzsäure. In allen diesen Fällen liess sich durch Ausschütteln des Reactionsproductes mit Aether Cholestrophan vom Schmp. 146 — 147° nachweisen, während ausserdem Kohlensäure, Ammoniak und Methylamin gebildet wird. In derselben Weise wie durch Barythydrat wird das Coffeïdin auch beim Erhitzen mit Salzsäure auf 150—160° zerlegt. In dem von Ammoniak und Methylamin befreiten Reactionsproducte wurde Ameisensäure und Sarkosin nachgewiesen. Bei der Behandlung des Coffeïdins mit Jodmethyl entsteht zuerst jodwasserstoffsaures Methylcoffeïdin, aus welchem die freie Base $(C_7H_{11}(CH_3)N_4O)$ in Form einer in Wasser, Alkohol und Chloroform leicht löslichen, bei 86—88° schmelzenden krystallinischen Masse gewonnen wurde. Das Platindoppelsalz hat die Zusammensetzung $(C_7H_{11}(CH_3)N_4O.HCl)_2PtCl_4 + 4H_2O$. Lässt man auf Methylcoffeïdin nochmals Jodmethyl einwirken, so entsteht das Jodhydrat des Dimethylcoffeïdins, $C_7H_{10}(CH_3)_2N_4O$, welches, aus dem Salz in Freiheit gesetzt, als blättrig-krystallinische Masse erhalten wurde. Was die Ueberführung des Coffeïns in Coffeïdin betrifft, so haben Maly und Andreasch beobachtet, dass zuerst unter Addition von einem Molekül Wasser eine Carbonsäure gebildet wird, welche unter Abspaltung von Kohlensäure in das Coffeïdin übergeht. Da diese Addition von Wasser an zwei Stellen des Coffeïnmoleküls vor sich gehen kann, so sind für das Coffeïdin zwei Formeln möglich:



Während E. Fischer, Maly und Andreasch sich für die erste Formel entschieden haben, neigen die Verfasser mehr der zweiten Formel zu, weil dieselbe, wenn man von molecularen Umlagerungen absieht, die Bildung von Cholestrophan bei der Oxydation leicht erklärt. Freund.

Beiträge zur Kenntniss des Ostruthins, von August Jassoy (*Arch. d. Pharm.* 228, 544—563). Verfasser hat bei Verarbeitung verschiedenartiger Imperatoriarhizome stets nur ein und denselben Bitterstoff, nämlich die von Gorup-Besanez als Ostruthin bezeichnete Verbindung, zu isoliren vermocht. Die Reinigung des Körpers erfolgte durch Lösung desselben in Alkohol unter Zusatz von Kalihydrat und Ausfällen des Bitterstoffes mit Kohlensäure. Aus den Analysen, welche mit der bei 119° schmelzenden Substanz angestellt wurden, ergiebt sich für dieselbe die Formel $C_{18}H_{20}O_3$, während Gorup-Besanez als einfachsten Ausdruck $C_{14}H_{17}O_2$ angenommen hat. Für das Acetylostruthin, $C_{18}H_{19}(C_2H_3O)O_3$, wurde der Schmelzpunkt bei 81° gefunden, die Propionylverbindung, $C_{18}H_{19}(C_3H_5O)O_3$, schmilzt bei 99—100°, das Isobutyrylderivat bei 81°. Das Benzoylostruthin, $C_{18}H_{19}(C_7H_5O)O_3$, zeigt den Schmelzpunkt 93°. Das von Gorup-Besanez beschriebene Product, welches durch Addition von Salzsäure an Ostruthin entsteht, erleidet, wie Verfasser beobachtet hat, schon bei geringer Temperaturerhöhung partielle Zersetzung. Ein Präparat, welches unter sorgfältiger Kühlung bereitet war, ergab Zahlen, welche auf die Zusammensetzung $C_{18}H_{20}O_3(HCl)_2$ hinweisen. Bei der Bromirung, welche in Chloroformlösung vorgenommen wurde, gelang es erst dann eine krystallisirte Verbindung zu gewinnen, als man zur Bindung der entstehenden Bromwasserstoffsäure kohlensaures Natron in der Flüssigkeit suspendirte. Es wurden auf diese Weise bei 168° schmelzende Krystalle erhalten, die wahrscheinlich aus dem Ostruthin durch Addition von 1 Molekül Brom und Substitution eines Wasserstoffatoms entstanden sind, mithin die Formel $C_{18}H_{19}Br_3O_3$ besitzen. Methoxylgruppen sind in dem Ostruthin, wie eine Prüfung nach der Zeisel'schen Methode lehrte, nicht vorhanden. Freund.

Ueber einige Derivate des Morphins, von W. Danckwortt (*Arch. d. Pharm.* 228, 572—595). I. Acetylderivate des Morphins. Verfasser hat eine Anzahl von Versuchen zur Gewinnung von Acetylderivaten des Morphins theils wiederholt, theils neu angestellt. Er hat unter anderem dabei gefunden, dass das Diacetylmorphin beim Kochen mit Wasser eine Acetylgruppe abspaltet und in das α-Monoacetylmorphin übergeht. Ferner wurde nach den Angaben von Becket und Wright die β-Verbindung hergestellt. Das Auftreten eines dritten Isomeren, des γ-Monoacetylmorphin, welches sich bei jenem Process als Nebenproduct bilden soll, konnte von dem Ver-

fasser nicht beobachtet werden. Endlich wurde constatirt, dass durch den Eintritt zweier Acetylgruppen in das Molekül des Morphins die Beständigkeit desselben nicht erhöht wird. Weder durch Einwirkung von Salpetersäure noch durch die von Brom liessen sich charakterisirte Producte isoliren. II. Ueber die Einwirkung von Benzoylchlorid auf Morphin. Hierbei wurde in Uebereinstimmung mit den Angaben von Becket und Wright und im Gegensatz zu denen von Polstorff ein Dibenzoylmorphin erhalten. III. Ueber die Einwirkung des Acetylchlorids auf Oxydimorphin. Oxydimorphin, welches nach den Angaben von Polstorff bereitet worden war, wurde 5 Stunden lang bei 100° mit Acetylchlorid digerirt und das Reactionsproduct, nach Entfernung des überschüssigen Säurechlorids, in Wasser aufgenommen. Durch Zersetzung der Lösung fiel eine Base, die durch Krystallisation aus Aether in schwach gelblichen Krusten vom Schmp. 250—255° erhalten wurde. Der Körper ist ein Tetraacetylproduct von der Zusammensetzung $C_{34}H_{32}(C_2H_3O)_4N_2O_6 + 5H_2O$. Das ziemlich schwer lösliche Chlorhydrat hat die Formel

$$C_{34}H_{32}(C_2H_3O)_4N_2O_6,\ 2HCl + 4H_2O;$$

das Platindoppelsalz enthält 6 Mol. Krystallwasser. IV. Ueber die Einwirkung von Acetylchlorid auf Apomorphin. Zur Anwendung gelangte das Chlorhydrat des Apomorphins, welches nach längerer Behandlung mit dem Säurechlorid sich in eine homogene, klare Masse verwandelt. Nach Entfernung des überschüssigen Acetylchlorids wurde der Rückstand in Alkohol gelöst und mit Aether versetzt. Die nach längerem Stehen ausgeschiedenen Krystalle wurden aus verdünnter Salzsäure umkrystallisirt; sie sind das Chlorhydrat des Monoacetylapomorphins $C_{17}H_{16}(C_2H_3O)NO_2 . HCl$. Freund.

Ueber Berberisalkaloïde, von Ernst Schmidt (*Arch. d. Pharm.* 228, 596—604). Nach einer Uebersicht über die in den letzten Jahren bei der Untersuchung des Berberins gewonnenen Resultate geht der Verfasser auf die Beziehungen ein, in welchen Berberin, Narcotin und Hydrastin zu einander stehen. Nachdem er früher bereits nachgewiesen, dass die aus Berberin dargestellte Hemipinsäure mit der aus Narcotin und Hydrastin gewonnenen identisch ist, hat er jetzt bei der Oxydation des Berberinsulfats mit Permanganat in alkalischer Lösung eine bei 176° schmelzende Säure erhalten. Letztere ist mit der von M. Freund und S. Lachmann aus dem Hydrastin gewonnenen Hydrastsäure, $C_9H_6O_6$, identisch, wodurch ein weiterer Beweis erbracht ist, dass das Berberin zum Hydrastin und somit zum Narcotin in Beziehung steht. Freund.

Ueber Berberin und Hydroberberin, von R. Gaze, H. Schreiber und Ch. Stubbe (*Arch. d. Pharm.* 228, 604—662). I. Berberin. Zur Reindarstellung von Berberin eignet sich das von Schreiber zu-

erst beschriebene Acetonberberin, $C_{20}H_{17}NO_4 . C_3H_6O$, für dessen Gewinnung ein verbessertes Verfahren mitgetheilt wird. Die Zersetzung der Acetonverbindung wird am besten durch längeres Erhitzen mit Alkohol und etwas Chloroform bewerkstelligt, und das abgeschiedene Berberin aus Wasser umkrystallisirt. Die lufttrockene Substanz besitzt die Zusammensetzung $C_{20}H_{17}NO_4 + 5^1/_2 H_2O$, jedoch scheint es, dass die Krystalle leicht $^1/_2$ Molekül Wasser verlieren, welches in feuchter Atmosphäre wieder aufgenommen wird. Bei vorsichtigem Erhitzen auf 100° an der Luft oder im Wasserstoffstrom verliert das Berberin 4 Mol. Wasser. Das aus Berberinsulfat mittelst Baryts abgeschiedene Alkaloid unterscheidet sich von dem aus der Acetonverbindung bereiteten insofern, als es leicht Kohlensäure anzieht. Auch giebt es beim Erhitzen auf 100° im Wasserstoffstrom seinen gesammten Gehalt an Krystallwasser ab. Bei der Einwirkung von Brom auf Berberinsulfat entsteht ein unbeständiges amorphes Product von der Zusammensetzung $C_{20}H_{17}NO_4 . Br_4 . HBr + H_2O$, welches schon durch kalten Alkohol in die Verbindung $C_{20}H_{17}NO_4 . Br_2 . HBr$ übergeführt wird. Die Darstellung eines Bromoformberberins gelang nicht, dagegen wurde ausser der schon bekannten Chloroformverbindung noch ein Dichloroform-Berberin, $C_{20}H_{17}NO_4 . CHCl_3 . + CHCl_3$, von Schreiber hergestellt. Der letzte Körper ist sehr unbeständig und verliert schon beim Trocknen ein Mol. Chloroform. Ferner gelang die Bereitung eines gut krystallisirten Alkohol-Berberins, $C_{20}H_{17}NO_4 . C_2H_5OH$. Mit Aethylenbromid und mit Aethylenchlorid vermag frisch gefälltes Berberin kein Additionsproduct zu bilden, sondern es entsteht dabei das Brom- resp. Chlorwasserstoffsäure-Salz des Alkaloïds. Hingegen wurde nochmals constatirt, dass Halogenalkyle, wie Jodäthyl und Jodamyl, sich mit dem Berberin zu schön krystallisirenden Ammoniumjodiden vereinigen. Endlich wurde ausser dem bereits beschriebenen Berberinwasserstoffhexasulfid noch eine Pentaverbindung, $(C_{20}H_{17}NO_4)_2H_2S_5$, dargestellt, welch' letztere durch Einwirkung von gelbem Schwefelammon auf die Base sich bildet. II. Hydroberberin. Aus den bei der Herstellung von Hydroberberin entfallenden Mutterlaugen wurde ein bei 169—170° schmelzender Körper isolirt, der ein Methylhydroberberin, $C_{21}H_{23}NO_4$, zu sein scheint. Die Einwirkung von Jodmethyl auf das Hydroberberin ergab das schon früher beschriebene Jodmethylat, $C_{20}H_{21}NO_4 . CH_3J + H_2O$, welches auch in das Chlorid verwandelt wurde. Durch Umsetzung des letzteren mit Silbernitrat entsteht das Hydroberberinmethylnitrat, $C_{20}H_{21}NO_4 . CH_3 . HNO_3 + H_2O$, vom Schmp. 251—252°. Das Goldsalz, welches bei 198—199° schmilzt, hat die Formel $C_{20}H_{21}NO_4CH_3Cl . AuCl_3$; die Platinverbindung ist normal zusammengesetzt. Die Ammoniumbase, aus dem Jodmethylat durch Digestion mit feuchtem Silberoxyd gewonnen, hat wahrscheinlich die Formel $C_{20}H_{21}NO_4 . CH_3OH + 4H_2O$

und schmilzt bei 162—164°. Beim Trocknen im Wasserstoffstrome hinterbleibt ein brauner Rückstand, aus welchem das bei 224—226° schmelzende Methylhydroberberin, $C_{21}H_{23}NO_4 + 2H_2O$, isolirt wurde. Das Sulfat desselben hat die Zusammensetzung $C_{21}H_{23}NO_4 . H_2SO_4 + 1\frac{1}{2}H_2O$; das Goldsalz sintert bei 130° zusammen und hat die Formel $C_{21}H_{23}NO_4 . HCl . AuCl_3 + 2H_2O$. Ganz analoge Verbindungen wurden in der Aethylreihe erhalten. Das Hydroberberinäthylnitrat, $C_{20}H_{21}NO_4 . C_2H_5 . HNO_3 + H_2O$, bildet gelbliche, bei 243—244° schmelzende Nadeln. Das Golddoppelsalz, $C_{20}H_{21}NO_4 . C_2H_5Cl . AuCl_3$, schmilzt bei 179—180°, die Platinverbindung, $(C_{20}H_{21}NO_4 . C_2H_5Cl)_2 . PlCl_4$, bei 227—228°. Die Ammoniumbase bildet ein farbloses Pulver, welches stark Kohlensäure anzieht, bei 158—161° schmilzt und nach der Formel $C_{20}H_{21}NO_4 . C_2H_5OH + 4H_2O$ zusammengesetzt ist. Durch Erhitzen im Wasserstoffstrom liefert es einen Rückstand, aus dem das Aethylhydroberberin, $C_{22}H_{25}NO_4 + 4H_2O$, in Form farbloser, bei 233—235° schmelzender Krystalle gewonnen wurde. Das Goldsalz desselben, $C_{22}H_{25}NO_4 . HCl . AuCl_3$, schmilzt bei 181—182°, das Platinsalz, $(C_{22}H_{25}NO_4 . HCl)_2PlCl_4$ bei 218—219°. Durch Einwirkung von Jodäthyl auf das Aethylhydroberberin trat keine Addition, sondern Bildung von Hydroberberinäthyljodid ein. Freund.

Einwirkung von Isopropyljodid auf wässeriges Ammoniak bei 100° im Verhältnisse gleicher Moleküle, von H. und A. Malbot (*Bull. soc. chim.* [3], 4, 682—633). Während die Reaction zwischen Isopropyljodid und wässerigem Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur zu einer vollständigen Vereinigung zu Monoisopropylaminjodhydrat führt (*diese Berichte* XXIII, Ref. 689), verläuft dieselbe bei 100° in der Weise, dass eine nicht unbedeutende Menge Propylen neben Monoisopropylammoniumjodid und einer geringen Menge Diisopropylammoniumjodid gebildet wird. Schertel.

Einwirkung des Isopropylchlorides auf wässeriges Ammoniak im Verhältnisse gleicher Moleküle bei 140°, von H. und A. Malbot (*Bull. soc. chim.* [3], 4, 634). Neben Propylen entstehen Mono- und Diisopropylamin, die theils als Chlorhydrate, theils im freien Zustande gefunden wurden. Triisopropylamin wurde nicht gebildet, während Orthopropylchlorid und Isobutylchlorid unter gleichen Umständen leicht Tripropylamin und Triisobutylamin geben. Schertel.

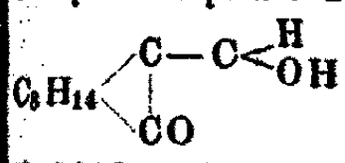
Bromanil, von S. M. Losanitsch (*Soc. Chemical Industry* [1890], 9, 146--147). Bromanil wurde nach dem in *diesen Berichten* XV, 471, vom Verfasser beschriebenen Verfahren dargestellt. Dasselbe krystallisirt nach Arzruni im monoklinen Systeme. In concentrirter Schwefelsäure ist es nicht löslich; durch längeres Kochen mit der-

selben wird es unter Entbindung von Brom langsam in ein schmutzig rothes Pulver von Bromanilsäure verwandelt. Das Silbersalz derselben ist amorph, das Baryumsalz bildet braune kreuzförmig verwachsene Prismen. Versetzt man eine kochende Lösung von Bromanil in Benzol oder Eisessig mit Anilin, so erhält man das Anilid der Bromanilsäure, $C_6Br_2O_2(NHC_6H_5)_2$ in Gestalt rhombischer Tafeln, welche im durchfallenden Lichte gelb, im reflectirten blauviolett erscheinen. Die Toluide, sowie das Xylid der Bromanilsäure wurden dargestellt.

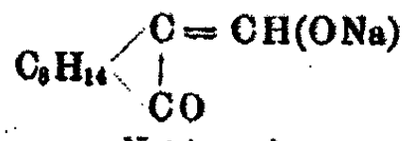
Schertel.

Ueber die Einwirkung des Ameisensäureäthers auf Campher, von Claisen (*Sitzungsber. d. math. phys. Klasse d. k. bayr. Akad. d. Wissensch.* 1890, 445—479). Verfasser hat in Gemeinschaft mit A. W. Bishop die früher von ihm entdeckte Reaction des Ameisenäthers auf Ketone bei Gegenwart von Natriumäthylat (*diese Berichte* XX, 2191; XXI, 1135 und 1144) zur Aufklärung der Constitution des Camphers angewendet (*diese Berichte* XXII, 534). Der hierbei entstehende Formylcampher besitzt ein durch Metalle vertretbares Wasserstoffatom. Mit Essigsäureanhydrid bildet er ein in Alkalien unlösliches Acetat $C_{11}H_{15}O_2(C_2H_3O)$, welches durch Eisenchlorid nicht gefärbt wird. Seine Natriumverbindung tauscht, mit Jodäthyl behandelt, das Natrium leicht gegen Aethyl um. Lässt man dieses Aethylderivat mit rauchender Salzsäure stehen, so spaltet sich Aethyl ab und Formylcampher wird regenerirt. Sonach ist die Aethylgruppe dem übrigen Complexe durch Sauerstoff angekettet. Darum kann die Constitution des Formylcamphers nicht der Formel $C_8H_{14}\begin{cases}CH-COH\\ \vert\\ CO\end{cases}$ (I), welche aus der Bildungsgleichung zuerst sich ergiebt, entsprechen. Wahrscheinlicher erschien in Folge dessen die tautomere Formel $C_8H_{14}\begin{cases}C-COH\\ \Vert\\ COH\end{cases}$ (II), durch welche die Aehnlichkeit zum Ausdrucke kommt, welche zwischen dem Verhalten des Formylcamphers und demjenigen des Salicylaldehydes $C_4H_4\begin{cases}C-COH\\ \Vert\\ C(OH)\end{cases}$ in mancher Hinsicht besteht. Wenn sich beim Formylcampher so leicht eine Atomverschiebung, welche durch die Formel I und II versinnlicht wird, vollzieht, so war ein Gleiches bei dem Camphocarbonsäureäther $C_8H_{14}\begin{cases}CH-COOC_2H_5\\ \vert\\ CO\end{cases}$ (s. Roser, *diese Berichte* XVIII, 3112, und Haller, ebenda XIX, Ref. 682) zu erwarten. Aber der Aether konnte weder durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid in ein Acetylderivat noch durch Behandeln mit Jodäthyl und Natriumäthylat in ein Aethylderivat übergeführt werden.

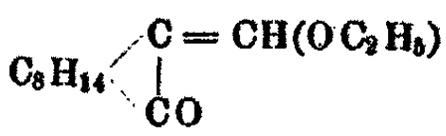
Nimmt man für Camphocarbonsäureäther und Formylcampher noch die gleiche Constitution an, so dass in beiden die Ketongruppe des Camphers bestehen bleibt, so muss im Formylcampher die zweifellos vorhandene Hydroxylgruppe an anderer Stelle, als innerhalb des Camphercomplexes zu suchen sein. Dann wird man zu der Formel



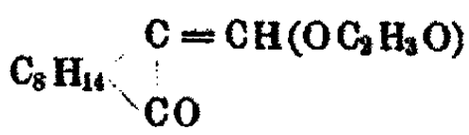
(III) geführt, welche mit den Eigenschaften der Verbindung in guter Uebereinstimmung steht. Die Anilinverbindung des Formylcamphers ist in Alkalien unlöslich und wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt. Dieses wäre auffällig, wenn die Constitution der Formel II entspräche, weil alsdann die Verbindung noch einen Phenolrest enthielte. Auf die Aethylverbindung wirkt Anilin in der Kälte nicht, bei erhöhter Temperatur aber unter Abspaltung von Alkohol, indem dasselbe Anilid entsteht, wie aus der nicht äthylirten Verbindung. Man darf also für die Derivate des Formylcamphers folgende Formel annehmen:



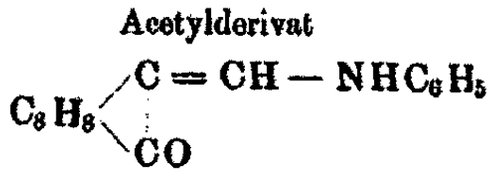
Natriumsalz



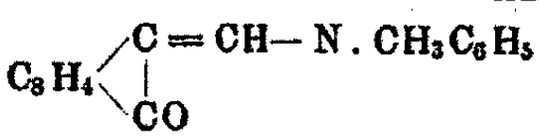
Acetylderivat



Acetat



Anilid



Methylanilid

Durch Oxydation mit Chromsäure wird Formylcampher in das von Claisen und Manasse aus Isonitrosocampher erhaltene Camphercinon $C_8H_4\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}$ (*diese Berichte* XXII, 530) verwandelt. Lässt man auf die Natriumverbindung des Formylcamphers Diazobenzolchlorid einwirken, so erhält man unter Abspaltung von Ameisensäure das Monophenylhydrazon desselben Camphercinons. Unter der Annahme, dass das Diazobenzol $C_6H_5 - N = NOH$ sich verhalte, wie die isomere Verbindung $C_6H_5 - NH - NO$, erscheint diese Umsetzung als ein Austausch des zweiwerthigen Oxymethylenrestes $CH(OH)$ gegen den Phenylhydrazinrest. — Aus dem Vorhergehenden erhellt, dass der Formylcampher kein wahrer Aldehyd ist, weil er an Stelle der Formylgruppe $C\begin{matrix}O\\H\end{matrix}$ die zweiwerthige Oxymethylengruppe enthält. Gleiches

gilt für die aus Acetophenon und Ameisenäther hervorgehende Verbindung (*diese Berichte* XXI, 1137) und die von Claisen und Meierowitz dargestellten Ketonaldehyde (*diese Berichte* XXII, 3273), welche sich wie Formylcampher verhalten. Es scheint also allgemein, wenn im Acetaldehyd oder seinen Homologen ein Wasserstoffatom durch ein Säureradical ersetzt wird, eine Verschiebung der Aldehydform in die Vinylalkoholform stattzufinden.

CH_3-CHO $C_6H_5-CO-CH_2-CHO$ $C_6H_5-CO-CH=CH(OH)$
Acetaldehyd benzoylirter Acetaldehyd benzoylirter Vinylalkohol

Der Formylcampher (Schmp. 76—78°) siedet unter gewöhnlichem Drucke unzersetzt bei 240—243°. Bei längerem Aufbewahren zergeht er unter dem Einflusse von Sauerstoff oder Feuchtigkeit zu einer gelblichen, zähen Masse. Aus den Acetaten vieler Schwermetalle treibt er Essigsäure aus und bildet meist unlösliche Metallsalze. Aus der mit Natriumacetat versetzten alkoholischen Lösung fällt Eisenvitriol ein rothgelbes Oxydulsalz, Eisenchlorid ein schön krystallinisches, fast schwarzes Oxydsalz. Eine wässerige Lösung von Kupferacetat erzeugt einen zeisiggrünen Niederschlag $(C_{11}H_{15}O_2)_2Cu_2 + 2C_{11}H_{16}O_2$; das neutrale Salz ist olivengrün. Eine Lösung des Formylcamphers in Normalnatronlauge konnte mehrere Stunden ohne erhebliche Veränderung gekocht werden; erst durch Erhitzen auf 150° im geschlossenen Rohre fand partielle Spaltung statt. — Die Acetylverbindung siedet bei 175—177° und erstarrt zu einer krystallinischen Masse, welche bei 60—62° schmilzt. — Die Aethylverbindung, ein farbloses in Wasser und verdünnten Alkalien unlösliches Oel, siedet bei 266—268°; das spec. Gewicht ist bei 15° = 1.006. Die Benzylverbindung ist krystallisirt, schmilzt bei 45—46° und siedet unter einem Drucke von 16 mm bei 222—224°. Das Anilid des Formylcamphers krystallisirt in glänzenden, kurzen, farblosen Prismen, welche bei 156—159° schmelzen. Es ist unlöslich in Wasser und verdünnten Alkalien. Concentrirte alkoholische Lösungen werden durch Eisenchlorid schön grün gefärbt. Das Methylanilid krystallisirt in prachtvollen diamantglänzenden Krystallen des rhombischen Systemes (genaue Messungen werden angegeben). Schmp. 124°. Schertel.

Die Einwirkung verdünnter Salpetersäure auf Aceton, von Spencer B. Newbury und W. R. Orndorff (*Americ. Chem. Journ.* 12, 517—519). 1000 g reines Aceton (Siedepunkt 56.4°—56.6°) wurde in ein abgekühltes Gemisch von 1000 g Salpetersäure (spec. Gew. 1.42) und 1200 g Wasser eingetragen. Die Reaction begann in den einzelnen Cylindern nach einigen Stunden und vollendete sich erst nach zwei Monaten, wonach die stark nach Cyanwasserstoff und Essigsäure riechende Flüssigkeit in einer weiten Schale der freiwilligen Verdunstung überlassen wurde. Im Rückstande wurden gefunden: Oxal-

säure, Ammoniumtetraoxalat und als Hauptmenge Oxyisobuttersäure. Brenztraubensäure wird in merklicher Quantität nicht gebildet. Die Entstehung von Cyanwasserstoffsäure bei der Oxydation organischer Substanzen ist nach Hantzsch die Folge der Reduction der Salpetersäure zu Salpetrigsäure und der Bildung von Isonitrosoverbindungen (*Lieb Ann.* 222, 65). Durch Addition der Blausäure zu Aceton entsteht, wie bereits Städeler beobachtet hat, das Nitril der Oxyisobuttersäure (*Lieb. Ann.* 111, 320). Schertel.

Einwirkung des Propionsäurealdehydes auf Alkohole, von Spencer B. Newbury und M. W. Barnum (*Americ. Chem. Journ.* 12, 519—520). Wird Propionsäurealdehyd mit Alkohol und Eisessig im geschlossenen Gefässe auf 100° erhitzt, so entsteht das entsprechende Acetal oder Propylidendiäthyläther, $CH_3 . CH_2 . CH < \begin{matrix} OC_2H_5 \\ OC_2H_5 \end{matrix}$. Mit Methylalkohol wird der Propylidendimethyläther (Siedepunkt 86—88°) erhalten. Schertel.

Die Addition der Elemente des Alkohols zu ungesättigten Verbindungen. I. Einwirkung des Alkohols auf Acroleïn, von Spencer B. Newbury und E. M. Chamot (*Americ. Chem. Journ.* 12, 521—525). Wird Acroleïn mit Alkohol und Eisessig erhitzt, so erhält man nach Alsberg (*Jahresberichte* 1864, 495) Isotriäthylin; Tawildaroff (*diese Berichte* XII, 1487) dagegen konnte nicht zu diesem Ergebniss gelangen. Als die Verfasser Alsberg's Versuch wiederholten, fanden sie, dass das Acroleïn unter Bildung theerartiger Producte völlig zersetzt wurde. Als aber Acroleïn und Alkohol ohne Eisessig fünf Tage lang auf nur 50° erwärmt wurden, erhielt man nach dem Durchschütteln der Flüssigkeit mit concentrirter Chlorcalciumlösung ein leichtes farbloses Oel von fruchtartigem Geruche und dem spec. Gew. 0.8959, welches unter 11 mm Quecksilberdruck bei 85°, unter gewöhnlichem Drucke bei 180—185° (mit beträchtlicher Zersetzung) siedet. Die Verbindung erwies sich als Isotriäthylin $CH_3 . CH(OC_2H_5) . CH(OC_2H_5)_2$. — **II. Einwirkung von Crotonaldehyd auf Alkohol**, von Spencer B. Newbury und W. S. Calkin. Zur Darstellung des Crotonaldehydes wurde mit Vortheil folgende Abänderung des Verfahrens von A. Michael benutzt: 10 g trockenes Natriumcarbonat wurden in 200 ccm Wasser gelöst und die in Eiswasser gekühlte Lösung nach und nach mit 200 g gleichfalls auf 0° abgekühlten Aldehyd versetzt, und die Mischung mehrere Stunden in der Temperatur des Raumes gelassen. Das gebildete Aldol wird mit Aether ausgeschüttelt und, nachdem der Aether auf dem Wasserbade abdestillirt ist, mit Hülfe einer langen Hempel-Röhre der Destillation unterworfen. Man gewinnt 30 pCt. des angewandten Aldehydes

als Crotonaldehyd. Derselbe vereinigt sich mit Alkohol nur in Gegenwart von Chlorzink. Das so erhaltene Triäthoxybutan $CH_3 . CH_2 . CH(OC_2H_5) . CH(OC_2H_5)_2$ siedet mit nur geringer Zersetzung bei 190° und besitzt bei 0° das spec. Gew. 0.8825. Schertel.

Die Oele des indischen Grases, von F. D. Dodge (*Americ. Chem. Journ.* 12, 553—565). (Die erste Abhandlung siehe in *diesen Berichten* XXIII, Ref. 175.) Als specifisches Rotationsvermögen des Citronellaldehydes ergab sich $[a]_D = +4^0 50'$; die Molecularrefraction wurde gefunden: Ra = 47.6, welche mit derjenigen für die Formel der offenen Kette $C_4H_9 . CH = CH . C_3H_6 . COH$ berechneten übereinstimmt. Das aus dem Aldehyde gewonnene Cymol siedet zwischen 175° und 180° und scheint durch Salpetersäure zur Paratoluylsäure oxydirt zu werden. — Citronellalphosphorsäure. Die früher bereits erwähnte krystallisirbare Verbindung, welche neben anderen bei der Einwirkung von Phosphorsäure auf den Aldehyd entsteht, ist eine starke einbasische Säure, welche kystallisirbare Salze bildet. Ihre alkoholische Lösung ist rechtsdrehend. Weil die Säure ammoniakalische Silberlösung selbst beim Kochen nicht zu reduciren vermag, scheint bei der Bildung die Aldehydgruppe in Reaction zu treten, so dass die Constitution wahrscheinlich der Formel $C_9H_{17} . CH{<}^{O}_{O}{>}PO . OH$ entspricht. — Lemongrasöl. Dieses lichtgelbe Oel von unsicherer Herkunft, hat bei 15° das spec. Gew. 0.8955 und destillirt zwischen 200° und 240°. Gegen Phenylhydrazin und gegen ammoniakalische Silberlösung verhält es sich wie Citronellaöl. Zur Abscheidung des darin enthaltenen Aldehydes wurde ein Liter Oel auf einmal zu der lauwarmen Lösung von 1000 g Natriumbisulfit in 5 Liter Wasser gesetzt und mehrere Minuten heftig umgerührt. Die Mischung erwärmt sich und eine teigige Masse der Bisulfitverbindung scheidet sich aus. Nach einigen Stunden findet man dieselbe vollkommen wieder gelöst; man erhält eine schwere wässerige Lösung und darüber eine Schicht Oel, welches mit Bisulfit keine Verbindung einzugehen vermag. Aus der wässerigen Flüssigkeit kann der Aldehyd durch einen Ueberschuss von Natriumhydroxyd abgeschieden werden. Versetzt man die Lösung dagegen mit dem gleichen Volumen concentrirter Salzsäure, so erfolgt eine starke Fällung von Salz, der Aldehyd aber bleibt gelöst. Der Aldehyd ist ein gelbes Oel von angenehmen Citronengeruch und einem spec. Gew. = 0.8968 bei 15.5°. Er beginnt bei 225° zu sieden, erleidet jedoch Zersetzung dabei. Seine empirische Formel ist diejenige des Camphers, $C_{10}H_{16}O$; des Geruches wegen wird von dem Verfasser der Name Citriodor-Aldehyd vorgeschlagen. — Lässt man auf den in Aether gelösten Aldehyd Phosphorsäureanhydrid bei niedriger Temperatur einwirken, so resultirt ein heftig riechendes Oel, welches bei

200—260° übergeht und eine stark fluorescirende Substanz, welche bei 260° noch nicht flüchtig ist. Lässt man das Anhydrid direct auf den Aldehyd wirken, so erhält man eine nach Cymol riechende Substanz, welche als *p*-Methylpropylbenzol erkannt wurde. Salzsäure verwandelt den Aldehyd in ein dunkelrothes Oel, aus welchem durch Wasserdampf gewöhnliches Cymol abgeschieden wird, welches bei der Oxydation die bei 180° schmelzende *p*-Toluylsäure liefert. — Indisches Geraniumöl (Ingweröl, Rusa u. s. w.) (vergl. Semmler, *diese Berichte* XXIII, 1098a). Der Hauptbestandtheil dieses Oeles, das Geraniol, $C_{10}H_{18}O$, hat bei 21° das spec. Gew. 0.8813. Durch Schmelzen mit Kali oder durch Oxydation mit Permanganat liefert es Isovaleriansäure; bei der Destillation mit Phosphorsäureanhydrid erhält man ein Terpen, das Geranien $C_{10}H_{16}$, welches bei 162—164° siedet und optisch inactiv ist. Geraniol absorbirt Chlorwasserstoffgas, dabei entsteht ein gelbes aromatisch riechendes Oel, das Geranylchlorid, welches zum Unterschiede von dem isomeren Bornylchloride optisch unwirksam ist. Im Geraniol und Citronellaldehyd scheinen die Kohlenstoffatome zu einer offenen Kette verbunden zu sein und leicht Condensation zu erleiden unter Bildung von Terpenen, während die isomeren Borneol, Terpineol u. a. einen Kern von sechs Kohlenstoffatomen besitzen. — Verfasser verzichtet auf das weitere Studium des Geraniols zu F. W. Semmler's Gunsten (s. *diese Berichte* XXIII, 1098).

Schertel.

Physiologische Chemie.

Ueber die nächste Einwirkung gespannter Wasserdämpfe auf Proteïne und über eine Gruppe eigenthümlicher Eiweisskörper und Albumosen, von R. Neumeister (*Zeitschr. f. Biologie* 26, 57—83). Nachdem Neumeister sich überzeugt hatte, dass die primären Albumosen in ihre Deuteroalbumosen und dann letztere in ihre Peptone, ganz wie bei der peptischen Verdauung, übergeführt werden, wenn man die neutralen Lösungen einige Zeit auf 150—160° erhitzt, verwandte er zu den Versuchen Fibrin, welches mit warmer Kochsalzlösung gewaschen und wiederholt mit Wasser ausgekocht wurde. Wird Fibrin mit Wasser in Glaskolben gebracht und im Papin'schen Topf eine Stunde auf 160° erhitzt, so werden als Zersetzungsproducte erhalten Schwefelwasserstoff, Ammoniak, Pepton. Lässt man statt Wasser eine Lösung von Natriumcarbonat 0.5 pCt. auf

das Fibrin einwirken, so erhält man eine Lösung, welche mit Salzsäure genau neutralisirt und mit Steinsalz gesättigt einen eigenthümlichen Eiweisskörper fallen lässt, vom Verfasser als »Atmidalbumin« bezeichnet. Er wird rein erhalten durch Auflösen in Natriumcarbonat 1 pCt., Fällen mit Salzsäure und Steinsalz, Auflösen in Ammoniak, Neutralisiren mit Salzsäure, völliges Entfernen der Salze durch längere Dialyse, Fällen der concentrirten Lösung durch Alkohol, Waschen mit Alkohol und mit Aether. Aus der salzgesättigten Flüssigkeit fällt auf fractionirten Zusatz von salzgesättigter Chlorwasserstoffsäure zunächst ein Rest von Atmidalbumin, dann eine Albumose, die »Atmidalbumose«. Letztere wird wie das Atmidalbumin gereinigt. Die beiden Körper entstehen durch die Wirkung der Hitze auch bei neutraler Reaction, in geringer Menge auch durch anhaltendes Kochen ohne Ueberdruck, nicht aber bei saurer Reaction. Die Analyse lieferte folgende Werthe, auf aschefreie Substanz berechnet:

	C	H	N	S[1]
Atmidalbumin	48.58	7.62	14.43	0.39
Atmidalbumose	48.40	7.55	13.58	0.37

Das Atmidalbumin löst sich in Wasser, auch wenn es durch Dialyse völlig salzfrei geworden; beim Kochen tritt keine Veränderung ein. Salpetersäure erzeugt zunächst einen voluminösen Niederschlag, der sich in der Hitze nicht löst; auf weiteren Zusatz der Säure entsteht eine klare Lösung, die sich auch beim Abkühlen nicht trübt; mit noch mehr Säure erhält man einen neuen Niederschlag, der sich wie eine Albumosefällung verhält, beim Kochen verschwindend, beim Abkühlen wieder erscheinend. Durch Sättigung mit Ammoniumsulfat wird das Atmidalbumin vollständig gefällt, durch Chlornatrium nur dann vollständig, wenn Säure zugegen. Verdünnte Salz- oder Essigsäure geben Fällungen, welche sich in der Hitze nicht lösen; auch Kohlensäure wirkt fällend. Die gewöhnlichen Eiweissreactionen treten ein, die Millon'sche Reaction aber nur schwach; beim Kochen mit bleihaltiger Natronlauge wird kein Schwefel abgespalten. Die Atmidalbumose hat manche Eigenschaften mit dem Atmidalbumin gemein; charakteristisch für dieselbe ist die grössere Löslichkeit in Wasser, die Löslichkeit der durch verdünnte Säuren erzeugten Fällungen beim Erhitzen, die Nichtfällbarkeit durch Kohlensäure; gegen Salpetersäure verhält sie sich wie eine echte Albumose. Gegen Brücke'sche Pepsinlösung[2]), gegen Trypsin und gegen Fäulniss erwiesen die beiden Körper sich sehr resistent; Schwefelsäure 3 pCt. bildete beim Kochen Deuteroalbumosen und Peptone. In Bezug auf das physiologische

[1]) Die Asche, 2.77 resp. 2.96 pCt. im Mittel, enthielt 1.04—0.65 resp. 1.06—0.67 Schwefel.

[2]) Sitzungsber. d. Wien. Akad. 43, 601 (1881).

Verhalten giebt Verfasser an, dass beide Substanzen, einem Hunde in das Blut übergeführt, unverändert im Urin wieder erscheinen. — Atmidalbumin und Atmidalbumose sind nach Neumeister Hydratationsproducte, welche das ungespaltene Eiweissmolekül enthalten. Abweichende Resultate Krukenberg's[1]) erklärt derselbe durch längere Einwirkung des Wasserdampfes in den Versuchen des letzteren. Die Einwirkung des Papayotins auf Eiweiss fand er identisch mit der des Wasserdampfes. Herter.

Zur Histologie und Chemie der elastischen Fasern und des Bindegewebes, von August Ewald (*Zeitschr. f. Biologie* 26, 1—56). Vorwiegend histologische Arbeit. Herter.

Die quantitative Bestimmung der Harnsäure im menschlichen Urin, von W. Camerer (*Zeitschr. f. Biologie* 26, 84—111). Camerer vergleicht die verschiedenen Methoden der Harnsäurebestimmung. Die Heintz'sche Methode giebt bekanntlich zu niedrige Resultate, die von Salkowski modificirte Fokker'sche, welche auf der Schwerlöslichkeit des sauren harnsauren Ammons beruht, liefert nach dem Verfasser keine erheblich besseren Werthe (gegen R. Pott). Die Salkowski'sche Wägungsmethode und die von Camerer vorgezogene Ludwig'sche Modification derselben sind sehr zeitraubend. Die von Haycraft empfohlene Titrirung des Silbers im Silber-Magnesia-Harnsäure-Niederschlag giebt nach A. Herrmann (*diese Berichte* XXII, Ref. 836) befriedigende Resultate; Czapek (*ibid.* S. 837) erhielt weniger gute Werthe. Wegen der Inconstanz des Verhältnisses von Silber zu Harnsäure in obigem Niederschlag zieht Verfasser vor, die Harnsäure aus dem Stickstoffgehalt des Niederschlages zu berechnen, wenn auch etwa $^1/_{10}$ desselben auf andere Xanthinkörper etc. zu beziehen ist. Verfasser empfiehlt folgendes Verfahren. Der Harn von 24 Stunden wird in einem Gefäss gesammelt, welches 500 ccm Wasser mit 0.4 bis 1.0 g Aetznatron enthält, wenn nöthig, mit Wasser auf das spec. Gewicht 1.011—1.010 gebracht (bei mittlerem Harnsäuregehalt), dann werden 300 ccm des verdünnten Urins mit 50 ccm Magnesiamischung versetzt, sofort durch ein Faltenfilter filtrirt. 175 ccm des Filtrats werden in einem Becherglas mit ca. 0.5 g von feinem Calciumcarbonat und ca 5 ccm einer etwa 3 procentigen Lösung von Silbernitrat versetzt. Den entstandenen Niederschlag lässt Camerer einige Minuten absitzen, constatirt in einer Probe der darüber stehenden Flüssigkeit den Silberüberschuss, bringt den Niederschlag auf ein Faltenfilter, wäscht ihn, bringt dann das gerollte Filter in das Verbrennungsrohr

[1]) Sitzungsber. d. Jenaischen Ges. f. Med. u. Naturwissensch. 1886.

zur Verbrennung mit Natronkalk und berechnet die Harnsäure aus dem erhaltenen Ammoniak. Der positive Fehler (siehe oben) wird nach dem Verfasser durch einen constanten negativen ungefähr compensirt. — Einige physiologische Ergebnisse: Das Verhältniss der Harnsäure zum Harnstoff scheint nicht so unregelmässig zu schwanken, wie gewöhnlich angenommen wird, sondern von der Eiweissverdauung abhängig zu sein. Der relative Werth der Harnsäure im Verhältniss zum Harnstoff (nach Hüfner bestimmt) war am höchsten in den ersten Stunden nach der Hauptmahlzeit; ebenso verhalten sich nach früheren Untersuchungen des Verfassers (*diese Berichte* XXI, Ref. 446) die Gesammtsumme der stickstoffhaltigen »Extractivstoffe« des Harns, doch steigt die Harnsäure nicht wie diese bei willkürlicher Vermehrung der Harnmenge. Herter.

Ueber eine neue quantitative Bestimmung der freien Salzsäure des Magensaftes, von Adolf Jolles (*Monatsh. f. Chem.* 11, 472—481). Die vom Verfasser gemeinschaftlich mit F. Wallenstein ausgearbeitete Methode beruht darauf, dass die Fluorescenz neutraler Eosinlösungen erst durch verhältnissmässig sehr grosse Mengen organischer Säuren, dagegen bereits durch sehr kleine Mengen Salzsäure aufgehoben wird. Die Erscheinung gewinnt an Schärfe durch spektroskopische Beobachtung, indem die Absorptionsstreifen im blaugrünen Theile des Spektrums neutraler Eosinlösungen durch Alkali intensiver werden, durch wenige Milligramme freier Salzsäure dagegen verschwinden. Zur Ausführung der Bestimmung wird 1 ccm Eosinlösung (0.01 g in 100 ccm Wasser) zu 100 ccm der zu untersuchenden Flüssigkeit hinzugefügt und letztere mit Kali- oder Natronlauge in einem Gefässe mit planparallelen Wänden titrirt, indem man das Ende der Reaction spectroskopisch bestimmt. Der Gehalt an Salzsäure ist $= n.a + c$, wobei n die Anzahl ccm verbrauchter tritrirter Lauge, a die Anzahl mgr Salzsäure, welche von 1 ccm der Lauge neutralisirt werden, und c eine von der Dicke der Flüssigkeitsschicht abhängige Constante bedeutet. Letztere beträgt bei einer Schichtendicke von 4 cm unter obigen Bedingungen 20, d. h. 20 mgr Salzsäure waren nöthig, um in einer Lösung von $^1/_{10}$ mgr Eosin in 100 ccm Wasser die Absorptionsstreifen eben verschwinden zu machen. Verfasser haben festgestellt, dass die Genauigkeit ihrer Methode durch die im Magensafte vorkommenden Substanzen wie Chloride, Phosphate, Albumin, Pepton, Pepsin sowie Milch-, Butter-, Essig- und Ameisensäure nicht wesentlich beeinflusst wird, und dass man die freie Salzsäure bis auf etwa 10 mg, d. h. bis 0.01 pCt. genau bestimmen kann. Gabriel.

Analytische Chemie.

Beiträge zur technischen Gasanalyse mittelst der Bunte-schen Bürette, von W. Leybold (Separatabdr. aus: *Schilling's Journal für Gasbeleuchtung u. Wasserversorgung*). Die Arbeit enthält eine umfangreiche, mit manchen werthvollen praktischen Winken versehene und durch Beispiele erläuterte Anleitung zum Gebrauch der Bunte'schen Bürette für technische Gasanalysen. Foerster.

Chemische Analyse auf gewogenem Filter, von Fr. Rüdorff (*Zeitschr. für angew. Chem.* 1890, 633). Die Bestimmung von Niederschlägen mit Hülfe gewogener Filter ist sehr zuverlässig, wenn man ausgewaschenes Filtrirpapier (von Schleicher und Schüll) in Anwendung bringt und die Wägungen in einem cylindrischen Wägegläschen mit aufgeschliffener Kappe vornimmt, welches 30 Minuten lang im Rüdorff'schen Trockenschrank erwärmt und dann, sogleich verschlossen, 30 Minuten (wovon 10 Minuten im Wagekasten) der Abkühlung überlassen wird. Das Filter mit dem Niederschlage ist vor dem Einbringen in das Wägegläschen bei 100° zu trocknen.

F. Myllus.

Apparat zur Bestimmung der Löslichkeit der Salze, von Fr. Rüdorff (*Zeitschr. für angew. Chem.* 1890, 633—634). Ein kleiner im Text abgebildeter Filtrirapparat wird in die auf constante Temperatur gebrachte Salzlösung eingeführt. Durch Emporziehen eines Glasstabes öffnet man einen Trichter aus Kautschukrohr, in welchem etwas Battist ausgespannt ist. Durch diesen filtrirt die Lösung in ein kleines Gefäss, welches verschliessbar und nach der Reinigung zur Wägung geeignet ist. F. Myllus.

Ein Beitrag zur Schiff'schen Farbreaction, von O. F. Müller (*Zeitschr. für angew. Chem.* 1890, 634—636). Eine Anzahl von Harzen, Oelen, Lacken, Säuren, Alkoholen und Ketonen wurde auf die Fähigkeit geprüft, Fuchsinlösung, welche durch schweflige Säure entfärbt ist, zu färben. Die meisten Harze, wie Schellack, Sandarac, Copal, Benzoë, Dammar, Terpentin, geben die Farbreaction. Der Charakter derselben ist bei den untersuchten Stoffen ungefähr der gleiche; die Purpurfärbung geht aber bei manchen in Blauviolett über. Von den besser definirten Stoffen ist die Reactionsfähigkeit des Aldehyds am grössten, etwas geringer die des Acetons. Von den Alkoholen geben Methyl- und Aethylalkohol sowie Amylalkohol Färbungen, Glycerin reagirt jedoch nicht. Wie Fuchsin verhält sich Methylviolett R und B. Die gebildeten Farbstoffe sind nicht isolirt worden. F. Myllus.

Zur Bestimmung des Nitrat-Stickstoffs mittelst Aluminiums, von A. Stutzer (*Zeitschr. für angew. Chem.* 1890, 695). Es wird auf die verschiedene Geschwindigkeit beim Auflösen von käuflichem Aluminium in Natronlauge aufmerksam gemacht und die Vermuthung ausgesprochen, dass das schneller lösliche Metall Natrium enthält. Für die technische Analyse des Salpeters ist eine Vorschrift beigefügt. F. Mylius.

Ueber die Ranzigkeit der Suppenconserven und der Butter, von O. Schweissinger (*Zeitschr. für angew. Chem.* 1890, 696—700). Die Ranzigkeit der Suppenconserven des Handels ist sehr verschieden; dieselbe schwankt nach den gemachten Beobachtungen von 0.8—45°. Beim Genuss in Suppenform macht sich die Ranzigkeit im Geschmack erst bei einem Säuregrad von etwa 12° bemerkbar. Präparate mit höherem Säuregehalt sind als schlechte Handelswaare zu bezeichnen. Die Ranzigkeit, welche eine als »verdorben« zu bezeichnende Handelswaare zeigen muss, ist einstweilen mit Sicherheit nicht anzugeben. Eine Vermeidung des Ranzigwerdens durch Auswahl geeigneter Fette erscheint möglich. Bei der Butter ist die Ranzigkeitszahl nicht immer der Ausdruck für die Höhe des ranzigen Geschmackes. F. Mylius.

Ueber eine Methode zur Titrirung von Kobalt, von M. A. v. Reis und F. Wiggert (*Zeitschr. für angew. Chem.* 1890, 695—696). Nach den Beobachtungen der Verfasser lässt sich Kobalt mit Manganpermanganat bei Gegenwart von Zinkoxyd in ähnlicher Weise titriren, wie Mangan. Da der in der erhitzten Mischung entstandene schwarze Niederschlag sich nicht absetzt, so ist es nothwendig, den Ueberschuss des Permanganats durch ein Reductionsmittel zu zersetzen; dabei findet die Ablagerung der Oxyde statt, und es ist leicht bis auf »farblos« zu titriren. Als Reductionsflüssigkeiten werden angewendet Lösungen von Eisenammoniumsulfat, Manganitrat oder arsenigsaurem Kali. Die Lösungen müssen empirisch eingestellt werden. Die Oxydation des Kobaltoxyduls zu Kobaltoxyd wird durch die Anwesenheit grösserer Mengen von Säuren, namentlich Schwefelsäure, und von Zinksalzen, behindert. Die Schwefelsäure kann durch einen Ueberschuss von Baryumnitrat entfernt werden. Es wird die Hoffnung ausgesprochen, dass die Methode sich noch hinsichtlich der Genauigkeit vervollkommnen lässt. F. Mylius.

Ueber eine einfache Methode zur Bestimmung der Alkaloïde in narkotischen Extracten, von O. Schweissinger und G. Sarnow (*Pharm. Centralh.* XXXI, 1890, 771—775). 2 g Extract werden in 8 ccm Wasser gelöst, mit 2 ccm Ammoniak versetzt und mit 40 ccm eines Gemisches von 15 Th. Chloroform und 25 Th. Aether über-

schichtet. Nach einer halben Stunde nimmt man 20 ccm der klaren Chloroformätherschicht, lässt verdunsten und titrirt das Alkaloïd mit $^1/_{100}$ n.-Säure unter Anwendung von Cochenille als Indicator. Freund.

Apparat zum Filtriren des Kohlenstoffs, von L. Rürup (*Chem. Ztg.* 1891, XV, 44). Der Apparat soll bei der Bestimmung des Kohlenstoffs nach der Kupferchlorid-Methode Verwendung finden. Abbildung siehe im Original. Will.

Ueber Sublimatverbandstoffe, von A. Link und A. Voswinkel (*Pharm. Centralh.* 1890, 245 und 675). Die Verfasser waren bemüht, die Ursache der Reduction des Quecksilberchlorids aufzuklären, welche man beobachtet, wenn man Sublimatwatte mit Wasser auskocht. Es hat sich ergeben, dass dieselbe zurückzuführen ist auf einen Gehalt der Watte an reducirenden Substanzen, namentlich an Holzgummi, welches durch Ueberführung in Xylose identificirt wurde. Ganz reine Cellulose zeigt eine solche Wirkung, wie sie die aus dem Holzgummi herrührende Xylose gegenüber dem Quecksilberchlorid ausübt, nicht. Das Holzgummi ist auch in der entfetteten, schon mit 1 pCt. Natronlauge gekochten Baumwolle noch enthalten, lässt sich derselben aber durch 5 procentige Natronlauge in der Kälte entziehen. Es werden im Anschluss Angaben über zweckmässige Darstellung haltbarer Sublimatverbandstoffe und über die Analyse derselben mitgetheilt. Will.

Ueber Roese's Verfahren zur Bestimmung des Alkohols, von R. Benedikt (*Chem. Ztg.* 1891, XV, 44). Roese's Verfahren der Titration von Alkohol, welches darauf beruht, dass der Alkohol vollständig zu Kohlensäure und Wasser mit Permanganat oxydirt wird und das Permanganat mit $^1/_{10}$ Kaliumtetraoxalat zurücktitrirt wird, lieferte dem Verfasser auch bei der Einhaltung der Angaben von Roese keine brauchbaren Resultate und bezeichnet der Verfasser das Verfahren daher als nicht geeignet zur Alkoholbestimmung. Will.

Ueber Elementaranalyse auf elektrothermischem Wege, von Johann Oser (*Monatsh. für Chem.* 11, 486—500). Die Verbrennung der Substanz findet im Sauerstoffstrome in einem Porcellanschiffchen statt, welches sich in einer durch den Strom zum Glühen erhitzten Platinspirale befindet; zur vollständigen Verbrennung streicht das Gemisch von Sauerstoff und Zersetzungsproducten der Substanz durch enge Kanäle eines in das Kalirohr eingeführten Porcellancylinders, in welchen Kupferoxyd durch einen elektrisch-glühenden Platindraht erhitzt wird. Die Einzelheiten des Apparates sind aus einer dem Original beigegebenen Zeichnung zu ersehen. Gabriel

Farbenreactionen aromatischer Amine, von Ch. Lauth (*Compt. rend.* 111, 975 — 977). Verfasser beschreibt die Färbungen, welche auftreten, wenn man aromatische Basen in wässrig-essigsaurer, sowie in alkoholisch-essigsaurer Lösung mit Bleisuperoxyd zusammenbringt.

Gabriel.

Neues Verfahren zum Nachweis der Verfälschungen im Olivenöl, von R. Brullé (*Compt. rend.* 111, 977). 10 ccm des zu untersuchenden Oeles werden mit 5 ccm einer 25 procentigen Lösung von Silbernitrat in Alkohol von 90° etwa ½ Stunde lang im Wasserbade erwärmt; unter diesen Umständen färbt sich reines Olivenöl grasgrün, Erdnussöl röthlich, Sesamöl dunkel-rumfarben, Colzaöl schwarz, dann schmutzig-grün, Leinöl dunkel-röthlich, Baumwollöl schwarz, Mohnöl grünlich-schwarz und Leindotteröl schwarz.

Gabriel.

Berichtigung:

Jahrg. XXIV, No. 1, Ref., S. 27. Abschnitte II u. III—VI lies: »Acetbernsteinsäureester« statt »Acetessigester«.

Bericht über Patente

von

Ulrich Sachse.

Berlin, den 1. December 1890.

Apparate. G. Olberg in Grevenbroich. Verdampf- und Destillirapparat. (D. P. 52975 vom 3. Mai 1889, Kl. 89.) Durch Aufeinanderreihen und Zusammenschliefsen von Platten oder gerippten Platten werden nach Art der Filterpressen abwechselnd Heizkammern und Verdampf- bezw. Destillirkammern gebildet. In letztere wird die zu verdampfende oder zu destillirende Flüssigkeit in Sprüh- oder Nebelform eingeführt, wo sie der Wirkung der benachbarten Heizkammer und eines Vacuums unterliegt. Durch eine gemeinschaftliche Saugöffnung verlassen die dampfförmigen Producte, durch einen hiervon abzweigenden Rohrstutzen die flüssigen Producte den Apparat.

E. Beckmann in Leipzig. Vorrichtung zur Verhinderung des Siedeverzugs und des damit verbundenen Stossens von siedenden Flüssigkeiten. (D. P. 53217 vom 11. September 1889, Kl. 12). Bislang hat man sich darauf beschränkt, die leichtere Bildung und Ablösung der Dampfblasen durch Anätzen der Gefässinnenwand, durch Einwerfen von Metallschnitzeln, von ungebranntem Thon, von Speckstein u. s. w. oder aber durch Einleiten eines Gasstromes oder Einführung gaserzeugender Agentien (Metall und Säure, Palladiumwasserstoff) und Vorrichtungen (Elektroden) zu bewirken. Die neue Vorrichtung vermindert den Siedeverzug und das Stossen siedender Substanzen durch Einfügung relativ gut wärmeleitender Materialien in die Heizfläche solcher Siedegefässe, welche aus chemisch davon verschiedenem, die Wärme schlechter leitendem Material bestehen. So werden in Glaskolben oder Retorten Warzen von sogen. Schmelzglas, durch welche hindurch noch Stücke Platindraht u. s. w. eingeschmolzen sein können, angebracht.

W. Th. Walker in Bishopswood (Middlesex, England). Vertheilungsvorrichtung für die Gase oder Dämpfe in Colonnen-Destillirapparaten. (D. P. 52652 vom 6. December 1889, Kl. 12.) Um eine möglichst vielfache Vertheilung der Gase bezw. Dämpfe in

den einzelnen Kammern der Colonne zu erzielen, sind in denselben statt der gewöhnlichen Hauben länglich rechteckige Gefässe umgestürzt, sodass dieselben mit ihren gezahnten Rändern auf den Böden der einzelnen Kammern stehen. Von den beiden Längsseiten dieser Vertheilgefässe gehen eine Anzahl gleich tiefer, aber schmälerer Fortsetzungen rechtwinklig nach dem Umfang des Gefässes hin, welche an ihren Enden geschlossen und an ihren unteren Rändern, wie das ganze Vertheilungsgefäss, gezahnt sind. Das Gas bezw. die Dämpfe, welche durch eine längliche Oeffnung in der Mitte des Vertheilungsgefässes eintreten, werden am Boden des letzteren vielfach zertheilt und mit der die Kammer erfüllenden Flüssigkeit in Berührung gebracht. Die Letztere wird ferner durch an die Wandung der Colonnenkammer angesetzte Scheidewände gezwungen, von ihrem Eintritt bis zum Austritt an den Wänden der schmalen Fortsetzungen der Vertheilungsgefässe entlang bezw. um dieselben herum zu fliessen.

P. Boessneck in Leipzig-Lindenau. Apparate zur Verdichtung von Gasen oder Dämpfen. (D. P. 52811 vom 20. Aug. 1889, Kl. 12. Die Verflüssigung von Gasen, deren kritischer Punkt sich der gewöhnlichen Temperatur nähert, veranlasst in den Sommermonaten die grössten Schwierigkeiten, besonders bei Mangel an der genügenden Menge und der erforderlichen niedrigen Temperatur des Kühlwassers. Nach vorliegender Erfindung hilft man sich in diesen Fällen dadurch, dass man die bei der Verdampfung eines Gases mit höherer kritischer Temperatur entstehende Wärmeabsorption benutzt, um Gase mit niederem kritischen Punkt zu verdichten, und kann auf diese Weise die letzteren comprimiren bei einer sonst nicht möglichen Temperatur des Kühlwassers. Ohne Verlust an mechanischer Arbeit spart man also an Kühlwasser durch bessere Ausnutzung desselben. Man kann z. B. Kohlensäure verdichten unter Zuhilfenahme eines anderen verdampfenden Gases (schweflige Säure, Ammoniak etc.) bei Ausnutzung des Kühlwassers bis zu einer über den kritischen Punkt der Kohlensäure (31° C) hinausgehenden Temperatur. Der zur Ausführung dieses Verfahrens dienende Apparat besteht im Wesentlichen aus einer Reihe sinnreich verbundener Schlangen- und Kühlgefässe.

J. Gamgee in London. Verfahren und Apparate zur Condensation von Gasen und Dämpfen. (D. P. 52816 vom 24. Januar 1890, Kl. 12.) Die Erfindung betrifft die Condensation und Verdichtung von Dämpfen und Gasen, sowohl solcher, welche aus Abscheidebehältern herrühren oder aus der Auspuffleitung von Dampfmaschinen oder anderer mit Dampf betriebenen Apparate austreten, als auch solcher, die in Kühl- oder Gefrierapparaten verwendet werden, und besteht hauptsächlich darin, dass die Condensation und Verdich-

tung bewirkt wird, indem man den Dampf oder das Gas zwingt, bei dem Uebertritt in ein Sammelgefäss den Widerstand von Flüssigkeitssäulen zu überwinden. Demgemäss wird die Anwendung von Kühlwasser zur Verdichtung und Abkühlung von Destillaten und zur Condensation von Dämpfen — besonders von Aether, Ammoniak und anderen bei Motoren und Eismaschinen verwendeten Flüssigkeiten — unnöthig. Die Verdichtung und Condensation solcher Stoffe erfolgt vielmehr äusserst wirkungsvoll und sparsam, indem man den Dampf zwingt, durch Windungen von Leitungsröhren oder durch zickzack- oder spiralförmig angeordnete Rohre aufzusteigen, so dass der Dampf oder das Gas nach und nach den Widerstand mehrerer Flüssigkeitssäulen überwinden muss, bis die Expansionsfähigkeit desselben verschwindet und die Condensation vollendet ist.

Metallsalze. W. Shapleich in Camden (New-Jersey, (V. St. A.). Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung von Bleichlorid. (D. P. 52620 vom 15. October 1889, Kl. 12.) Die Darstellung des Bleichlorids geschieht durch Fällen einer Bleinitratlösung mittelst Salzsäure. Behufs Oxydation der gebildeten niederen Stickstoff-Sauerstoffverbindungen wird sowohl während des Fällens des Bleichlorids, als auch während der Auflösung des Bleies in der verdünnten Salpetersäure, bei der Bereitung der Bleinitratlösung Luft eingeblasen. Die Patentschrift beschreibt ausserdem eine einfache, aber bequem zu handhabende Apparatur zur Ausführung des Verfahrens.

Th. Peters in Chemnitz. Verfahren zur Verwerthung der Eisenrückstände, welche von der Reduction organischer Nitroverbindungen herrühren. (D. P. 52803 vom 28. December 1889, Kl. 12.) Die Eisenrückstände, wie solche in der Hauptsache bei der Fabrikation von Anilin und dessen Homologen, von Naphtylamin, von Phenylen- und Toluylendiamin und von anderen organischen Amidoverbindungen gewonnen werden, werden der Einwirkung von Schwefelsäure in verschiedenen Concentrationsgraden, mit oder ohne Zusatz eines oxydirend wirkenden Mittels, unterworfen. Es wird auf diese Weise ein in der Regel basisches Ferrisulfat, je nach der Concentration der angewandten Schwefelsäure, in gelöstem Zustande oder in fester Form gewonnen.

Halogene. R. Dormer in Garston bei Liverpool (England). Verfahren zur Darstellung von Chlor. (D. P. 52705 vom 27. September 1889, Kl. 12.) Um sämmtliches Chlor der Salzsäure als Chlor zu gewinnen, wird Mangansuperoxyd und Salzsäure in Gegenwart von Schwefelsäure aufeinander einwirken gelassen. Das hierbei resultirende Mangansulfat wird mit Chlorcalcium, wie solches nach Weldon oder Dunlop bei

der Regenerirung des Mangansuperoxyds aus Manganchlorürlaugen erhalten wird, in Manganchlorür und Calciumsulfat umgesetzt. Aus dem Manganchlorür wird dann Mangansuperoxyd in einer der bekannten Weisen gewonnen. Die Darstellung des Chlors und die Umsetzung des Mangansulfats mittelst Chlorcalciums kann auch in einer Operation ausgeführt werden, indem man Mangansuperoxyd, Salzsäure, Schwefelsäure und Chlorcalcium gleichzeitig aufeinander einwirken lässt, in welchem Falle der Vorgang nach folgender Gleichung verläuft:

$$MnO_2 + 2HCl + H_2SO_4 + CaCl_2 = MnCl_2 + 2Cl + CaSO_4 + 2H_2O.$$

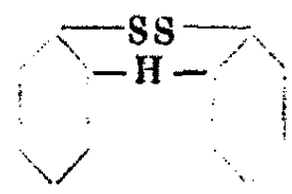
Silesia, Verein Chemischer Fabriken in Ida- und Marienhütte bei Saarau (Schlesien). Verfahren zur Nutzbarmachung des beim Aufschliessen fluorhaltiger Phosphate auftretenden Fluorsiliciums durch Darstellung künstlichen Kryoliths. (D. P. 53045 vom 19. September 1889, Kl. 12.) Das beim Aufschliessen fluorhaltiger Phosphate entwickelte Fluorsilicium wird durch Einleiten in Wasser in eine Lösung von Kieselfluorwasserstoff übergeführt und letztere durch Behandeln mit Thonerdhydrat und kohlensauren oder kaustischen Alkalien in ein Gemisch von künstlichem Kryolith (Alkalialuminiumdoppelfluorid) und Kieselsäure umgewandelt. Das erhaltene Product lässt sich vortheilhaft bei der Fabrikation von Milch- und Emailleglas oder Emaille verwenden, wobei es wegen seines hohen, circa 70 pCt. betragenden Gehaltes an künstlichem Alkalialuminiumdoppelfluorid den natürlichen Kryolith völlig ersetzt.

Organ. Verbindungen, verschiedene. A. S. Nettl in Prag. Verfahren zur Darstellung von Oxalsäure aus den Kochlaugen der Sulfitcellulose-Fabrikation. (D. P. 52491 vom 1. October 1889, Kl. 12.) Die bei der Sulfitcellulosefabrikation abfallende Kochablauge wird zunächst entweder durch Filzbeutel oder durch mit Sägemehl gefüllte Filterkästen oder in ähnlicher Weise filtrirt und so von etwa vorhandenen mechanischen Verunreinigungen befreit; behufs weiterer Reinigung wird das Filtrat, das neben der organischen Substanz in der Hauptsache Kalksalze enthält (100 Theile Lauge geben im Mittel 12 Theile Trockensubstanz mit 9,5 organischen und 2,5 mineralischen Bestandtheilen), zur Abscheidung dieser, in mit Dampfeinrichtung versehenen Holzbottichen mit der den Kalksalzen reichlich äquivalenten Menge Schwefelsäure versetzt und unter Umrühren so lange erwärmt, bis alle freie und frei gewordene schweflige Säure, die nach Wunsch aufgefangen und anderweitig verwerthet wird, ausgetrieben ist, während gleichzeitig der in der Lauge enthaltene Kalk als schwefelsaurer Kalk zu Boden fällt. Einen etwaigen Ueberschuss von zugesetzter Schwefelsäure beseitigt man durch vorsichtiges

Neutralisiren mit kohlensaurem Kalk oder Aetzkalk. Die über den Bodensatz stehende, sich schnell klärende Flüssigkeit kann entweder durch vorsichtiges Abziehen oder durch Filterpressen von diesem getrennt werden. — Sieht man von der directen Gewinnung der in der Lauge enthaltenen schwefligen Säure ab, so wird zu der filtrirten Lauge eine entsprechende Menge Kalk zugesetzt, wodurch sich der in der Lauge vorhandene Kalk mit dem zugesetzten als unlöslicher, einfach schwefligsaurer Kalk abscheidet, der, wie oben angegeben, von der Lauge getrennt wird. Die so gereinigten Laugen werden in besonders hierzu geeigneten Verdampfapparaten auf ca. 40° B. eingedickt, eventuell auch zur Trockne gebracht und, wenn ohne weitere Zusätze verarbeitet, in noch warmem Zustande mit der doppelten Menge eines Gemisches von 2 Theilen Aetzkali und 1 Theil Aetznatron versetzt und in eisernen Gefässen unter stetem Umrühren und unter Vermeidung einer Verkohlung 1 bis 4 Stunden je nach Bedarf auf über 180° C. erhitzt und das so gewonnene Product in bekannter Weise, behufs Reindarstellung der Oxalsäure bezw. oxalsaurer Verbindungen, weiter behandelt; oder es werden die gereinigten und von Kalksalzen befreiten Ablaugen auf 30° B. eingedickt und in dieser oder ähnlicher Concentration mit Säge- oder zerkleinerten Schälspänen, oder ähnlichen organischen Substanzen vermischt und zu einem dicken, möglichst gleichartigen Brei verarbeitet, der sodann, wie oben, entsprechend mit Aetzalkalien versetzt und in gleicher Weise weiter behandelt wird. —

P. Riehm in Oberröblingen a. See. Verfahren zur Abscheidung und Reindarstellung von Phenolen und Kresolen aus dem Kreosot. (D. P. 53307 vom 25. December 1889, Kl. 12.) Zur Abscheidung und Reindarstellung des Phenols, Ortho-, Meta- und Parakresols aus den Kreosoten des Braunkohlen-, Steinkohlen- oder Holztheers werden durch Behandlung des Kreosots mit Barythydrat die Barytsalze der Phenolkörper hergestellt und letztere durch fractionirte Krystalllisation getrennt, aus welchem die Phenole selbst durch Mineralsäuren abgeschieden werden. Andererseits kann die Abscheidung der einzelnen Phenole durch successive fractionirte Neutralisation der Kreosote mit Barythydrat bewirkt werden, worauf dann die krystallisirten Salze mittelst Mineralsäuren zersetzt werden. Die Löslichkeit der verschiedenen in Betracht kommenden Phenolbaryte verhält sich wie folgt: das Barytsalz des Phenols löst sich in 40 pCt. seines Gewichts an Wasser von 100° C., das Salz des Orthokresols erfordert zur Lösung 150 pCt., das des Parakresols 325 pCt. Wasser von 100° C. Das in siedendem Wasser sehr leicht lösliche Metakresolsalz bildet beim Eindampfen schliesslich eine schmierige Masse, die nicht krystallisirt.

M. Lange in Amersfoort (Holland). Verfahren zur Darstellung von geschwefeltem Oxydiphenylamin. (D. P. 52827 vom 29. August 1889, Kl. 12.) Das *m*-Oxydiphenylamin [Calm [1])] lässt sich durch Erwärmen seiner Salze mit Schwefel in Thiosubstitutionsproducte überführen. Es ist hierbei nicht erforderlich, die trockenen Salze mit Schwefel zu erhitzen, sondern es genügt, in die heissen Lösungen der Alkalisalze des Oxydiphenylamins Schwefel einzutragen und längere Zeit zu kochen. Sehr vortheilhaft zur Beendigung der Reaction ist es, Alkali in grösserer Menge anzuwenden, als zur Salzbildung mit dem Oxydiphenylamin erforderlich ist, indem durch dieses der entstehende Schwefelwasserstoff gebunden und die Reaction beschleunigt wird. Ist überschüssiges Alkali nicht vorhanden, so geht die Reaction unter Schwefelwasserstoffentwickelung vor sich. Derselbe Effect wird erzielt, wenn man Polysulfide auf Oxydiphenylamin einwirken lässt bezw. wenn man den Schwefel zunächst durch Kochen mit Alkali in Lösung bringt und alsdann in die heisse alkalische Lösung des Alkalipolysulfids das Oxydiphenylamin einträgt. Die Abscheidung des Thiooxydiphenylamins kann durch Zusatz von Säuren zu dem Reactionsproduct erfolgen. Es gelingt jedoch, auch durch Zusatz von sauren Salzen, wie Natriumdicarbonat u. s. w., dasselbe auszufällen. Das Thiooxydiphenylamin gehört zu der Klasse der Disulfide. Es kommt ihm die Formel



zu.

Der Körper stellt ein hellgelbes, geruch- und geschmackloses, in festen Alkalien leicht, in Ammoniak und Alkalicarbonaten schwieriger lösliches Pulver dar. Alkalisulfide lösen es leicht auf, ebenso Alkohol, Aether, Aceton, Eisessig, Benzol u. s. w. Durch Benzin wird das Thiooxydiphenylamin aus seinen Lösungen in Kohlenwasserstoffen abgeschieden. Der Schmelzpunkt der Substanz liegt bei ca. 155°. Das Thiooxydiphenylamin soll vornehmlich als Arzeneimittel dienen. Es kann aber auch zur Herstellung von Azofarbstoffen Verwendung finden.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von Dijodphenoljodid, Dijodresorcinmonojodid und Jodsalicylsäurejodid. (D. P. 52828 vom 30. August 1889, Zusatz zum D. P. 49739[2]) vom 9. März 1889, Kl. 12.) Im Hauptpatent ist zuerst gezeigt, dass sich die noch unbe-

[1]) Diese Berichte XVI, 2786.

[2]) Diese Berichte XXIII, 3, 77.

kannten Jodsubstitutionsproducte der Phenole, welche das Jodatom am Sauerstoff gebunden enthalten, sehr leicht bilden lassen, wenn man eine alkalische Lösung der Phenole in eine Lösung von Jod in Jodalkalien einfliessen lässt. Dieses Verfahren wurde bis jetzt nur in Anwendung auf Thymol und β-Naphtol beschrieben. Es hat sich ergeben, dass sich auch das Phenol, das Resorcin und die Salicylsäure in derselben Weise in entsprechende Jodverbindungen wie die des Hauptpatentes überführen lassen, wenn diese Producte dem dort beschriebenen Verfahren unterworfen werden. Die neuen Producte sollen pharmaceutischen Zwecken dienen, wie die Analogen des Hauptpatentes.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von Jod-*o*-Oxytoluylsäurejodiden. (D. P. 52833 vom 7. Januar 1890, zweiter Zusatz zum D. P. 49739 vom 9. März 1889, Kl. 12, siehe vorstehend. Wie im vorstehenden D. P. 52828, dem 1. Zusatz zum Patent 49739, nachgewiesen ist, lässt sich die Salicylsäure, dem Verfahren jenes Patentes unterworfen, ebenfalls in solche Jodsubstitutionsproducte überführen, in welchen das Hydroxylwasserstoffatom durch Jod ersetzt worden ist. Es hat sich ergeben, dass sich auch die nächst höheren Homologen der Salicylsäure, die *o*-Oxy-, *o*-, *m*- und *p*-Toluylsäuren unter Erzielung desselben Effects in der gleichen Weise behandeln lassen. Die neuen Körper sollen gleichfalls zu pharmaceutischen Zwecken dienen.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von Carvacroljodid. (D. P. 53752 vom 25. Februar 1890. Dritter Zusatz zum D. P. 49739 vom 9. März 1889, Kl. 12, siehe vorstehend). Ersetzt man in dem Verfahren des D. P. 49739 Thymol durch dessen Isomeres, das Carvacrol, so erhält man ein Jodsubstitutionsproduct des letzteren, welches in seinen allgemeinen Eigenschaften den in dem D. P. No. 49739 und den Patenten No. 52828 und 52833 beschriebenen neuen Jodderivaten von Phenolen und deren Carbonsäuren gleicht. Dasselbe soll, wie die Producte des Hauptpatentes, zu pharmaceutischen Zwecken Verwendung finden.

J. D. Riedel in Berlin. Verfahren zur Abscheidung von Aethyläther aus Bromäthyl. (D. P. 52982 vom 24. October 1889, Kl. 12.) Bei der Darstellung von Bromäthyl durch Einwirkung eines Bromsalzes auf Aethylschwefelsäure entstehen stets neben dem Bromäthyl 7 bis 9 pCt. Aethyläther, der sich von ersterem durch Fractioniren nicht trennen lässt, da beide Körper fast gleichen Siedepunkt haben. Für manche Zwecke ist aber die Verwendung eines reinen, von Aethyläther freien Bromäthyls unbedingt erforderlich. Dies gilt

beispielsweise für die Darstellung von Nitrophenetol aus Nitrophenolnatrium und Bromäthyl, wo ein Aethergehalt des Bromäthyls die Ausbeute sehr wesentlich verringert. Das neue Verfahren, welches eine völlige Trennung des Aethers von dem Bromäthyl gestattet, beruht auf der Thatsache, dass, im Gegensatz zu älteren Angaben der Literatur, der Aethyläther löslich ist in concentrirter Schwefelsäure, welche ihrerseits bekanntlich auf Bromäthyl nicht einwirkt. Da beim Behandeln des ätherhaltigen Bromäthyls mit concentrirter Schwefelsäure infolge der Wärmeentwickelung Bromäthyl sich verflüchtigen würde, so arbeitet man in starkwandigen, geschlossenen Glaskolben oder am Rückflusskühler wie folgt: Zu der vom Aether zu befreienden Menge Bromäthyl, etwa 40 kg, wird portionsweise Schwefelsäure von 66° B. gefügt und geschüttelt, worauf die Säure, durch den aufgenommenen Aether specifisch leichter geworden, an die Oberfläche steigt. Man giebt nun so lange unter Schütteln portionsweise Säure zu, bis dieselbe wieder ein grösseres specifisches Gewicht hat als das etwas warme Bromäthyl und infolge dessen zu Boden sinkt. Man braucht etwa das gleiche Gewicht Schwefelsäure. Das von der Schwefelsäure mittelst Scheidetrichter getrennte Bromäthyl erweist sich jetzt als völlig frei von Aethyläther. Das specifische Gewicht desselben beträgt bei 15° C. 1.476, während es vor der Behandlung mit Schwefelsäure nur 1.375 bis 1.380 betrug.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin S, Stallschreiberstr. 45/46.

Referate

(zu No. 3; ausgegeben am 23. Februar 1891).

Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

Ueber die Affinitätsgrössen der Basen, von Eug. Lellmann und Herm. Gross; I. Abhdlg. (*Lieb. Ann.* 260, 269—289). Durch die vorliegende Untersuchung, welche von Lellmann bereits in *diesen Berichten* XXII, 2101, angekündigt worden ist, ergiebt sich folgende Affinitätsreihe, welche mit der schwächsten der untersuchten Basen beginnt und mit der stärksten schliesst: *p*-Chloranilin, *m*-Amidophenol, Chinolin, *o*-Toluidin, Anilin, *o*-Amidophenol, Pyridin, Dimethylanilin, *p*-Toluidin, Chinaldin, *p*-Amidophenol, *α*-Picolin, Hydroxylamin, Ammoniak. Diese Reihenfolge unterscheidet sich nicht unwesentlich von derjenigen, welche Walker (*diese Berichte* XXII, Ref. 638) auf elektrischem Wege ermittelt hat. Verfasser sind jedoch der Meinung, dass ihre Methode den Vorzug verdient. Die auffallende Erscheinung, dass *o*- und *p*-Amidophenol stärkere Basen sind als Anilin, während *m*-Amidophenol dem Anilin an basischer Kraft nachsteht, erklären Verfasser durch eine Hypothese, bezüglich deren auf das Original verwiesen wird. Gabriel.

Ueber das Atomgewicht des Rhodiums, von Karl Seubert und K. Kobbé (*Lieb. Ann.* 260, 314—325). Als Atomgewicht des Rhodiums wurde durch Bestimmung des Metallgehaltes im Chloropurpureorhodiumchlorid, $Rh_2(NH_3)_{10}Cl_6$, die Zahl 102.7 gefunden. (Vergl. auch *diese Berichte* XXIII, 2556). Gabriel.

Ueber krystallisirtes Ferromangan, von B. Rathke (*Lieb. Ann.* 260, 326—332). Verfasser hat verschiedene Ferromangane analysirt, und zwar: I. Krystalle, aufsitzend auf einem Block von

82 pCt. Mangan, II. Krystalle von einem 72procentigen und III. Krystalle von einem 41 procentigen Block. Die Analysen ergaben:

	I.	II.	III.
C	7.44—7.51	7.36— 7.60	6.46—6.50
Si	0.18 —	0.15 0.15	0.52
Fe	9.48 —	16.92 17.06	47.93
Mn	82.45 —	75.71 75.75	44.99
P	0.10 —	0.12 —	0.00

Es ergiebt sich demnach folgendes Atomverhältniss von Kohlenstoff zu Metall:

	I.	II.	III.
$\frac{Fe + Mn}{C}$	2.679	2.746	3.111.

Hieraus folgt, dass der Kohlenstoffgehalt bei den manganreichen Krystallen I und II sehr viel höher ist, als er jemals gefunden worden ist, ferner, dass er merklich gleich ist, während die manganärmeren Krystalle III weniger Kohlenstoff enthalten. Dass dieser Unterschied nicht zufällig, sondern in der Constitution des Carburets begründet ist, beweisen die krystallographischen Verhältnisse: die Krystallform ändert sich nämlich zugleich mit dem Kohlenstoffgehalt: I bildet anscheinend hexagonale Prismen (Winkel 120°), III dagegen rhombische Prismen (Winkel 136.10°) mit Pinakoïd

$$(\infty P : \infty P \infty = 111.55).$$

Den Wechsel der Krystallform hat Mallard (*Zeitschr. f. Kryst.* 1880), weil er den Kohlenstoffgehalt nicht beachtete, dem Wechsel des Mangangehaltes zugeschrieben: letzterer ist jedoch, wie Rathke's Analysen zeigen, nur von indirectem Einfluss, weil mit wachsendem Mangangehalt, wenn dieser eine bestimmte Grenze erreicht, auch der Kohlenstoff plötzlich zunimmt. Gabriel.

Versuche über den Kohlenstoff des Spiegeleisens, von B. Rathke (*Lieb. Ann.* 260, 333—337). Nach Berzelius bleibt bei der Auflösung von Spiegeleisen durch oxydirende Substanzen eine »moderartige Substanz« zurück, welche den Huminsubstanzen insofern ähnlich ist, als sie saure Natur besitzt und sich theilweise mit schwarzbrauner Farbe löst. Da die Zusammensetzung derselben für die Beurtheilung der Verbindungsform des Kohlenstoffs im weissen Eisen von Bedeutung zu sein schien, so hat Verfasser einige bezügliche Versuche angestellt, ist aber nicht von gewöhnlichem Eisen, sondern von Ferromangan ausgegangen, weil dies sicherlich nur gebundenen Kohlenstoff enthält. Das angewandte pulverisirte Ferromangan (66 pCt. Mangan enthaltend) lieferte bei der Behandlung mit Brom und Wasser neben etwas Tetrabromkohlenstoff eine Substanz, welche wie Kohle aussah, und neben etwa 50 pCt. Kohlenstoff 2.12 pCt.

Wasserstoff und 25.19 pCt. Sauerstoff über 20 pCt. Brom enthielt; von letzterem hielt sie, mit Soda gekocht, mehr als 1/3 zurück; der Rest wurde abgegeben und dafür reichlich Natrium aufgenommen: der nach Behandlung mit Soda verbliebene Rückstand enthielt nämlich 50.71 pCt. C, 2.13 pCt. H, 7.41 pCt. Br, 7.39 pCt. Na, 32.26 pCt. O. Die kohleartige Substanz trägt also in ausgeprägter Weise den Charakter einer organischen Säure. Gabriel.

Weitere Beiträge zur Metallurgie des Wismuths, von Edward Matthey (*Chem. News* 68, 30). Wismuth, welches etwa 0.5 pCt. Kupfer enthielt, wurde eingeschmolzen und eine geringe Menge Natriummonosulfid sorgfältig eingerührt. Man zog die an der Oberfläche ausgeschiedenen Unreinigkeiten ab, wiederholte das Einrühren von Natriumsulfid mehrmals und gelangte dazu, jede Spur von Kupfer aus dem Wismuth zu entfernen. Die Temperatur darf sich nur wenig über den Schmelzpunkt erheben. Schertel.

Einwirkung des Schwefelwasserstoffgases auf die Metallamine, von Edgar F. Smith und Harry F. Keller (*Chem. News* 62, 290). Palladammoniumchlorid wird von Schwefelwasserstoffgas in der Kälte nicht angegriffen, bei 70—80° aber durch die ganze Masse hindurch in Schwefelpalladium verwandelt. Purpureokobaltchlorid, Roseokobaltsulfat und Luteokobaltchlorid werden schon in der Kälte durch Schwefelwasserstoffgas angegriffen, die Roseokobaltverbindung am energischsten. Bei 70° schwoll das in einem Porzellanschiffchen befindliche Roseosalz beträchtlich auf und ward aus dem Schiffchen in die Röhre geworfen. Purpureochromchlorid erleidet in der Kälte keine Veränderung durch Schwefelwasserstoff. Bei einer Temperatur, welche nur wenig unter der Dissociationstemperatur des Gases liegt, wird es in Chromsesquisulfid verwandelt. Schertel.

Legirungen von Blei und Natrium, von W. H. Greene und W. H. Wahl (*Chem. News* 62, 314). Die Legirungen von Blei und Natrium, durch Eintragen von Natrium in geschmolzenes Blei hergestellt, sind spröde und krystallisch und zersetzen das Wasser je nach dem Natriumgehalte mehr oder weniger lebhaft. Ihr specifisches Gewicht ist beträchtlich höher als die Rechnung verlangt. So hat die Legirung mit 10 pCt. Na das spec. Gewicht = 6.91 (ber. 5.6), mit 19.1 pCt. Na: 4.61 (ber. 3.7), 31.7 pCt. Na: 3.81 (ber. 2.7). Schertel.

Die Reaction zwischen Schwefelwasserstoff und den Orthoarseniaten der Alkalimetalle, von Le Roy W. McCay (*Americ. Chem. Journ.* 12, 547—553). Berzelius hat für die Darstellung von Arsenpentasulfid unter anderen die Vorschrift gegeben, eine concen-

trirte Lösung eines Alkaliarseniates mit Schwefelwasserstoff zu zerlegen und das Pentasulfid durch eine Mineralsäure zu fällen. Nach Versuchen des Verfassers scheiden sich aus einer concentrirten Lösung von Monokaliumarseniat bei mehrstündigem Durchleiten eines raschen Schwefelwasserstoffstromes Sulfoxyarseniat des Kaliums, Arsenpentasulfid, Arsentrisulfid und Schwefel aus. Auch verdünnte Lösungen desselben Salzes gaben nur dann reines Pentasulfid, wenn man das Gas Stunden lang durch die heisse Lösung leitete und im Gasstrome erkalten liess. Dagegen wird reines Pentasulfid gewonnen, wenn man sehr verdünnte Lösungen von Dikalium- und Trikaliumarseniat mehrere Stunden heiss mit Schwefelwasserstoff im Ueberschusse behandelt und dann mit überschüssiger Salzsäure versetzt, oder wenn das Schwefelwasserstoffgas in so grossem Ueberschuss angewendet und so lange Zeit hindurchgeleitet wird, dass das Sulfoxyarseniat keine Gelegenheit findet, sich in arsenigsaures Kalium und Schwefel zu spalten oder der vollständigen Umwandlung in das Sulfosalz zu entgehen. Schertel.

Verbindungen des Cyanquecksilbers mit den Salzen des Lithium, Cadmium und Zink, von Raoul Varet (*Bull. soc. chim.* [3] 5, 8—13). Ausser den in *diesen Berichten* XXIII, Ref. 728 und XXIV, Ref. 1 angeführten Doppelsalzen mit Lithium und Cadmium wurden noch folgende Verbindungen dargestellt: Bromcyanür von Quecksilber und Zink. Das Zinkdoppelsalz, $HgCy_2 . ZnCy_2 . HgBr_2 . 8 H_2O$, verhält sich wie eine Verbindung des Doppelcyanides von Quecksilber und Zink mit Quecksilberbromid; auf Zusatz von Jodkalium fällt zuerst Zinkcyanid und darauf Quecksilberjodid. Die Verbindung $HgCy_2 . ZnCy_2 . HgCl_2 . 7 H_2O$ bildet dicke prismatische Tafeln. Sie ist verschieden von dem von Poggiale beschriebenen Doppelsalze mit 6 Mol. H_2O. Schertel.

Kann durch Erniedrigung der Temperatur der Flamme Ozon sich bilden? Besteht Ozon in der Nähe der Flamme? von Louis Ilosvay de N. Ilosva (*Bull. soc. chim.* [3] 4, 707—714). Den Aufstellungen des Verfassers über die Bildung von Ozon bei lebhafter Verbrennung (*diese Berichte* XXII, Ref. 793 und 796) ist von O. Loew (*diese Berichte* XXII, 3325) entgegengehalten worden, dass bei Abkühlung der Flamme durch einen in den oberen Theil eingeblasenen Luftstrom Ozongeruch auftrete. Verfasser hat diese Behauptung geprüft, indem er die Flammen von Leuchtgas, Methan, Kohlenoxyd, Wasserstoff oder Alkohol in bezeichneter Weise durch zugeblasene Luft oder Sauerstoff so weit abkühlte, dass ein 5 mm vor der Flamme angebrachtes Thermometer nicht mehr als 220° zeigte, und die Verbrennungsgase mit den für Ozon charakteristischen Reagentien (mit Thalliumoxydul getränkte Glaswolle u. s. w.) in Berührung brachte.

Stets wurde das Auftreten von Ozon beobachtet. Mit steigender Temperatur nahm die Reaction auf Ozon an Stärke ab, während die auf Salpetrigsäure augenfälliger wurde. Die Ozonbildung geht am lebhaftesten vor sich in der abgekühlten Kohlenoxydflamme. Doch hält Verfasser seinen Satz, dass bei lebhafter Verbrennung Ozonbildung nicht stattfinde, noch aufrecht. Durch das Zublasen von Luft zu der kleinen Flamme werde die Verbrennung in der abgekühlten Flamme modificirt, und wenn in der Flamme des Leuchtgases und Methans durch die Temperaturerniedrigung Kohlenwasserstoffe auftreten, könne von lebhafter Verbrennung überhaupt nicht mehr die Rede sein. Schertel.

Nachweis des nicht an Wasserstoff gebundenen Schwefels im Leuchtgase, von Louis Ilosvay de N. Ilosva (*Bull. soc. chim.* [3] 4, 714—715). Ein Leuchtgas, welches von Schwefelwasserstoff so gut wie frei war, zeigte bei unvollständiger Verbrennung deutlich die Reaction des Schwefelwasserstoffes. Ein über die zurückgeschlagene Flamme gehaltenes Bleipapier schwärzte sich in kurzer Zeit. Leitet man solches Gas durch eine mit Asbest gefüllte, auf dunkle Rothgluth erhitzte Glasröhre, so vollzieht sich darin (bei etwa 360°) die Zerlegung der organischen Schwefelverbindungen unter Bildung von Schwefelwasserstoff. Schertel.

Neues Verfahren der Chlorbereitung, von P. de Wilde und Alb. Reychler (*Monit. scientif.* [4] 4, 1109—1115). Gleiche Moleküle Magnesiumsulfat, Magnesiumchlorid und Manganchlorür werden durch Zusammenschmelzen entwässert, wobei Chlorwasserstoff fortgeht. Der röthlich graue, sehr hygroskopische Rückstand wird bei Luftzutritt in einer Muffel auf dunkle Rothgluth erhitzt, es entwickeln sich Salzsäure und Chlor und ein schwarzer Rückstand, ein inniges Gemenge von Magnesiumsulfat und Magnesiummanganit hinterbleibt. Erhitzt man denselben in einem Strome von Chlorwasserstoffgas auf etwa 425°, so erhält man eine sehr regelmässige Entbindung von Chlor, gemengt mit Wasserdampf und gegen Ende mit Chlorwasserstoff. Erhitzt man nun die Masse auf beginnende Rothgluth (525°) und leitet einen trockenen Luftstrom darüber, so erhält man eine neue Chlorentwicklung, während welcher das Magnesiummanganit regenerirt wird, so dass es wiederum mit Chlorwasserstoff Chlor erzeugen kann. Schertel.

Versuche über die Constitution der natürlichen Silikate, von F. W. Clarke und E. A. Schneider (*Americ. Chem. Journ.* 12, 452—457). (Siehe *diese Berichte* XXIV, 7). Die Constitution des Jefferisites und Kerrites, zweier zu den Vermiculiten gehörigen Mineralien, wird festzustellen gesucht. Dieselben erscheinen zum Theile

als Glimmer, in welchen die Alkalimetalle durch Wasserstoff ersetzt sind. — Während geglühte Magnesia im Chlorwasserstoffstrome bei etwa 400° vollständig zu Magnesiumchlorid wird, schreitet die Umwandlung des Brucites nicht nur langsamer vor, sondern konnte selbst bei 500° nicht zu Ende gebracht werden. Schertel.

Organische Chemie.

Einwirkung der Nitrile auf organische Säuren von Charles E. Colby und Frank D. Dodge (*Americ. Chem. Journ.* XIII. 1—12). Die Einwirkung von Formonitril, Acetonitril und Propionitril auf Essigsäure ist zuerst von Gautier (*Zeitschr. f. Chem.* 1869, 127) untersucht worden. Diese Versuche sind zum Teile von dem Verfasser wiederholt und verallgemeinert worden. Acetonitril und Essigsäure werden durch mehrstündiges Erhitzen auf 250°, wie Gautier gefunden, zu Diacetamid vereinigt. Acetonitril und Benzoësäure, acht bis fünfzehn Stunden auf 260° und darüber erhitzt, vertauschen die Carbonyl- und Cyangruppe, so dass bis zu 70 pCt. der berechneten Menge Benzonitril gefunden wurden. Die Anwesenheit einer kleinen Menge Acetobenzamid erklären sich die Verfasser durch die Einwirkung der entstandenen Essigsäure auf Benzonitril. — Acetonitril und Phenylessigsäure bilden Diphenyldiacetamid $\begin{matrix} C_6H_5 . \\ C_6H_5 . \end{matrix} \begin{matrix} CH_2 . CO \\ CH_2 . CO \end{matrix} > NH$. Schmp. 192°. Weil dabei auch Essigsäure beobachtet wurde, nehmen die Verfasser an, dass nach Austausch der Carboxyl- und Cyangruppe das entstandene Benzylcyanid mit unveränderter Phenylessigsäure zu Diphenyldiacetamid sich vereinigt habe. — Acetonitril und Phenylpropionsäure wirken bei 250° aufeinander unter Bildung von Essigsäure und Phenylpropionitril. Kein secundäres Amid entsteht daneben. — Nach Gautier wirkt Propionitril auf Essigsäure unter Bildung von Diacetopropiondiamid $(CH_3CO)_2NH + CH_3CH_2CONH_2$ (Schmp. 68°); die Verfasser aber fanden als Reactionsproduct das bei 86° schmelzende Acetopropionamid. — Propionitril und Propionsäure liefern weisse, bei 152° schmelzende Nadeln, vermuthlich von Dipropionamid. — Benzonitril und Essigsäure bilden Acetobenzamid $C_5H_5 . CO . NH . CO . CH_3$, welches bei 115° schmilzt. Aus Benzonitril und Phenylessigsäure scheint Phenylacetobenzamid hervorzugehen. Benzonitril und Phenylpropionsäure gaben

nach zwölfstündigem Erhitzen, zuletzt bis 260°, Phenylpropiobenzamid, welches in weissen bei 106° schmelzenden Nadeln erhalten wurde. Nach zwanzigstündigem Erhitzen auf 280° hatte ein Austausch der Cyangruppe gegen die Carboxylgruppe stattgefunden, wie durch das Auftreten von Benzoësäure und Phenylpropionitril in ansehnlichen Mengen angezeigt wurde. — Phenylacetonitril und Essigsäure geben Diphenyldiacetamid, Phenylacetonitril und Benzoësäure: Phenylacetobenzamid. — Aus diesen und einer Anzahl anderer Versuche ergibt sich als Regel: 1. Nitrile und Säuren der fetten Reihe vereinigen sich zu secundären Amiden. 2. Nitrile aus der fetten Reihe vertauschen mit aromatischen Säuren die Cyangruppe gegen die Carboxylgruppe. 3. Aromatische Nitrile und Fettsäuren geben gemischte secundäre Amide. 4. Nitrile und Säuren der aromatischen Reihe geben secundäre Amide. Schertel.

Umwandlung des Isobutylchlorids bei Gegenwart von wässerigem Ammoniak im geschlossenen Gefässe bei 100°. Einfluss der Zeitdauer und wachsender Mengen von Ammoniak, von H. Malbot (*Bull. soc. chim.* [3] 4, 693). (Siehe auch *diese Berichte* XXIII, Ref. 689 u. 731.) Bei diesen Versuchen wurde Isobutylchlorid mit 2 bis 15 Mol. Ammoniak in wässeriger Lösung zwei bis vier Tage lang bei 100° in Berührung gelassen und die Mengen Isobutylamin und Diisobutylamin bestimmt. Die Resultate zeigen, dass ein Ueberschuss von Ammoniak zu Anfang keineswegs immer die Bildung des primären Amins unter Ausschluss der übrigen begünstigt; dagegen befördert er beträchtlich die Umwandlung des Aethers in Amine. Schertel.

Ein neues Alkaloïd in Tylophora asthmatica, von David Hooper (*Pharmac. Journ.* [3] No. 1073 und 617.) Aus dem alkoholischen Auszuge der Wurzel von Tylophora asthmatica wurde ein krystallisirbares Alkaloïd gewonnen, welches von Schwefelsäure mit rothbrauner Farbe gelöst wird, die sodann in Roth, Grün und zuletzt in Indigoblau übergeht. Von Salpetersäure wird es purpurroth gefärbt. In Salzsäure löst es sich mit gelber, in Fröhde's Reagens mit saftgrüner Farbe. Mit Schwefelsäure und Kaliumbichromat bildet es eine violettbraune Flüssigkeit. Verfasser schlägt für die Substanz den Namen Tylophorin vor. Schertel.

Einwirkung des aus Arsentrioxyd und Salpetersäure entwickelten Gases auf *p*-Oxybenzoësäure, von Edgar F. Smith (*Chem. News* 62, 289.) Die ätherische Lösung des *p*-Oxybenzoësäureäthylesters (Schmp. 112.5° C.) wurde kalt mit dem aus Arsenigsäure und Salpetersäure entwickelten nitrosen Gase behandelt. Nachdem der Aether abdestillirt war, erstarrte der Rückstand nach einigen

Stunden krystallisch und lieferte bei der Krystallisation aus Alkohol lange rothe Nadeln, die bei 69—70° schmolzen. Dieselben sind mit dem von Barth dargestellten Nitroparoxybenzoësäureäthylester identisch. Durch Verseifung wurde daraus Nitroparoxybenzoësäure vom Schmelzp. 184°—185° erhalten, welche mit der von Griess (*diese Ber.* XX, 480) beschriebenen identisch sich erwies. Die Säure krystallisirt wasserfrei, ihr Natriumsalz scheidet sich aus concentrirter Lösung in schön rothen, zu Bündeln vereinigten Nadeln aus. Das Amid der Säure ($C_6H_3(NO_2)OH . CONH_2$) besteht aus orangegelben Büscheln und schmilzt bei 160°—161°. — Nach früheren Versuchen des Verfassers liefert Salicylsäuremethylester bei gleicher Behandlung die Aether der α- und β-Metanitrosalicylsäure, während aus dem Aethylester der *m*-Oxybenzoësäure unter gleichen Umständen die Aether der β-Nitrometoxybenzoësäure (Schmp. 230° C) und Trinitrometoxybenzoësäure (Schmp. 111°) hervorgingen. Schertel.

Bemerkung über die Darstellung der β-Ketonsäureester, von J. Hamonet (*Bull. soc. chim.* [3] 5, 23.) Gegen eine Bemerkung von Bouveault, das vom Verfasser ausgearbeitete Verfahren (*diese Berichte* XXII, Ref. 766) führe nur zu Aethern der allgemeinen Formel $R-CH_2-CO\underset{R'}{>}CH-COOR''$, wird ausgeführt, dass diese Aether durch aufeinander folgende Behandlung mit Natrium und mit einem Alkyljodid in Verbindungen der Formel $R-CH_2-CO\begin{matrix}R''\\R'\end{matrix}\!\!>C-COOR$ verwandelt werden können. Schertel.

Ueber ein rothes Sediment, welches sich in einer Raffinoselösung gebildet hat, von F. G. Wiechmann (*Chem. News* 68, 5). Bei Verarbeitung eines Rohzuckers wurde aus einer mit Bleiessig gefällten und, nach der Behandlung mit Schwefelwasserstoff, durch Blutkohle gereinigten und neutralisirten Lösung ein schöner rother Niederschlag erhalten, welcher im reflectirten Lichte einen smaragdgrünen Schein zeigte. Das Sediment vermehrte sich etwas beim Stehen und die Lösung wurde dunkel und zeigte grüne Fluorescenz. Der Niederschlag war nur in concentrirten Mineralsäuren löslich; er konnte seiner geringen Menge wegen nicht weiter untersucht werden. Schertel.

Ueber Cumaron, von A. L. Dohme (*Americ. Chem. Journ.* 18, 29—33). Cumaron (Fittig und Ebert *diese Berichte* XVI, 413, Krämer und Spilker ebenda XXIII, 78) wird weder von Anilin noch von Ammoniak selbst bei 280° im geschlossenen Rohre angegriffen; ebenso widersteht das Monobromcumaron den beiden Agentien. Phosphorpentachlorid wirkt bei 175° im geschlossenen Rohre nur

chlorirend auf Cumaron, indem Monochlor- und Dichlorcumaron entstehen. Auch dem Monochlorcumaron vermag Phosphorpentachlorid selbst bei 275° das Sauerstoffatom nicht zu entziehen. Als Reactionsproduct entsteht nur Dichlorcumaron. Phosphorpentasulfid scheint auf Cumaron tiefer einzuwirken. Das Studium der Reaction wird vorbehalten.

Schertel.

Ueber Benzochinoncarboxylsäuren, von Julius Stieglitz (*Americ. Chem. Journ.* 13, 38—42). *p*-Dichlorchinondimalonsäureester, $C_6Cl_2O_2(CH<^{CO_2C_2H_5}_{CO_2C_2H_5})_2$. 1 Mol. Chloranil in trockenem Benzol wird mit 4 Mol. Natriummalonsäureester, welcher in absolutem Alkohol gelöst ist, versetzt. Die Reaction tritt sofort in der Kälte ein. Man erhält aus der Benzollösung ein dunkles Oel, aus welchem sich auf Zusatz von wenig kaltem Alkohol gelbe Nadeln absetzen, welche die Zusammensetzung $C_{20}H_{22}Cl_2O_{10}$ haben. Die Ausbeute beträgt nur 10 Procent der theoretischen. Der Aether ist in kaltem Alkohol, Aether oder Benzol schwer, in Chloroform oder heissem Alkohol leicht löslich. In Kali- oder Natronlauge löst er sich mit der Farbe des Kaliumpermanganates. Durch wässerige Schwefligsäure wird er in *p*-Dichlorchinondimalonsäureäther, $C_6(OH)_2Cl_2(CH<^{COOC_2H_5}_{COOC_2H_5})_2$ verwandelt. Derselbe bildet weisse Nadeln, die bei 160—161° zu einer farblosen Flüssigkeit schmelzen, in Alkohol, Aether und Benzol leicht löslich sind und mit fixen Alkalien eine violette Lösung bilden. Von alkoholischem Ammoniak wird es in der Kälte mit dunkelblauer Farbe aufgenommen, welche in dunkelgelb übergeht. Die Lösung enthält dann *p*-Diamidochinondimalonsäureester, $C_6(NH_2)_2O_2(CH<^{CO_2C_2H_5}_{CO_2C_2H_5})_2$. Derselbe wird in rothen Nadeln erhalten, wenn man die alkoholische Lösung mit Wasser verdünnt und in stark abgekühlte verdünnte Schwefelsäure giesst. Sie schmelzen bei 159—160° und sind in Alkalien, nicht aber in Säuren löslich. Wird Dichlorchinondimalonsäureester in einem Ueberschusse verdünnter Natronlauge suspendirt und wenige Minuten nach rasch erfolgter Lösung in kalte Schwefelsäure gegossen, so entsteht ein brauner Niederschlag, welcher aus Aceton oder Alkohol in dunkelrothen Tafeln krystallisirt. Dieselben sublimiren ohne zu schmelzen mit nur leichter Zersetzung. Sie zeigen die Zusammensetzung des *p*-Chlorhydroxychinons, $C_6(OH).H_2ClO_2$. Sonach wird bei der Verseifung die Malonsäuregruppe durch Wasserstoff ersetzt. Lässt man die alkalische Lösung des Dichlorchinondimalonsäureesters eine Stunde stehen und erwärmt man sie dann noch kurze Zeit auf dem Wasserbade, so werden beide Chloratome durch Hydroxylgruppen ersetzt und aus der Lösung erhält man *p*-Dihydroxy-

chinon identisch mit dem von Löwy (*diese Berichte* XIX, 2385) und Nietzki (*diese Berichte* XXI, 2374) beschriebenen. Daraus erhellt, dass die beschriebenen Verbindungen *p*-Derivate des Benzols sind. Hermann's Verfahren zur Darstellung des Dibromchinonterephtalsäureäthers (*diese Berichte* XIX, 2234) ist vom Verfasser dahin vereinfacht worden, dass er Succinylobernsteinsäureester in trockenem Chloroform löst und Brom im Verhältnisse gleicher Moleküle allmählich zufügt. Die Chloroformlösung wird dann mit wässeriger Schwefligsäure ausgeschüttelt, getrocknet und auf dem Wasserbade eingedampft. Der rohe Dihydroxyterephtalsäureester wird in warmem Eisessig gelöst, mit Wasser, 5—10 pCt. vom Gewichte des Eisessigs, versetzt, weitere drei Aequivalente Brom zugegeben, und die Mischung über Nacht in verschlossenen Flaschen stehen gelassen. Dibromchinonterephtalsäureester scheidet sich in Krystallen aus und weitere Antheile können aus der Lösung durch allmähliche kleine Zusätze von Wasser gefällt werden. Etwa noch unveränderter Dihydroxyterephtalsäureester wird durch Auflösen in heissem Eisessig und Zusatz von Wasser und etwas Brom nach dem Erkalten entfernt. Die Methode lieferte 84 pCt. der theoretischen Ausbeute. Schertel.

Ueber Holzzucker (Xylose) und Holzgummi (Xylan), von E. W. Allen und B. Tollens (*Lieb. Ann.* 260, 289—306). Die wesentlichen Ergebnisse vorliegender Untersuchung sind von den Verfassern bereits in *diesen Berichten* XXIII, 137, mitgetheilt worden. Nachzutragen ist, dass aus Rübenschnitzeln durch Behandlung mit Natron kein Holzgummi, sondern augenscheinlich Scheibler's *m*-Pektinsäure erhalten wurde, welche bei der Hydrolyse Arabinose (nicht Xylose) lieferte. Verfasser besprechen schliesslich das Verhalten des Holzgummis (Xylans) zur Lignirreaction (rothe Phloroglucin-Salzsäure-Reaction). Gabriel.

Ueber Xylonsäure, von E. W. Allen und B. Tollens (*Lieb. Ann.* 260, 306—314). In analoger Weise, wie man Arabinose in Arabonsäure überführt, haben die Verfasser Xylose mit Bromwasser oxydirt und dabei eine mit obiger Säure isomere Substanz, die Xylonsäure, erhalten. Letztere war nicht krystallinisch zu gewinnen, lieferte aber das in viereckigen Plättchen krystallisirende Salz $(C_5H_9O_6)_2Sr + 8\frac{1}{2}H_2O$, welches an der Luft verwittert unter Abgabe von $2\frac{1}{2}H_2O$ und $(\alpha)_D = +12^0.14'$ zeigt (arabonsaurer Strontian enthält dagegen $5H_2O$ und besitzt $(\alpha)_D = +1^0.96'$). Die freie Arabonsäure unterscheidet sich ferner dadurch von der Xylonsäure, dass sie (die Arabonsäure) ihre anfänglich geringe Linksdrehung nicht in Rechtsdrehung verwandelt, sondern im Gegentheil sehr verstärkt.

Gabriel.

Zur Oxydation der Gallussäure, von Carl Böttinger (*Lieb. Ann.* 260, 337—348). Zur Oxydation der Gallussäure werden 1.5 k Kupfervitriol in 3 l kochendem Wasser mit 150 g Gallussäure in 1 l kochendem Wasser versetzt, hierzu allmählich 1800 ccm Natronlauge vom spec. Gewichte 1.28 hinzugefügt und ½ Stunde gekocht. Den anfangs entstandenen dunkelbraunen Brei, welcher sich schliesslich in einen rothen Niederschlag verwandelt, filtrirt man ab, säuert das Filtrat mit Schwefelsäure an und dampft es ein, wonach sich in dem Destillate Essigsäure und Brenztraubensäure in geringen Mengen nachweisen lassen. Die eingeengte Lösung wird nach Entfernung der Hauptmasse des Glaubersalzes mit Essigester ausgezogen und der nach dem Verdunsten des letzteren verbliebene Syrup in Wasser gelöst und sodann mit Calciumcarbonat resp. -oxyd in der Kälte neutralisirt, wobei man lösliche (A.) und unlösliche Kalksalze erhält. Aus den unlöslichen Kalksalzen wurden durch Zerlegung mit Salzsäure zwei Säuren: Oxalsäure und Galsäure gewonnen. Letztere ist unlöslich in verdünnter Salzsäure, kaum löslich in kaltem, leicht in heissem Wasser und zwar mit brauner Farbe, und scheidet sich aus dieser Lösung nicht beim Erkalten, sondern auf Zusatz von Mineralsäuren wieder ab; sie ist dunkel gefärbt, verkohlt beim Erhitzen unter Rauchbildung und hat die Formel $C_{14}H_{12}O_{13}$ oder $C_{14}H_{14}O_{13}$; ihren Derivaten liegt wahrscheinlich die Formel $C_{14}H_{10}O_{12}$ oder $C_{14}H_{12}O_{12}$ zu Grunde; die Säure ist, wie das Baryt- und Bleisalz zeigen, dreibasisch. Eine wässrige Galsäurelösung giebt mit Brom je nach den Versuchsbedingungen entweder $C_{14}H_8Br_2O_{12} + 4\,aq$, ein braunes, in heissem Wasser lösliches Pulver, oder eine hellgelbe, tetrabromirte Galsäure. — Aus der oben (bei A) erwähnten Kalksalzlösung scheidet sich beim Kochen ein Kalksalz ab, welches beim Erkalten der Lösung zum grössten Theile wieder verschwindet. Im Wesentlichen dasselbe Salz verbleibt beim Austrocknen der Lösung; dasselbe konnte dem hohen Kalkgehalte zufolge nur im Sinne etwa der Formel $CO_2H.C.(:CH.CH_2.OH).CH_2.CO.CO_2H$ in Beziehung zur Gallussäure gebracht werden. Werden die Salze mit Schwefelsäure zerlegt, die Lösung zur Entfernung der flüchtigen Säuren gekocht und dann wiederholt mit Aether ausgezogen, so nimmt dieser eine zähe, an der Luft zerfliessende Säure auf, welche die Formel $C_4H_4O_3$ und zwar anscheinend $= CH_3.CH_2.CO.CO.O$ besitzt.

Wird die Säure nämlich erhitzt, so gehen zunächst Stoffe, welche ammoniakalische Silberlösung reduciren, dann Brenztraubensäure über; ferner giebt die Säure eine rothgelbe Verbindung mit Phenylhydrazin. Das Kalksalz, $C_8H_6CaO_6$, bildet eine unlösliche Modification mit $2H_2O$ und eine lösliche mit $2\frac{1}{2}H_2O$; auch das Barytsalz, $C_8H_6BaO_6 + 1\frac{1}{2}H_2O$, hat wie das Kalksalz die Eigenschaft, sich beim Kochen seiner wässerigen Lösung abzuscheiden. Gabriel.

Ueber die Einwirkung von Harnstoff und Thioharnstoff auf Dioxyweinsäure, Benzil und Benzoïn, von Richard Anschütz und Hugo Geldermann (*Lieb. Ann.* 261, 129—138). Freie Dioxyweinsäure liefert mit Harnstoff Hydantoïn (*diese Berichte* XXII, Ref. 819), wobei ihre Doppelketonnatur ganz in den Hintergrund tritt. Verfasser haben deshalb den Dioxyweinsäureester, welchen sie aus dem Natriumsalz, Alkohol und Salzsäuregas zwar nicht in ganz reinem Zustande als dickliche Flüssigkeit erhalten, aber mit Sicherheit durch Ueberführung in das Phenylhydrazinderivat (= Diphenylizindioxyweinsäureester, $C_{20}H_{22}N_4O_4$, canariengelbe Krystalle vom Schmp. 120 bis 121°) nachweisen konnten, mit Harnstoff in Reaction gebracht, indem sie beide Körper in Alkohol lösten und eindampften. Das Reactionsproduct ist das Dicarbamid des Dioxyweinsäureesters, $C_{10}H_{14}N_4O_5$, krystallisirt aus heissem Wasser in Nadeln vom Zersetzungspunkt 245° und bildet mit Natronlauge das Salz $C_6H_4N_4O_6Na_2$. — Aus Thiocarbamid und Dioxyweinsäure entstehen nach vorläufigen Versuchen zwei Körper. — Benzil und Dioxyweinsäure geben, wenn man sie in Alkohol 3—4 Stunden allmählich auf 170—175° erhitzt, Krystalle von $C_{16}H_{14}N_4O_2$, welche sich in Alkohol usw. fast gar nicht lösen und noch nicht bei 260° zerfallen. — Aus Benzil und Thiocarbamid entsteht unter ähnlichen Bedingungen bei 145° eine sehr schwer in Alkohol lösliche Verbindung $C_{16}H_{14}N_2S_2$, welche bei 300° zerfällt. — Harnstoff und Benzoïn reagiren in Alkohol bei 165° nach der Gleichung $C_{14}H_{12}O_2 + CN_2H_4O = 2H_2O + C_{15}H_{12}N_2O$, d. h. unter Bildung eines Körpers, welcher α-β-Diphenyl-μ-amidooxazol, $\begin{matrix} C_6H_5.C — N \\ C_6H_5.C.O.C.NH_2 \end{matrix}$, sein könnte, aus heissem Alkohol in Nadeln krystallisirt und noch nicht bei 260° zerfällt. Aus Thioharnstoff und Benzoïn wird auf analoge Weise bei 145° eine entsprechende Schwefelverbindung $C_{15}H_{14}N_2S$ gewonnen, welche oberhalb 220° zerfällt, jedoch völlig verschieden ist von Hubacher's α-β-Diphenyl-μ-amidothiazol (*diese Berichte* XXIII, Ref. 737).

Gabriel.

Ueber das vermeintliche N-Phenyl-α-keto-γ-oxy-$\beta\alpha_1$-Dimethyl-β_1-tetrahydropyridincarbonsäurelacton, ein Beitrag zur Kenntniss von β-Anilidobrenzweinanil, von Richard Anschütz (*Lieb. Ann.* 261, 138—151). Verfasser zeigt, dass die erstgenannte Verbindung, welche nach Reissert beim Erhitzen der β-Anilidobrenzweinsäure, $(C_6H_5NH)C(CH_3)(CO_2H).CH_2COOH$, neben Citraconanil entsteht, nicht anderes ist als β-Anilidobrenzweinanil, (C_6H_5NH). $C(CH_3)\begin{matrix} \diagup CO — \diagdown \\ \diagdown CH_2.CO \diagup \end{matrix}NC_6H_5$. Der Nachweis geschah in der Weise, dass die fragliche Substanz in ihr Acetylproduct (Schmp. 168°) über-

geführt und dieses identificirt wurde mit einem β-Acetanilidobrenzweinanil, welches auf folgendem Wege bereitet war, der die Constitution zweifellos ergiebt: β-Anilidobrenzweinsäure wurde durch Kochen mit Acetylchlorid unter Wasserabspaltung in β-Acetanilidobrenzweinsäureanhydrid, $C_6H_5N(Ac).C(CH_3)\begin{matrix}CO\text{———}\\CH_2.CO\end{matrix}>O$, (monosymmetrische Krystalle vom Schmp. 136° aus Aether) verwandelt, letzteres durch Anlagerung von Anilin in β-Acetanilidobrenzweinanilsäure, $C_6H_5N(Ac).C(CH_3)<\begin{matrix}CONHC_6H_5\\CH_2.CO_2H\end{matrix}$, oder $C_6H_5N(Ac).C(CH_3)<\begin{matrix}CO_2H\\CH_2.CO.NHC_6H_5\end{matrix}$, (monosymmetrische Krystalle vom Schmp. 140—141° aus Aceton) übergeführt und diese durch Acetylchlorid zerlegt in Wasser und das bei 168—169° schmelzende asymmetrische β-Acetanilidobrenzweinanil,

$$C_6H_5N(Ac).C(CH_3)\begin{matrix}CO\text{———}\\CH_2.CO\end{matrix}>NC_6H_5.$$

Gabriel.

Untersuchungen über die Spaltungsproducte von α-Oxysäuren, von H. v. Pechmann; I. Abhdlg.: **Die Acetondicarbonsäure** (*Lieb. Ann.* 261, 151—172). α-Oxysäuren zerfallen durch gelindes Erwärmen mit reiner Schwefelsäure in Ameisensäure (bezw. Wasser und Kohlenoxyd) und eine ketonartige Substanz: so wird aus Citronensäure die Acetondicarbonsäure gewonnen nach der Gleichung:

$$\begin{matrix}CH_2.CO_2H\\CH.OH\\CH_2.CO_2H\end{matrix} = HCOOH + \begin{matrix}CH_2.CO_2H\\CO\\CH_2.CO_2H\end{matrix},$$

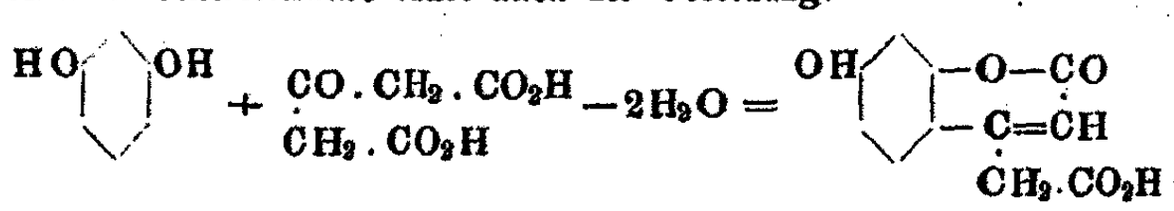
(*diese Berichte* XVII, 2542). Verfasser bringt in vorliegender Abhandlung diejenigen Theile seiner Arbeit über die Acetondicarbonsäure, welche noch nicht anderweitig veröffentlicht sind (vergl. die früheren Arbeiten in *diesen Berichten* XIX, 1446, 2465, 2694; XX, 145, 2655; XXI, 2985).

Zur Darstellung der Säure war Citronensäure durch Schmelzen bei 145—150° entwässert, nach dem Erstarren bis zu höchstens erbsengrossen Stücken zerkleinert, und in Mengen von 500 g in 4—6 Liter fassenden Kolben mit 500 g gewöhnlicher und 500 g rauchender, 12 pCt. Anhydrid enthaltender Schwefelsäure übergossen, worauf lebhaftes Schäumen beginnt. Nach 1/4 Stunde erwärmt man auf dem Wasserbade, bis die Masse grossblasig wird, vorübergehend lebhafter aufschäumt und dann zusammensinkt, was gewöhnlich nach 1/2—3/4 Stunde eintritt. Die mit Eiswasser gekühlte gelbe Lösung wird unter Kühlung mit 600 g Eisstückchen und Wasser allmählich versetzt, wonach die

in Eiswasser stehende Flüssigkeit zu einem Krystallbrei der gewünschten Säure erstarrt. Letztere wird in Spitzbeuteln abgepresst und auf Thon gestrichen (Ausbeute 500—600 g); in diesem Zustande hält sie zwar viel Wasser und Schwefelsäure zurück, ist aber in offenen Gefässen über Schwefelsäure aufbewahrt haltbar und für die meisten Zwecke verwendbar. Zur Reinigung wird sie mit Aether aufgenommen, letzterer mit Chlorcalcium getrocknet und dann verdunstet, wobei sie in weissen Nadeln vom Schmp. 135° zurückbleibt. Sie färbt sich mit Eisenchlorid intensiv violett, giebt mit Natriumnitrit Dinitrosoaceton, mit salzsaurem Phenylhydrazin farblose, zersetzliche Nadeln. Ihre Salze zerfallen leicht schon in der Kälte in Aceton und Carbonat.

Ihr Aethylester $C_9 H_{14} O_5$, aus der Säure und Alkohol mittelst Salzsäure bereitet (s. Orig.), siedet im luftverdünnten Raum fast unzersetzt nämlich bei 169—174° [50 mm] und bei 195° [130 mm], hat die Dichte 1.1130 bei 17°. Er löst sich in kohlensauren Alkalien und kann auf Grund dieser Eigenschaft vom Acetessigester, mit welchem das Rohproduct verunreinigt ist, befreit werden; er enthält 4 successive durch Alkyle vertretbare Wasserstoffatome.

Die Rückbildung der Citronensäure aus Acetondicarbonsäure hat M. Dünschmann durch Addition von Blausäure und Verseifung des entstandenen Cyanhydrins bewerkstelligt. Als β-Ketonsäure erleidet die Acetondicarbonsäure die typischen Spaltungen: 1. Ketonspaltung nämlich a) in Acetessigsäure(ester) und Kohlensäure, wenn man das Monokaliumsalz des Acetondicarbonessigesters mit Wasser kocht; b) in Aceton und Kohlensäure beim Erhitzen der Dicarbonsäure; 2. die Säurespaltung in Essigsäure und Malonsäure beim Kochen der Säure mit starkem alkoholischen Kali. Die Condensation der Acetondicarbonsäure mit Resorcin durch concentrirte Schwefelsäure führt nach der Gleichung:



zu β-Methylumbelliferoncarbonsäure (β-Umbelliferonessigsäure), zeigt also, dass bei der Synthese des β-Methylumbelliferons aus Citronensäure, Resorcin und Schwefelsäure (*diese Berichte* XIV, 2279) Acetondicarbonsäure intermediär auftritt. Die β-Umbelliferonessigsäure (seidenglänzende Nadeln, aus Wasser mit 1 H_2O krystallisirend) schmilzt 201—202° unter Zerfall in Kohlensäure und β-Methylumbelliferon, (Schmp. 185—186°) welches ebenfalls mit 1 H_2O krystallisirt. Phenylhydrazin und Acetondicarbonessigester (je 1 Mol.) vereinigen sich unter Austritt von 1 H_2O und 1 C_2H_6O zu Methylphenylpyrazoloncarbonester $C_{13} H_{14} N_2 O_3$ (aus Alkohol in Prismen vom

Schmp. 85°); die daraus durch Verseifung entstehende freie Säure $C_{11}H_{10}N_2O_3$ (aus Wasser in Nadeln vom Schmp. 134°) zerfällt oberhalb des Schmelzpunktes in Kohlensäure und Methylphenylpyrazolon (Schmp. 127°).

II. Abhandlung: **Ueber alkylsubstituirte Acetoncarbonsäuren**, von M. Dünschmann und H. v. Pechmann (*Lieb. Ann.* 261, 173—190). Der Acetondicarbonsäureester $C_2H_5.CO_2.CH_2.CO.CH_2.CO_2C_2H_5$, d. i. carboxäthylirter Acetessigester, zeigt doppelt so grosse Capacität als der Acetessigester, insofern sich an den beiden Methylenen 2 Metallatome resp. 4 Alkyle für Wasserstoff einführen lassen. Aus den substituirten Acetondicarbonestern werden durch Spaltung Substitutionsproducte resp. Homologe des Acetons erhalten. Von den dialkylirten Acetondicarbonestern entstehen nur die symmetrisch constituirten. Die aus den symmetrisch substituirten Alkylacetondicarbonestern erhältlichen Säuren sind so beständig wie die Acetondicarbonsäure, während die den unsymmetrisch substituirten Estern entsprechenden Säuren nicht isolirbar sind. Durch Einführung zweier Säurereste in den Acetondicarbonester entstehen Pyronderivate.

Die von den Verfassern dargestellten Verbindungen des Acetondicarbonesters sind folgende:

1. Metallsalze: $C_9H_{13}KO_5$, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in Nädelchen; $C_9H_{12}K_2O_5$, Krystallschuppen, zieht Kohlensäure an; $(C_9H_{13}O_5)_2Cu$, grüne Krystallbüschel.

2. Aethylderivate. A) Ester. Sie werden analog den Alkylacetessigestern bereitet. Aethylacetondicarbonester, $C_{11}H_{18}O_5$, vom Sdp. 207° bei 120—130 mm; der entsprechende $\alpha\alpha_1$-Diäthylester, $CO(CH[C_2H_5]CO_2C_2H_5)_2$, siedet bei 216° [130 mm]; der Triäthylester, $C_{15}H_{28}O_5$, siedet bei 223—224° [130 mm], der Tetraäthylester bei 231—232° [130 mm]. B). Die Säuren werden am zweckmäfsigsten in der Weise aus den vorgenannten Estern erhalten, dass man letztere mit überschüssigem alkoholischen Kali 1—2 Tage stehen lässt, wobei sich die Kaliumsalze in Krusten abscheiden; aus diesen konnten abgeschieden werden die $\alpha\alpha_1$-Diäthylsäure, $C_9H_{14}O_5$, (Nadeln vom Schmp. 112°) und die Tetraäthylsäure, $C_{13}H_{22}O_5$ (Warzen vom Schmp. 70°); beide sind wasserlöslich.

3. Methylderivate. Mono- resp. dimethylirter Acetondicarbonester siedet bei 225° resp. bei 255—266°. Letzterer giebt bei der Spaltung mit kochender verdünnter Schwefelsäure Diäthylketon, $CH_3.CH_2.CO.CH_2.CH_3$, wodurch bewiesen ist, dass die beiden in den Acetondicarbonester eintretenden Alkyle sich auf beide Methylene vertheilen.

4. Benzylderivate. $\alpha\alpha_1$-Dibenzylester, $C_{23}H_{26}O_5$ (aus Alkohol in Nädelchen vom Schmp. 92°), liefert bei der Verseifung

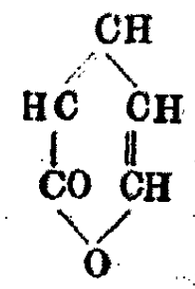
die $\alpha\alpha_1$-dibenzylirte Säure, $C_{19}H_{18}O_5$ (aus Aether-Chloroform in Nadeln vom Schmp. 115—116°). Die tetrabenzylirte Säure, $C_{33}H_{30}O_5$, krystallisirt aus Alkohol in Tafeln vom Schmp. 95°. Durch kochendes verdünntes alkoholisches Kali wird der $\alpha\alpha_1$-Dibenzylester in β-Dibenzylaceton, $[C_7H_7CH_2]_2CO$, gespalten, welches bei 280—285° [130 mm] destillirt, ein Oxim, $C_{17}H_{19}NO$, vom Schmp. 92° (Nadeln) liefert und auch durch Destillation von hydrozimmtsaurem Kalk entsteht, wodurch seine Constitution erwiesen ist.

5. Einführung von Säureradikalen. Wie nach Conrad und Guthzeit (*diese Berichte* XIX, 22; XX, 151) aus Kupferacetessigester und Kohlenoxychlorid statt des erwarteten Diacetylacetondicarbonesters der um $1H_2O$ ärmere Dimethylpyrondicarbonester entsteht, so wird aus Natriumacetondicarbonester (in Aether) und Benzoylchlorid Diphenylpyrondicarbonester

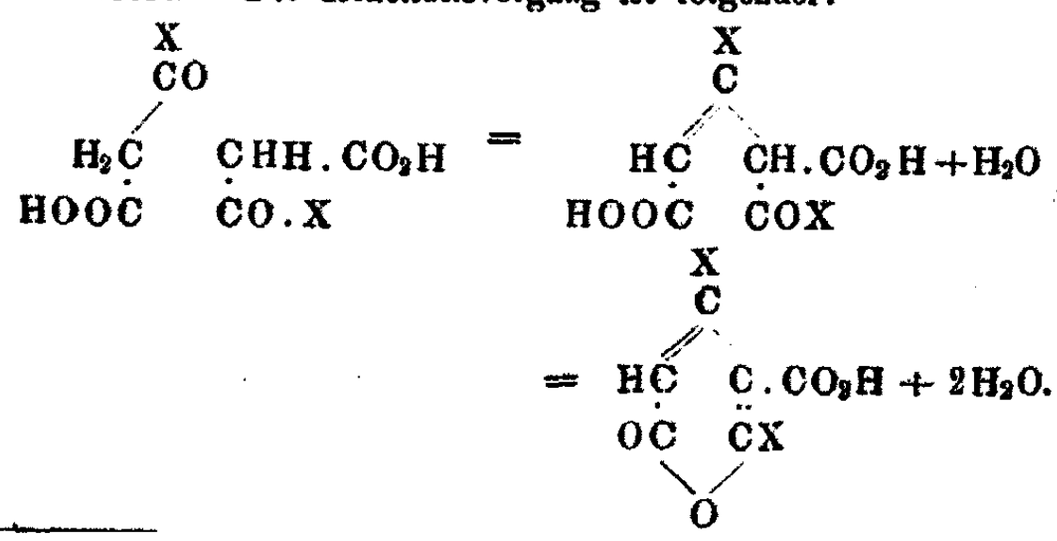
$$\begin{array}{l} C_2H_5 . CO_2 . \dot{C} - CO - \dot{C} . CO_2C_2H_5 \\ \qquad\qquad C_2H_5 . \dot{C} - O - \dot{C} . C_2H_5 \end{array}$$

gewonnen, welches aus verdünntem Alkohol in Blättchen vom Schmp. 140.5° anschiefst.

III. Abhandlung: **Die Citracumalsäure, ein Condensationsproduct der Acetondicarbonsäure**, von A. Nieme und H. v. Pechmann (*Lieb. Ann.* 261, 190—208). Gestützt auf die Ergebnisse vorliegender Abhandlung und mit alten Beobachtungen stellt Verfasser folgende Regel auf: »β-Ketonsäuren werden durch concentrirte Schwefelsäure zu Carbonsäuren des Cumalins[1])

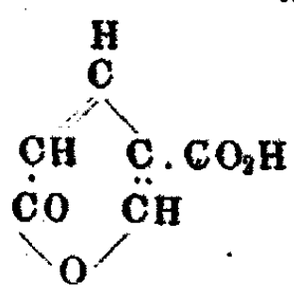


condensirt.« Der Reactionsvorgang ist folgender:



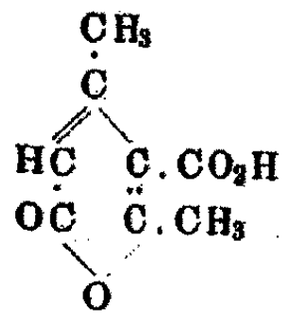
[1]) Auf Anweisung des Verfassers muss es im Original stets Cumalin statt Cumalon heissen.

So gelangt man vom Halbaldehyd der Malonsäure $COH.CH_2CO_2H$, bezw. von der Acetessigsäure bezw. von der Acetondicarbonsäure zur



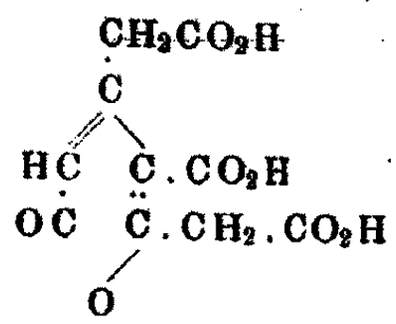
Cumalinsäure
(*diese Berichte* XVII, 936 u. 2384)

bezw.



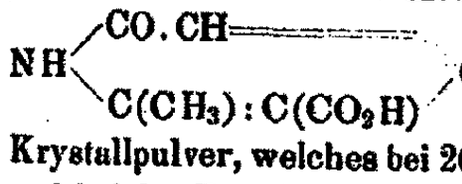
Isodehydracetsäure
(*diese Berichte* XVII, Ref. 12)

bezw.



Citracumalsäure.

Citracumalsäure, $C_{10}H_8O_6$, wird dargestellt, indem man 500 g Citronensäure, wie in der Abhandlung I beschrieben, mit je 500 g englischer und rauchender Schwefelsäure in Acetondicarbonsäure verwandelt, dann abkühlt, noch 125 g Vitriolöl zusetzt und das Ganze stehen lässt, bis (nach etwa 2—3 Wochen) eine Probe auf Wasserzusatz allmählich eine weisse, voluminöse Fällung giebt. Darauf giesst man die Lösung in 800—900 ccm eiskaltes Wasser, saugt die Fällung nach 24stündigem Stehen ab, wäscht sie mit wenig Wasser und streicht sie auf Thon (Ausbeute 55 g Rohsäure). Die Säure ist ein gelblich-grünes, in reinem Zustande weisses Krystallpulver, lässt sich unter theilweisem Zerfall in Kohlensäure und Isodehydracetsäure (s. Formel oben) aus heissem Wasser umkrystallisiren, wird bei 150° braun, dann dunkler und ist bei 185° unter Gasabgabe geschmolzen; dabei zerlegt sie sich in Kohlensäure und Isodehydracetsäure, bei höherer Temperatur zerfällt dann letztere in Kohlensäure und das Mesitenlacton von Hantzsch. Beim Eindampfen mit Ammoniak geht die Citracumalsäure in Kohlensäure und Lutidondicarbonsäure,



$C.CH_2.CO_2H$, über, ein schneeweisses Krystallpulver, welches bei 200—201° unter Kohlensäureabgabe schmilzt und bei der Destillation Lutidon, C_7O_2NO (= Pseudolutidostyril von Hantzsch) ergiebt. — In analoger Weise konnte aus Isodehydracetsäure und Ammoniak ein Lutidonderivat erhalten werden: aus dem

ursprünglichen Condensationsproduct des Acetessigesters (welches nach Hantzsch eine ätherartige Verbindung dieser Säure mit ihrem Ester darstellt) gewannen nämlich die Verfasser durch Einwirkung von Ammoniak Lutidoncarbonsäure, $NH\begin{cases} CO.CH \\ C(CH_3):C(CO_2H) \end{cases}\!\!>C.CH_3$, welche bei 256—258° schmilzt und dabei in Kohlensäure und Lutidon zerfällt. (Vergl. auch Anschütz, Bendix und Kerp (*diese Berichte* XXIII, Ref. 735). Gabriel.

Physiologische Chemie.

Ueber die Schwankungen der vom Diabetiker ausgeschiedenen Mengen Kohlensäure bei wechselnder Diät und medicamentöser Behandlung, von E. Livierato (*Arch. für exp. Pathol. u. Pharm.* 25, 161—170). Verfasser bestimmte die Kohlensäureausscheidung im Pettenkofer'schen Apparat bei drei Patienten, von denen zwei am mageren, eine am fetten Diabetes litt. Er fand bei gewöhnlicher Kost die Menge der ausgeathmeten Kohlensäure um mehr als die Hälfte vermindert. Bei ausschliesslicher Fleischdiät nahm in zwei Fällen die Kohlensäure zu, während die Zuckerausscheidung abnahm; bei gleichzeitigem Gebrauch von Natriumbicarbonat steigerte sich die Kohlensäureausscheidung bedeutend, während die Glycosurie abnahm und gleichzeitig das Körpergewicht sich hob. Die Menge der exspirirten Kohlensäure steht gewöhnlich im umgekehrten Verhältniss zur Grösse des Zuckergehalts im Harn. Herter.

Ueber die fäulnisswidrige Eigenschaft des Ammoniaks von C. Gottbrecht (*Arch. für experim. Pathol.* 25, 385—396). Herter.

Wirkung der Dämpfe von Fluorwasserstoffsäure auf die Tuberkelbacillen von J. Grancher und P. Cautard (*Compt. rend. soc. biol.* 40, 515—550). Verfasser zeigen, dass der Fluorwasserstoff auch bei stundenlanger Einwirkung die Tuberkelbacillen zwar abschwächt, aber nicht tödtet. Herter.

Ueber die Beziehungen der Urobilinurie zum Icterus von Kiener und Engel (*Compt. rend. soc. biol.* 40, 678—681). Gegenüber Hayem[1]) bestreiten Verfasser die Bildung des Urobilin in der

---

[1]) Soc. méd. des hop., 22 juillet 1887.

Leber, sie finden die Urobilinurie unabhängig vom Icterus und nehmen an, dass das Bilirubin sich unter Umständen in den Geweben zu Urobilin umwandelt[1]). Im Widerspruch mit Hayem konnten dieselben in der Galle bei Mensch und Ochs nach möglichster Ausfällung der Gallenfarbstoffe (durch Calciumchlorid und Natriumcarbonat, dann durch Kalkmilch und Kohlensäure, schliesslich durch Natriumphosphat und Kalk) spectroskopisch kein Urobilin nachweisen.

Herter.

Untersuchungen über den Fermentgehalt der Sputa, von E. Stadelmann (*Zeitschr. für klin. Med.* 16, 128—143). Verfasser bestätigte das Vorkommen von Trypsin im Sputum bei Lungengangraen und Phthisis. Das Ferment gehört Mikroorganismen an, denn die aus dem Sputum erhaltene Alkoholfällung war nach Aufbewahrung unter Aether nicht mehr wirksam.

Herter.

Ueber Diabetes mellitus von J. von Mering (*Zeitschr. für klin. Med.* 14, 405—423; 16, 431—446). Verfasser bringt den Beweis, dass der nach Zufuhr von Phloridzin im Harn auftretende Zucker Traubenzucker ist. Diese Zuckerausscheidung ist unabhängig von der Ernährung; auch bei reiner Fleischnahrung, ja selbst im protrahirten Hungerzustand tritt dieselbe ein. Die Ausscheidung beginnt einige Stunden nach der Aufnahme des Phloridzins und hört nach ein bis zwei Tagen auf. Auch nach Ausschaltung der Leber konnte Verfasser bei Gänsen diese Glycosurie hervorrufen. Stoffwechseluntersuchungen lehrten, dass bei Thieren, welche mit gemischter Kost genügend ernährt werden, der Eiweisszerfall durch Phloridzin nicht gesteigert wird, wohl aber bei hungernden Thieren. — Der Zuckergehalt des Blutes wurde beim Phloridzin-Diabetes nicht erhöht gefunden; in drei Versuchen enthielt dasselbe 0.095 bis 0.082 pCt., während im Harn 9.2 bis 6.5 pCt. Zucker zugegen war. Wie beim spontanen Diabetes trat im Harn neben Zucker auch Aceton und Oxybuttersäure auf, bei vermehrter Ausscheidung von Ammoniak. Der normale Schwund des Glycogen in den Organen hungernder Thiere wird durch Zufuhr von Phloridzin beschleunigt. Thiere, welche im Hungerzustand glycogenfrei geworden sind, scheiden nach solcher Zufuhr erhebliche Mengen von Zucker aus, welche wahrscheinlich aus Eiweiss entstanden sind. Wenn im Organismus Fett aus Eiweiss entsteht, bildet es sich nach Verfasser aus zunächst abgespaltenem Kohlenhydrat. Phloretin, das Spaltungsproduct des

[1]) Leube (*Sitzungsber. d. phys.-chem. Ges. zu Würzburg* 1888) fand bei einem Patienten mit stark gelb gefärbter Haut, dessen Urin frei von Gallenfarbstoff war, im Schweiss kein Urobilin, sondern Bilirubin.

Phloridzins, bewirkt wie dieses Glycosurie; Phloretinsäure und Phloroglucin waren unwirksam, ebenso verschiedene andere Glycoside. Gleichzeitige Zufuhr von Phloridzin und Chloral bewirkte reichliche Ausscheidung von Zucker und Urochloralsäure; auch beim kohlenhydratfreien Thier kann Glycuronsäure gebildet werden (Thierfelder). Herter

Ueber Eisenbacterien, von S. Winogradsky (*Bot. Zeit.* 46, 261—270). Die »Eisenbacterien« nehmen Ferrocarbonat auf und scheiden es oxydirt wieder aus. Dieselben verursachen nach Verfasser wahrscheinlich die Ablagerungen von Raseneisenstein. Herter.

Oxalsäuregährung bei einem typischen Saccharomyceten, von W. Zopf (*Ber. d. d. bot. Ges.* 7, 94). Zopf fand im Baumwollensaatmehl einen neuen Sprosspilz (Saccharomyces Hansenii), welcher in Pepton und Fleischextrakt enthaltenden 2—10 procentigen Lösungen von Zuckerarten, Mannit und Glycerin Oxalsäure bildet. Herter.

Ueber einen eigenthümlichen Farbstoff im Harn bei Diabetes mellitus, von Fichtner (*Arch. für klin. Med.* 45, 116—118). Der Harn einer phthisischen Diabetikerin färbte sich beim Stehen an der Luft, besonders unter Einfluss des Lichtes rosenroth. Das Eintreten der Färbung wurde beschleunigt durch Einleiten von Luft, verzögert durch Kohlensäure. Der Farbstoff war fällbar durch Bleizucker; aus dem Niederschlage wurde durch schwefelsaures Wasser oder schwefelsauren Alkohol eine prächtig blutrothe Lösung erhalten. Das Spectroskop zeigte zwei Absorptionsstreifen, $\lambda = 555—540\,\mu$ und $\lambda_1 = 515—485\,\mu$. Herter.

Ueber den Stickstoffumsatz bei Lebercirrhose, sowie über den Ammoniakgehalt und den Aciditätsgrad des Harns bei derselben Krankheit, von A. P. Favitzki (*Deutsch. Arch. für klin. Med.* 45, 429—440). Verfasser fand den Gehalt an Ammoniak relativ und absolut vermehrt und die Acidität gesteigert. Herter.

Ueber das Verhalten der Fettkörper und die Rolle der Lecithine während der normalen Keimung, von W. Maxwell (*Americ. Chem. Journ.* 13, 16—24). 1. Phaseolus vulgaris. In dem ersten Stadium der Keimung, als die Wurzel ungefähr $^3/_4$ Zoll durch die Testa hervorgewachsen war, war der Lecithingehalt doppelt so gross als im reifen Samen, im zweiten Stadium, als die Reservestoffe völlig verbraucht und nur die Testa noch vorhanden war, betrug der Procentgehalt an Lecithinen das Dreifache des im Samen

ermittelten Gehaltes. Dieselben waren in der Wurzel wie in dem oberen Theil des Pflänzchens gleich vertreten. Aehnliches ergaben die Versuche mit Gossypium und mit Zea mays. Dass die aus dem gekeimten Pflänzchen extrahirte Phosphorverbindung Lecithin war, wurde durch Analyse der Spaltungsproducte, durch den Nachweis von Stearinsäure und Cholin dargethan. Setzt man die absolute Menge des im Samen von Phaseolus vulgaris vorhandenen Lecithins = 100, so ist die in der Keimpflanze vorhandene Quantität = 159. (Trockensubstanz der Keimpflanze = 75 pCt. der Trockensubstanz des Samens). In den ersten Stadien der Keimung hat also das Pflänzchen die Fähigkeit, den im Samen vorhandenen unorganischen Phosphor zu neuen Lecithinstoffen zu verarbeiten. Schertel.

Eine Methode zur raschen Bestimmung des Harnstoffes im Harne, von C. J. Warden, (*Pharmac. Journ. and Transactions* 1890, 562). Die Zersetzung des Harnstoffes durch Natriumhypobromid wird in dem etwas abgeänderten Nitrometer von Crum vorgenommen. Das Nitrometer ist ausserdem so getheilt, dass bei Anwendung von 2.5 ccm Harn die Harnstoffprocente direct abgelesen werden können. Schertel.

Analytische Chemie.

Ueber ein neues Verfahren der volumetrischen Analyse des Chlorschwefels, von G. A. Le Roy (*Monit. scient.* (4) 4, 1115 bis 1116). Der Chlorschwefel des Handels wird in einem tarirten Fläschchen abgewogen oder einer engen Pipette abgemessen und in eine gleichfalls abgemessene Lösung von reinem Natriumhydroxyd (19.37 g Na_2O im Liter) eingetragen. Schwefel scheidet sich ab und Chlornatrium, Natriumsulfat, Natriumsulfit und Hyposulfit gehen in Lösung. Man erwärmt zur völligen Lösung des Schwefels, versetzt die abgekühlte Flüssigkeit mit reinem Wasserstoffhyperoxyd, erwärmt längere Zeit gelinde, um die Schwefelverbindungen in Sulfat überzuführen und zerstört durch Kochen den Ueberschuss des Hyperoxydes. Man bestimmt nun alkalimetrisch das noch freie Natriumhydroxyd und darauf das in Lösung befindliche Chlor. Zieht man die Menge des freien Natrons und des an Chlor gebundenen von der Menge des angewandten Natrons ab, so erhält man die Menge des an Schwefelsäure gebundenen und damit den Schwefelgehalt des Chlorschwefels. Schertel.

Analyse einer Mischung von Wachs, Paraffin, Stearin und Stearinsäure, von Ferdinand Jean (*Bull. soc. chim.* [3] 5, 3—5). Zur Bestimmung der Stearinsäure erhitzt man 3—4 g mit 60 ccm Alkohol (96°) zum Sieden und lässt unter Schütteln erkalten. Darauf titrirt man die alkoholische Lösung mit halbnormalem Alkali, von welchem 7.8 ccm 1 g Stearinsäure entsprechen. Zu der neutralisirten alkoholischen Lösung fügt man sodann 3—4 ccm 50procentiger Natronlauge, verbindet das Kölbchen mit einem Rückflusskühler und erhitzt eine Stunde lang zur Verseifung. Darauf destillirt man den Alkohol ab, giesst den Rückstand in eine Schale, vermischt denselben mit trockener Kieselerde und kurzem Asbest, trocknet bei 100°, pulverisirt und erschöpft mit Chloroform, welches das Paraffin und die Myricylsäure lösen. Zur Trennung der beiden wird das Chloroform abdestillirt, darauf aus einer gewogenen Glasschale vollständig verdunstet und der bei 100° getrocknete Rückstand gewogen. Ein Theil desselben wird mit 4—5 ccm Essigsäureanhydrid in einem mit Rückflusskühler versehenen Kölbchen eine Stunde lang erwärmt und sodann in einen 10 ccm. fassenden und in $^1/_{10}$ ccm getheilten Cylinder übergefüllt und mit wenig heissem Eisessig nachgespült. Man lässt die Emulsion in einem 90° warmen Wasserbade sich scheiden und liest das Volumen des oben ausgeschiedenen Paraffines ab. Indem man das Gewicht derselben (1 g Paraffin = 1.35—1.4 ccm) von demjenigen des aus der Chloroformlösung erhaltenen Rückstandes abzieht, erfährt man das Gewicht des im Chloroform gelösten Myricylalkoholes (oder des Wachses). — Die vom Chloroform nicht aufgenommene Substanz besteht aus den Seifen der Stearinsäure und Cerotinsäure. Zur Ermittlung des Stearins löst man mit kochendem Wasser, filtrirt von der Kieselsäure und dem Asbest ab, zersetzt das Filtrat mit einem kleinen Ueberschuss verdünnter Salpetersäure, filtrirt nochmals und titrirt im Filtrate, nachdem man dasselbe neutralisirt und mit Bleiacetat gefällt hat, das Glycerin durch Kaliumbichromat. Aus der Menge des Glycerins wird das Stearin oder der Talg berechnet. Schertel.

Einfacher elektrischer Apparat zur Bestimmung des Entzündungspunktes der Mineralöle, von H. N. Warren (*Chem. News* 62, 311). Die dem Originale beigegebene Zeichnung führt zum schnellen Verständnisse des Apparates. Schertel.

Eine empfindliche Reaction auf Weinsäure, von Ed. Mohler (*Bull. soc. chim.* [3], 4, 728. Bringt man in concentrirte Schwefelsäure, welche 1 pCt. Resorcin gelöst enthält, einen Krystall von Weinsäure und erwärmt man auf etwa 125°, so entsteht eine schön rothe Färbung, welche bei steigender Temperatur dunkler wird, bis bei 190° Verkohlung stattfindet. Die Färbung hat in der schwefelsauren Lösung

unbegrenzten Bestand, auf Zusatz von Wasser wird sie zerstört. Bernsteinsäure, Aepfelsäure, Citronensäure und Benzoësäure zeigen diese Reaction nicht. Will man geringe Mengen Weinsäure nachweisen, so bringt man die Lösung in einer kleinen Porzellanschale zur Trockne, befeuchtet den Rückstand mit der Resorcin haltenden Schwefelsäure und erwärmt vorsichtig. Noch 0,01 mg Weinsäure wird erkennbar. Ist die Säure mit organischen Substanzen gemengt, welche von Schwefelsäure geschwärzt werden, so zerstöre man diese durch Salpetersäure.

Schertel.

Ueber die Methoden der Bestimmung der Fette in Pflanzenorganismen, von W. Maxwell (*Amer. Chem. Journ.* 13, 13—16). Aus den Versuchen mit Baumwollsamen und verschiedenen Leguminosen geht hervor, dass Lecithin zum grossen Theile der wiederholten Einwirkung von Aether widersteht, so dass im Baumwollsamen nach fünfzehnstündiger Extraction mit Aether noch 50 pCt. des Lecithingehaltes zurückblieben. Nur durch die darauffolgende Behandlung mit einer Mischung von absolutem Alkohol und Aether konnten die substituirten Glyceride vollständig ausgezogen werden. In den Samen der Leguminosen, deren mit Aether und Aetheralkohol erhaltene Extracte zu 25—45 pCt. aus Lecithin bestehen, bleiben durch Behandlung mit Aether allein 20—25 pCt. dieser Fettkörper ungelöst. Die normalen Glyceride werden durch Aether allein völlig ausgezogen.

Schertel.

»Pine tree Honey-dew« und »Pine tree honey« mit Bemerkungen über die Natur der rechtsdrehenden Bestandtheile im Honig, von H. W. Wiley (*Americ. Chem. Journ.* 13, 24—29). Der von den Blattorganen der Pinie ausschwitzende Honig besteht aus 54.41 pCt. Wasser und 45.59 pCt. fester Substanz, welche 17.44 pCt. reducirenden Zucker (als Dextrose berechnet), nach der Inversion aber 26.03 pCt. enthält. Daneben sind in dem ausgeschwitzten Honig noch nahezu 20 pCt. einer rechtsdrehenden Substanz vorhanden, deren spec. Rotationsvermögen auf $(\alpha)_D = +105^0$ berechnet wurde, deren genaues Studium aber mangels Material unterbleiben musste. Eine Probe Bienenhonig, zu dessen Erzeugung angeblich nur Ausschwitzungen der Pinie gedient haben konnte, hat sich als linksdrehend erwiesen.

Schertel

Bericht über Patente

von

Ulrich Sachse.

Berlin, 15. December 1890.

Metalle. C. Netto in Wallsend-on-Tyne (England) Verfahren und Apparat zur Gewinnung von Alkalimetall. (D. P. 52555 vom 30. Juni 1889, Kl. 12.) Zur industriellen Gewinnung von Alkalimetallen aus Aetzalkalien, Alkalicarbonat oder eine oder mehrere dieser Verbindungen enthaltenden Massen lässt man in einen Ofen auf die zu reducirende Alkalimasse erhitzte Kohle oder Kohlenstoffmaterialien unter Einleiten von Luft in der Weise einwirken, dass die Menge der eingeleiteten Luft für die zur Erzeugung der Reductionstemperatur nothwendige Verbrennung hinreicht, aber nur so gross ist, dass möglichst kein freier Sauerstoff vorhanden ist undentwickelte Alkalimetalldämpfe in Oxyd zurückverwandeln kann. Zur Ausführung des Verfahrens dienen entweder Schachtöfen, welche zweckmässig in ihrem Innern eiserne Oberflächen haben, an ihrem unteren Theil mit einer Abflussvorrichtung für die beim Reductionsprocess erzeugte flüssige Schlacke, ferner mit regulirbaren Lufteinlässen, doppelt verschliessbarer Chargirvorrichtung und endlich mit Condensation zur Condensirung der gebildeten Alkalimetalldämpfe ausgestattet sind; oder Flammöfen, deren eiserner Herd mit einer derartig eingerichteten Abstichöffnung für die beim Process gebildete Schlacke versehen ist, dass letztere einen flüssigen Abschluss des Ofeninnern gegen die Aussenluft bildet, während das Herdgewölbe mit einer doppelt verschliessbaren Chargirvorrichtung für die zu reducirende Alkalimasse ausgestattet ist. Mit dem Ofeninnern stehen mehrere Condensatoren für die Alkalimetalldämpfe in Verbindung; die Flammöfen werden von einer Feuerung ausgeheizt, deren Beschickung und Zug derart regulirt wird bezw. werden kann, dass möglichst kein freier Sauerstoff in den Herdraum gelangt. Die Kondensatoren besitzen am tiefsten Theil einen hydraulischen Abfluss für condensirtes flüssiges Alkalimetall, ferner im Innern angeordnete, derart schräg gestellte Kondensationsplatten, dass das condensirte flüssige Alkalimetall durch in der Seitenwand freigelassene Oeffnungen in daselbst angeordnete Auffangetaschen oder -Behälter

fliesst und gleichzeitig einen Abschluss des Innenraumes nach aussen hin bildet, aus welchen Auffangebehältern das Metall in Sammelbehälter frei abfliessen oder abgelassen werden kann.

Alkalien. C. Pöleke in Ballenstedt a. Harz. Verfahren zur Gewinnung des Ammoniaks der Rüben bezw. der Brüden in Form von Ammoniaksalzen. (D. P. 52885 vom 28. Sept. 1889, Kl. 89.) Das Verfahren besteht darin, dass die nicht condensirten Kochdämpfe bezw. Brüden, ehe sie die Heizkammer der Verdampfapparate erreichen, mit gasförmigen oder heissen und zerstäubten flüssigen Säuren behandelt werden.

P. Sievert in Deuben, Sachsen. Verfahren und Apparat zur Erzeugung von klarer Wasserglaslösung. (D. P. 52570 vom 5. December 1889, Kl. 75.) Die Wasserglasstücke werden in einem mit äusserem Mantel umgebenen perforirten Cylinder lose und möglichst hoch aufgeschichtet, worauf durch ein besonderes, im obern Theil des Cylinders mündendes Dampfrohr oder durch eine Dampfstrahlbrause auf 4—5 Atmosphären gespannter Dampf eingelassen wird, um ein Erweichen der Glasstücke zu bewirken. Nach einiger Zeit wird durch die Brause Wasser eingepumpt, welches fein zerstäubt auf die Glasstücke niederfällt und sie abspült. Die klare Wasserglaslösung läuft durch ein im Boden des Behälters angebrachtes Rohr ab. Auf diese Weise soll eine Trübung der Lösung, welche durch die Bildung saurer Silicate beim sonst gebräuchlichen Kochen der Wasserglasstücke mit Wasser zur Erzielung von Wasserglaslösung hervorgerufen werden soll, vermieden werden.

Fr. Laur in Paris. Neuerungen im Verfahren und Apparat zur Herstellung von reinem Natriumaluminat, -Sulfat und -Carbonat, sowie von Aetznatron aus Bauxit. (D. P. 52726 vom 9. Mai 1889, Kl. 75.) Bauxit und Kohle werden mit grade soviel Natriumsulfat geschmolzen, dass aller Schwefel und alles Eisen als Schwefeleisen gebunden werden kann, und der Schmelze soviel Natriumcarbonat oder Hydroxyd zugefügt, dass wenigstens ein Theil des normalen Aluminats sich bei der folgenden Auslaugung in das Aluminat $Na_6 Al_4 O_9$ umsetzt. Die Auslaugung wird unter Druck bei 140 bis 150° bewirkt, so dass sofort eine concentrirte Lösung erhalten wird. Die Auslaugung der Schmelze geschieht in einer Kugelmühle, welche mit einer Filtrirvorrichtung versehen ist, durch welche die gebildete Lösung direct unter Druck aus dem Auslauger getrieben werden kann. Die Trennung der durch Kohlensäure-Einleiten abgeschiedenen Thonerde von der gebildeten Sodalösung geschieht in einem Scheidetrog und schliesslich in einer Centrifuge.

Thonwaaren. J. B. G. Bonnaud in Finsbury Park, Grafschaft Middlesex, England. Verfahren zur Verzierung von Porzellan, Glas u. dergl. mit Bildern. (D. P. 52824 vom 20. Januar 1889, Kl. 80.) Eine gut gereinigte Glasplatte wird auf einer Seite mit einer lichtempfindlichen Schicht aus 100 ccm Wasser, 20 g Syrup, 2—20 g Kaliumbichromat und ca. 10 g borsaurem Natron bestrichen, welche in normalem Zustande etwas klebrig ist, unter der Einwirkung actinischen Lichtes aber diese Klebrigkeit in dem Maasse verliert, als dieselbe dem Licht ausgesetzt war. Nach dem Trocknen der Platte wird dieselbe mit einem durchsichtigen Cliché, welches das aufzutragende Bild positiv enthält, bedeckt. Sobald das Licht genügend gewirkt hat, wird die Glasplatte mit den in der Porcellan- und Glasmalerei gebräuchlichen feingepulverten Farben eingestäubt. Auf allen Linien, die tiefe Schatten andeuten, bleibt nun eine Spur von Farbe haften. Der Ueberschuss wird abgeschüttelt. Unterdessen hat ein anderer Theil der lichtempfindlichen Schicht seine Klebrigkeit wiedergewonnen, und zwar der nächst dunkle Ton, braun z. B. Man stäubt nun braun ein, danach eine minder dunkle Farbe u. s. f., bis alle Farben des Bildes bezw. alle sieben Abstufungen der Farbe, wenn das Bild monochrom sein soll, vertreten sind. Nun bedeckt man diese Farbenschicht mit einer fettigen Composition (ca. 100 ccm Lavendelessenz, ca. 16 g venetianischer Terpentin, ca. 5 g gepulvertes Harz), welche die fernere Behandlung gestattet. Man muss noch beachten, dass jeweilig auf dem ganzen Bilde nur eine einzige Schicht von Farbe liegt; denn nur eine gewisse Theilfläche ist jedesmal beim Einstäuben klebrig, die schon früher klebrig gewesenen sind bereits eingestäubt, nehmen also nichts mehr auf.

Auf die Fettstoffschicht werden mittelst eines Pinsels jene Farben aufgetragen, welche den grössten Flächen entsprechen. Das auf der Glasplatte erzeugte Bild wird wie folgt auf den zu decorirenden Gegenstand übertragen:

Wenige Minuten, nachdem das Bild fertig ist, überzieht man es mit einer Schicht der folgenden Composition:

100 ccm 2procentiges Collodium,
10 g venetianischer Terpentin,
5 g pulverisirtes Harz.

Diese Schicht erstarrt sehr bald und dient der Farbenschicht zur einstweiligen Unterlage und Uebertragung auf den zu schmückenden Gegenstand.

Man legt nun die Glasplatte in lauwarmes Wasser, worin sie bleibt, bis die lösliche Schicht organischen Ursprungs (lichtempfindliche) ganz aufgelöst ist; sodann taucht man die Platte in ein Bad, das 10procentiges kaustisches Kali enthält, wäscht sie sorgfältig in reinem Wasser und bringt sie in ein anderes Bad, enthaltend 10pCt.

Borax und 5 pCt. Zucker. Die Collodiumschicht mitsammt den Farben löst sich vom Glase ab und wird, wie andere ähnliche Häutchen, auf den ebenfalls in dem Bade befindlichen, zu decorirenden Gegenstand aus Porcellan, Glas oder ähnlichem Material übertragen. Man hebt den Gegenstand sammt dem Häutchen heraus, entfernt etwaige überschüssige Partien, z. B. die Ränder, und lässt das Ganze trocken werden.

Nunmehr wird die Farbe in üblicher Weise eingebrannt, wobei das noch unter den Farben liegende Häutchen zerstört wird und die reine Farbe direct auf dem Porcellan, Thon oder Glas zu liegen kommt. Das Bild soll den Charakter eines fein ausgeführten Gemäldes in Schmelzfarben zeigen.

E. Heusser in Eschershausen, Braunschweig. Verfahren zur Herstellung eines pulverisirten Strassenbaumaterials aus Asphaltstein. (D. P. 52704 vom 7. September 1889, Kl. 80.) Bitumenhaltiger Asphaltstein wird in pulverisirtem Zustande mit Schwefelsäure aufgeschlossen. Dem Gemenge wird dann in noch warmem Zustande bitumenhaltiger Steinkohlentheer (Goudron) zugesetzt, welch' letzterer sich dann leicht mit dem Bitumen des Asphaltsteines mischt.

H. Hauenschild in Berlin. Schachtofen zum continuirlichen Brennen von Portlandcement mit Darreinrichtung. (D. P. 52504 vom 8. November 1889, Kl. 80.) Der cylindrische Brennschacht ist von einem Darrraum umgeben, in welchem das in Körben befindliche Darrgut auf schraubenförmig den Brennschacht umziehender Bahn herabbefördert wird. Der untere Theil des Brennschachtes, welcher das fertig gebrannte Gut aufnimmt, ist mit dem unteren Theil des Darrraums durch Oeffnungen verbunden, damit der Darrraum nicht nur durch strahlende Wärme, sondern auch mit Hülfe der das heisse gebrannte Gut durchstreichenden und sich dabei erhitzenden Luft geheizt werden kann.

Plastische Massen. Th. Fl. Craddock und J. Thom in London. Verfahren zur Herstellung eines Isolirmaterials für elektrische Leitungen. (D. P. 51554 vom 20. November 1888, Kl. 39). In einer Lösung von Nitrocellulose in einem Gemisch von gechlorter Essigsäure und gechlortem Amylalkohol, welche man unter Umständen noch durch Ricinusöl verdicken kann, löst man so viel Pech oder Asphalt, dass eine plastische Masse entsteht, welche zur Umhüllung der Drähte für elektrische Leitungen dient.

Glas. H. Hilde in Rosswein. Verfahren und Einrichtung zur Herstellung von Hohlglaskörpern mittelst hocherwärmter Pressluft. (D. P. 52665 vom 22. September 1889, Kl. 32.) Die in einer Luftpumpe zusammengepresste Luft wird in einem Heiz-

raum erhitzt und durch eine Rohrleitung in die Form, in welcher sich die vorher mit der Pfeife in gewöhnlicher Weise bearbeitete flüssige Glasmasse befindet, gedrückt.

Photographie. E. Vogel in Berlin. Verfahren zur Herstellung photographischer Schichten. (D. P. 53078 vom 1. November 1889, Kl. 57.) Das Verfahren besteht darin, dass Lösungen von Pyroxylin (Collodiumwolle) in Essigsäureamylester oder in Ameisensäure-Amylester in geeigneter Weise auf eine passende Unterlage aus Glas, Papier oder Metall gebracht werden; nach dem Trocknen wird die entstandene Haut von der Unterlage abgezogen. Die in dieser Weise hergestellten Schichten, welche die Glasplatten ersetzen sollen, sind ohne Structur, äusserst hart und gegen mechanische Verletzungen sehr widerstandsfähig.

Gasbereitung. B. Loomis in Hartford, Connecticut, V. S. A. Apparat zur Carburirung von Generator- und Wassergas. (D. P. 52712 vom 4. Juni 1889; Zusatz zum Patent 49224 [1]) vom 4. November 1888, Kl. 26.) In dem Apparat des Hauptpatents ist in die Wassergasleitung eine Mischvorrichtung eingeschaltet, durch welche das Gas mit fein verstäubtem Oel gemischt wird. Dieses Gemisch gelangt in eine Reihe von Retorten oder eine Carburirkammer, welche durch einen Theil des Generatorgases geheizt werden. In diesen findet eine allmählich sich steigernde Erhitzung des Gemisches statt, wodurch dasselbe in ein haltbares Leuchtgas verwandelt wird.

C. Heyer in Dessau. Herstellung von Kohlenwasserstoffen zum Carburiren von Gasen. (D. P. 53096 vom 22. October 1889, Kl. 26.) Zur Beseitigung des unangenehmen Geruches, welchen die Verbrennungsproducte der mit den gebräuchlichen Kohlenwasserstoffen carburirten Gase zeigen, werden die Carbirungs-Kohlenwasserstoffe mit Wasserstoff behandelt, wodurch die in denselben enthaltenen Schwefelverbindungen unter Bildung von Schwefelwasserstoff zerlegt werden. Sehr unreine, namentlich an Phenolen und Schwefelkohlenstoff reiche Kohlenwasserstoffe sollen ausserdem noch über Aetzkali oder Aetzkalk destillirt oder mit wässrigen oder alkoholischen Alkalilösungen digerirt werden.

J. H. R. Dinsmoore in Liverpool. Apparat zur Darstellung von Leuchtgas. (D. P. 52718 vom 14. December 1889, Kl. 26.) In einer gemeinsamen Stirnwand befinden sich sowohl die Gasretorten als auch eine Fixirretorte, in welche das aus den Gasretorten kommende Gas geleitet und beim Durchstreichen derselben

[1]) Diese Berichte XXIII, 3, 75.

erhitzt wird, um den Theer und die nicht permanenten Dämpfe vollständig zu vergasen. Zwischen den Gasretorten und der Fixirretorte befindet sich eine Ventilkammer mit Drehschieber, um die einzelnen Retorten bei ihrer Beschickung oder Entleerung von der Fixirretorte absperren zu können.

Farbstoffe. Dahl & Co. in Barmen. Verfahren zur Darstellung von Dinitrodibenzylbenzidin und -Tolidin und Ueberführung derselben in Diamidodibenzylbenzidin und -Tolidin. (D. P. 53282 vom 13. April 1889, Kl. 22.) Wie von Strakosch (diese Berichte VI, 1056) angegeben, reagirt p-Nitrobenzylchlorid leicht mit Ammoniak und substituirten Ammoniaken, z. B. Anilin, unter Bildung von Nitrobenzylderivaten dieser Körper. Durch Reduction lässt sich die Nitrogruppe in die Amidogruppe überführen. In Uebereinstimmung hiermit wird durch Einwirkung von p-Nitrobenzylchlorid auf Benzidin mit Leichtigkeit ein Dinitrobenzylbenzidin erhalten, welches sich durch Reduction mit Zinn und Salzsäure bei 90 bis 100° glatt in das Diamidodibenzylbenzidin überführen lässt. — Das Dinitrodibenzylbenzidin bildet ein braunes Pulver, das in Wasser, Alkohol, Eisessig und anderen Lösungsmitteln unlöslich ist. — Das Diamidodibenzylbenzidin bildet ein amorphes Pulver, das bis jetzt noch nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte. In Wasser ist dasselbe schwer, aber nicht ganz unlöslich, in Alkohol ist es ziemlich leicht löslich. Das salzsaure Salz der Base ist in Wasser sehr leicht löslich; Schwefelsäure oder ein schwefelsaures Salz erzeugen in seiner wässerigen Lösung keinen Niederschlag. In verdünnter Schwefelsäure löst sich das Diamidodibenzylbenzidin leicht auf, welche Eigenschaft dasselbe ganz wesentlich vom Benzidin unterscheidet. — Dem Benzidin analog verhält sich das p-Nitrobenzylchlorid auch gegenüber dem Tolidin. Das Dinitrodibenzyltolidin ist ein braungelbes, in den meisten Lösungsmitteln unlösliches Pulver. — Das Diamidodibenzyltolidin bildet ein weisses, in Wasser schwer, in Alkohol leicht lösliches Pulver. Die salzsauren und schwefelsauren Salze verhalten sich wie die entsprechenden des Diamidodibenzylbenzidins. — Sowohl das Diamidodibenzylbenzidin als auch das Diamidodibenzyltolidin lassen sich durch salpetrige Säure in Disazoverbindungen überführen, welche analog dem Benzidin directfärbende Baumwollfarbstoffe liefern, doch sind die damit erzielten Nüancen wesentlich gelber, als die der entsprechenden Benzidin- oder Tolidinfarbstoffe.

L. Durand, Huguenin & Co. in Basel (Schweiz). Verfahren zur Darstellung von Condensationsproducten des Tannins mit α- und β-Naphtylamin. (D. P. 53315 vom 22. September 1889, Kl. 22.) Zur Darstellung von Gallonaphtylamiden durch Condensation des Tannins mit α- und β-Naphtylamin trägt man

trockenes Tannin in die dreifache Menge des geschmolzenen α- oder β-Naphtylamins ein und erhitzt hierauf so lange unter langsamer Steigerung der Temperatur von 160 bis 180° C., als noch lebhaftes Schäumen das Entweichen von Wasserdämpfen beweist. Beim Erkalten krystallisirt das gebildete Gallonaphtylamid (α und β) bald aus; man giesst am besten die noch flüssige Schmelze in Benzol oder ein anderes Lösungsmittel, welches den Ueberschuss des angewendeten Naphtylamins gelöst erhält, das Amid hingegen nicht aufnimmt.

Gallo-α-Naphtylamid schmilzt bei 163° C., Gallo-β-Naphtylamid bei 216° C. Höher erhitzt, zersetzen sie sich. Diese Gallonaphtylamide können verschiedene technische Verwendungen finden. Man kann z. B. durch Einwirkung von Nitrosoverbindungen tertiärer aromatischer Amine und von Chlorchinonimiden auf dieselben Gallocyanine herstellen. Durch Condensation von Catechin mit Anilin, Toluidin, Xylidin, α- und β-Naphtylamin etc., erhält man ebenfalls substituirte Amidoderivate, die auch zur Herstellung von Gallocyaninen gebraucht werden können.

P. Seidler in Huddersfield (England). Verfahren zur Darstellung einer β-Naphtolcarbonsulfosäure. (D. P. 53343 vom 21. Juni 1889, Kl. 22.) Während von der einen der beiden bisher bekannten β-Naphtolcarbonsäuren (β-Oxynaphtoësäuren) bereits Sulfosäuren erhalten worden sind (s. Patentschrift 22707[1]), ist es dagegen bis jetzt nicht gelungen, die β-Naphtolcarbonsäure des Patentes 31240[2]) in Sulfosäuren überzuführen. In der Patentschrift 38802[3]) wird zwar von »Sulfirungsproducten« der β-Oxynaphtoësäure gesprochen, nach den an genannter Stelle gemachten Angaben ist es aber nur möglich, Sulfosäuren der in der Patentschrift 22707 erwähnten β-Naphtolcarbonsäure, nicht aber solche des isomeren Körpers des Patentes 31240 darzustellen, da letzterer durch Erhitzen mit 2 bis 5 Theilen Schwefelsäure bis zu 150° C. unter Abspaltung seiner Carboxylgruppe in β-Naphtolsulfosäuren übergeführt wird. Durch Behandeln mit gewöhnlicher Schwefelsäure (66° B.) lassen sich aus der β-Naphtolcarbonsäure des Patentes 31240 Sulfosäuren überhaupt nicht erhalten; es ist hierzu vielmehr die Anwendung von anhydridhaltiger (rauchender) Schwefelsäure erforderlich, welche auch durch in geeigneter Weise anzuwendendes Schwefelsäureanhydrid bezw. Schwefelsäuremonochlorhydrin ersetzt werden kann. Ferner muss die Sulfirung bei niedriger Temperatur vor sich gehen, da schon bei einer Temperatur des Sulfirungsgemisches von etwa 50° C. die oben erwähnte Kohlensäureabspaltung beginnt. Die so dargestellte β-Naphtolcarbonsulfosäure spaltet schon

[1]) Diese Berichte XVI, 1518.
[2]) Diese Berichte XVIII, 3, 204.
[3]) Diese Berichte XX, 3, 272.

beim Erhitzen ihrer wässerigen Lösung auf ca. 60° C. Kohlensäure ab und geht in die Schäffer'sche β-Naphtolmonosulfosäure über. Ebenso verhalten sich ihre Salze, welche dabei die entsprechenden Salze der genannten Naphtolsulfosäure liefern. Die β-Naphtolcarbonsulfosäure dient zur Darstellung von Azofarbstoffen.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld, Verfahren zur Darstellung wasserlöslicher indulinartiger Farbstoffe. (D. P. 53198 vom 6. Februar 1889, Kl. 22.) Lässt man *p*-Phenylendiamin auf Azobenzol in Gegenwart von etwas Chlorammonium oder salzsaurem *p*-Phenylendiamin bei 150 bis 180° einwirken, so erhält man einen wasserlöslichen Farbstoff, welcher ein ausserordentliches Färbevermögen besitzt. 10 kg Azobenzol werden mit 20 kg *p*-Phenylendiamin und 1 kg salzsaurem *p*-Phenylendiamin zusammengeschmolzen und die Temperatur allmälig auf 180 bis 200° erhöht. Löst sich eine Probe in verdünnter Salzsäure vollständig und leicht mit blauer Farbe auf, so giesst man die Schmelze in Wasser und löst sie in verdünnter Salzsäure. Aus dem Filtrat isolirt man den Farbstoff durch Aussalzen. Die Basis des so erhaltenen, durch wiederholtes Umlösen und Aussalzen von Beimengungen befreiten Farbstoffes ist in heissem Wasser leicht mit violetter Farbe löslich und fällt beim Erkalten als amorphes Pulver aus.

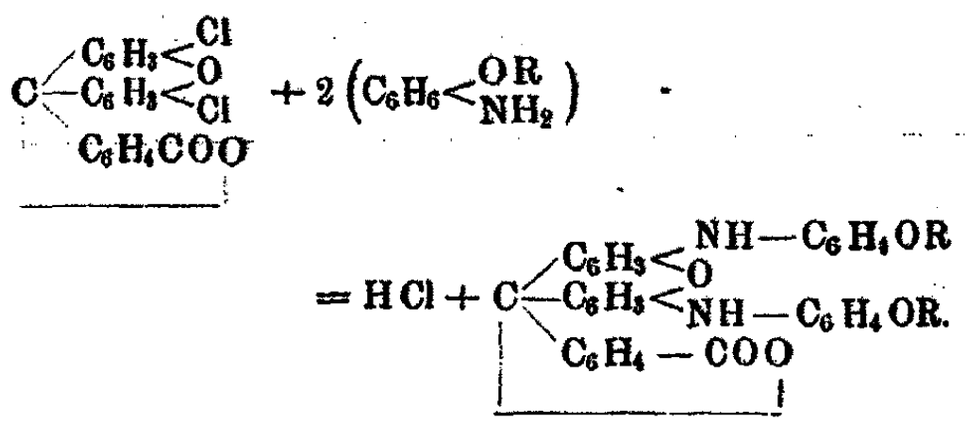
Ohne Anwendung von salzsaurem *p*-Phenylendiamin in dem angeführten Beispiel findet die Farbstoffbildung weder im obigen Sinne, noch überhaupt statt. Azobenzol und *p*-Phenylendiamin allein reagiren nicht auf einander; erst auf Zusatz einiger Tropfen Salzsäure zu einer derartigen Schmelze findet Farbstoffbildung statt, und zwar genügt die geringste Menge Salzsäure, sämmtliches Azobenzol und *p*-Phenylendiamin in den bereits charakterisirten, leicht löslichen blauen Farbstoff überzuführen. Das salzsaure *p*-Phenylendiamin kann mit demselben Erfolg durch Chlorammonium oder Oxalsäure ersetzt werden. Wendet man an Stelle des Azobenzols eine entsprechende Menge Azotoluol an, so erhält man in gleicher Weise einen in Wasser mit blauer Farbe sich leicht lösenden Farbstoff, welcher sich in allen seinen Eigenschaften analog dem oben beschriebenen verhält. Hier geht jedoch die Bildung des indulinartigen Farbstoffes nicht ganz so glatt, wie bei Anwendung von Azobenzol; es entsteht stets ein geringer Theil eines unlöslichen Farbstoffes.

Das Patent ist ertheilt als Neuerung an dem durch Anspruch I des Patentes 36899[1]) ausgedrückten Verfahren zur Darstellung wasserlöslicher, indulinartiger Farbstoffe.

---

[1]) Diese Berichte XIX, 3, 889.

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning in Höchst a/M. Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen aus Fluoresceïnchlorid. (D. P. 53300 vom 19. October 1889; Zusatz zum Patent 48367 [1]) vom 3. Juli 1888, Kl. 22.) Fluoresceïnchlorid und die Halogensubstitutionsproducte des Fluoresceïnchlorids reagiren ebenso, wie mit den secundären Aminen der aliphatischen Reihe und den primären und secundären Mono- und Diaminen der aromatischen Reihe auch mit den Amidophenoläthern unter Bildung von basischen Farbstoffen nach der Gleichung:



Die aus den Amidophenoläthern dargestellten Farbstoffe sind gleich denen aus den aromatischen Aminen in Wasser unlöslich und leicht löslich in Sprit. Dieselben zeichnen sich aber von diesen durch lebhaftere und blauere Töne sowie grössere Lichtechtheit aus.

Durch Ueberführung in Sulfosäuren können sie leicht wasserlöslich gemacht werden. Die Farbstoffe aus Fluoresceïn- bezw. Dichlorfluoresceïnchlorid und Amidophenoläthern sowie die Sulfosäuren dieser Farbstoffe zeigen folgende Nüancen:

Fluoresceïnchlorid mit { *o*-Anisidin, *o*-Phenitidin } rothviolett.

Fluoresceïnchlorid mit { *p*-Anisidin, *p*-Phenetidin, Amido-*p*-Kresolmethyläther, *p*-Amidophenolbenzyläther } blauviolett.

Dichlorfluoresceïnchlorid mit { *o*-Anisidin, *o*-Phenetidin } blauviolett.

Dichlorfluoresceïnchlorid mit { *p*-Anisidin, *p*-Phenetidin, *p*-Amidophenolbenzyläther } blau.

Die Sulfosäuren der Orthoderivate sowie deren Natronsalze sind in heissem Wasser leichter löslich als die Sulfosäuren der Paraderivate und deren Natronsalze.

---

[1]) Diese Berichte XXII, 3, 625.

Fettindustrie. Norddeutsche Wollkämmerei und Kammgarnspinnerei in Bremen. Verfahren zur Herstellung eines neuen Stoffes aus dem Wollfett. (D. P. 52978 vom 18. April 1889, Kl. 23.) Der neue Stoff, ein Extract- oder Gummiharz, ist nach Angabe der Patentschrift löslich in Wasser, verdünntem Alkohol und in Wollfett, dagegen unlöslich in Benzin, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Aceton und conc. Alkohol und wird aus dem mittelst Schwefelsäure gefällten Fettschlamm der Wollwäschereien dadurch gewonnen, dass man ihn (vor oder nach der Verseifung) mit Benzin, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff oder einem sonstigen fettlösenden Mittel, sowie Alkoholen, z. B., Aethyl-, Methyl- oder Amylalkohol behandelt und die gewonnene Lösung mittelst Wassers oder verdünntem Alkohol versetzt, wobei sich der neue Stoff als Bodensatz absetzen soll.

Dünger. C. Weigelt in Berlin. Neuerung an dem Verfahren zur Bereitung von Düngemitteln und Thran aus Fischen oder Fleischabfällen. (D. P. 52834 vom 8. Januar 1890; Zusatz zum Patent 44447[1]) vom 17. Februar 1888, Kl. 16.) Um auch solches thierisches Abfallmaterial, welches bei der Behandlung mit Kali- bzw. Magnesiasalzen nach dem Hauptpatent zerfallen und daher nur schwer trocknen würde, in ein trockenes Düngemittel verwandeln zu können, wird dasselbe nach der Behandlung mit den genannten Salzen mit 10—20 pCt. Torf, Torfstreu, Torfmüll, Moorerde oder dergl. vermischt und sodann in dünnen Schichten an der Luft ausgebreitet und dadurch leicht getrocknet. —

[1]) Diese Berichte XXI, 3, 807.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin S, Stallschreiberstr. 45/46.

Referate

(zu No. 4; ausgegeben am 9. März 1891).

Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

Ueber die Beziehungen zwischen der Refraction der Gase und Dämpfe und deren chemischer Zusammensetzung, von J. W. Brühl (*Zeitschr. physikal. Chem.* VII, 1). Ein Auszug vom Verfasser selbst soll in den Berichten erscheinen. Horstmann.

Ueber die Geschwindigkeit chemischer Reactionen in Gallerte, von S. Reformatzky (*Zeitschr. physikal. Chem.* VII, 34). Verfasser hat durch den Versuch konstatirt, dass die Katalyse des Methylacetats durch Chlorwasserstoff in einer Gallerte (1.25 pCt. Agar-Agar) mit genau derselben Geschwindigkeit verläuft wie in Wasser. Nach den Beobachtungen über Diffusion in Gallerten war dieses Resultat zu erwarten. Horstmann.

Zur Moleculartheorie verdünnter Lösungen, von H. A. Lorentz (*Zeitschr. physikal. Chem.* VII, 36). Verfasser versucht, ähnlich Boltzmann und Riecke, die einfachen Gesetze des osmotischen Druckes und der daraus entwickelten thermodynamischen Folgerungen unmittelbar aus den hypothetischen Annahmen über die Molecularbewegung herzuleiten. In Boltzmann's Abhandlung wird ein Punkt bemängelt, worauf dieser einen neuen strengeren Beweis giebt: **Nachtrag zur Betrachtung der Hypothese van 't Hoff's vom Standpunkt der kinetischen Gastheorie,** von L. Boltzmann (*Zeitschr. physikal. Chem.* VII, 88). Horstmann.

Ueber die Beziehungen zwischen der Verbrennungswärme organischer Verbindungen und der Constitution derselben, [II. Mittheilung], von J. Thomsen (*Zeitschr. physikal. Chem.* VII, 55). In seiner ersten Mittheilung (vergl. *diese Berichte* XX, 531) hatte Verfasser gezeigt, dass man die Verbrennungswärme der gasförmigen

Kohlenwasserstoffe der Fettreihe durch eine gemeinsame Formel in befriedigender Uebereinstimmung mit der Erfahrung darstellen kann, wenn man annimmt, dass alle Wasserstoffatome gleichviel betragen, die Kohlenstoffatome aber ungleichviel, je nach der Art ihrer Bindung. Der Einfluss der verschiedenen Bindungsarten lässt sich in absoluten Zahlen nicht ohne weitere Hypothesen angeben. Man müsste zu diesem Zwecke die Verbrennungswärme eines isolirten Kohlenstoffatoms kennen. Diese hypothetische Konstante ist jedoch in den Verbrennungswärmen nicht mehr enthalten. Daher können auch, wie Verfasser gegen Dieffenbach (siehe *diese Berichte* XXII, Ref. 448) bemerkt, anderweitig ermittelte Werthe derselben durch die beobachteten Verbrennungswärmen nicht kontrollirt werden. Aus den Beobachtungen kann dagegen im Sinne der Structurlehre mit Sicherheit geschlossen werden, dass eine sogenannte Doppelbindung zweier Kohlenstoffatome geringeren Energieverlust (um ca. 15.5 Cal.) bedingt als zwei einfache Bindungen, und eine dreifache einen geringeren als drei einfache (um ca. 44 Cal.). In der gegenwärtigen Mittheilung dehnt nun Verfasser diese Betrachtungen auf Verbindungen mit ringförmig geschlossener Atomkette aus und sucht zu beweisen, dass den eigenthümlichen Bindungsverhältnissen auch andere Werthe der thermischen Constanten entsprechen. Dies zeigt sich bereits an dem Trimethylen, dessen Verbrennungswärme grösser ist als die des Propylens, aber kleiner, als sie nach der oben erwähnten Formel für einen Atomring mit drei gewöhnlichen einfachen Bindungen sein sollte. Der Wärmewerth einer jeden der drei Bindungen des Trimethylenringes scheint ungefähr halb so gross zu sein als der Wärmewerth einer Doppelbindung der Aethylenreihe. — Bezüglich der aromatischen Kohlenwasserstoffe werden die Beobachtungen Stohmann's zu Grunde gelegt, die für flüssige oder feste Stoffe gelten. Der Unterschied des Aggregatzustandes muss bereits etwas andere Werthe der Constanten bedingen. Aber abgesehen davon ergiebt die Vergleichung der beobachteten Verbrennungswärmen, dass in den betreffenden Kohlenwasserstoffen (Benzol, Naphtalin, Anthracen, Phenanthren und Chrysen) nicht sämmtliche Kohlenstoffbindungen unter einander gleich angenommen werden dürfen. Die früher vom Verfasser vertheidigte Ansicht, dass in dem Benzol neun einfache Bindungen enthalten seien, wird also angesichts des erweiterten Beobachtungsmaterials aufgegeben. Den gesammten Beobachtungen kann nach dem Verfasser am besten genügt werden, wenn man im Benzol drei, im Naphtalin vier, in den übrigen Kohlenwasserstoffen sechs Doppelbindungen neben einfachen in entsprechender Anzahl annimmt. Die Berechnung ergiebt aber alsdann den Unterschied zwischen einer Doppelbindung und zwei einfachen Bindungen weit kleiner als in der Fettreihe (7.5 anstatt 15.5 Cal.). Dies entspricht der grösseren Festigkeit der Benzolbindungen. Verfasser vermuthet, dass die an-

genommenen Doppelbindungen in den Benzolkohlenwasserstoffen als Summe zweier einfacher Bindungen anzusehen sind, von welchen die eine (»peripherische«) den normalen, die andere (»centrische«) einen kleineren Wärmewerth besitzt. (Die Ergebnisse der jüngsten Untersuchungen Stohmann's über die Verbrennungswärme hydrirter Benzolderivate sind noch nicht berücksichtigt.) Horstmann.

Ueber die Abhängigkeit der specifischen Wärme des Quecksilbers von der Temperatur von E. Heilborn (*Zeitschr. physikal. Chem.* VII, 85). Die Beobachtungen haben bisher unentschieden gelassen, ob die specifische Wärme des Quecksilbers mit steigender Temperatur zu- oder abnimmt. Verfasser sucht eine Entscheidung auf theoretischem Wege und folgert Abnahme. Horstmann.

Ueber das Gesetz der Flüssigkeitsdiffusion, von Vernon (*Chem. News* 1890, 275). Oberflächliche Betrachtungen über die Beziehungen zwischen Dichte und Diffusionsgeschwindigkeit in Salzlösungen nach den Beobachtungen von Graham. Horstmann.

Die Refraction und Dispersion von Fluorbenzol und verwandten Verbindungen von J. H. Gladstone und G. Gladstone (*Phil. Mag.* 1891, 1). Aus der Refraction des Fluorbenzols, die Verfasser für verschiedene Wellenlängen gemessen haben, ergiebt sich die Atomrefraction des Fluors. Dieselbe ist auffallend klein (stets kleiner als 1) und nimmt merkwürdiger Weise mit abnehmender Wellenlänge zu. Die vorliegenden Beobachtungen an anderen Fluorverbindungen scheinen dieses Resultat zu bestätigen. Horstmann.

Wirkung der Hitze auf Nitrosylchlorid, von Sudborough und Millar (*Chem. Soc. Journ.* 1891, 73). Die Dampfdichte des Nitrosylchlorids, NOCl, verhält sich normal bis gegen 700°. Bei höheren Temperaturen deuten die Beobachtungen der Verfasser Dissociation an (wahrscheinlich in NO und Cl_2), deren Betrag gegen 1000° auf ca. 50 pCt. geschätzt wird. Horstmann.

Zur Frage der Uebereinstimmung der Atomgewichtsbestimmungen, von F. W. Clarke (*Americ. Chem. Journ.* 13, 34—37). Ausser den constanten Fehlern der Methode kommen in den Atomgewichtsbestimmungen auch die Fehler zur Geltung, mit welchen die Atomgewichte derjenigen Elemente behaftet sind, auf welche die Berechnung gestützt ist. Verfasser zeigt dieses an der Atomgewichtsbestimmung des Cadmiums durch Patridge (*diese Berichte* XXIII, Ref. 764). Drei Versuchsreihen, von verschiedenen Verbindungen ausgehend, zeigen seltene Uebereinstimmung. Patridge hat aber seinen

Berechnungen für C und S die runden Zahlen 12 und 32, (O = 16), zu Grunde gelegt. Nimmt man an deren Stelle die von Stas ermittelten Werthe C = 12.005, S = 32.074, so ergeben sich zwischen den drei Versuchsreihen Differenzen bis nahezu eine viertel Einheit im Atomgewicht des Cadmiums. Bildet man mit Hülfe der drei Versuchsreihen drei Gleichungen und berechnet man aus denselben Cd, C und S, (O = 16), so erhält man Zahlen, die von anderen Bestimmungen unabhängig sind und in welchen die Fehler der Arbeit auf drei Werthe vertheilt und nicht dem Cadmium allein aufgeladen sind. Dass diese Werthe (C = 11.9958, S = 32,0002) den bisher ermittelten so nahe kommen, spricht für die Genauigkeit der Untersuchung. Die Differenz zwischen Patridge's Resultat und den unter sich nahe übereinkommenden Bestimmungen von Dumas und Huntington, die von der Analyse eines Haloïdsalzes ausgehen, (Cd = 112.23, wenn O = 16 und für Ag, Cl und Br die Werthe von Stas gelten), lässt sich nur durch neue Untersuchungen ausgleichen, durch welche die Beziehungen $CdO : CdSO_4$, Cd : O, Cd : S, Cd : Ag, Cd : Cl und Cd : Br ermittelt werden. Das System dieser unter einander verknüpften Verhältnisse kann als Ganzes mit Hülfe der Methode der kleinsten Quadrate discutirt werden. Schertel.

Ueber die Zersetzung der Chloride des Magnesiums und Calciums durch Wärme, von H. Grimshaw. (*Soc. chem. Ind.* 9, 472—473). Lösungen von Chlorcalcium und Chlormagnesium wurden auf dem Wasserbade zur Trockniss gedampft und im Luftbade mehrere Stunden auf 117°, 150° und 165° erhitzt. Das Chlorcalcium hat dabei keine Zersetzung erlitten, während Chlormagnesium 5 pCt. bis 40 pCt. seines Chlorgehaltes verlor. Schertel.

Die Analyse von Kupferbromid und das Atomgewicht des Kupfers, von Th. W. Richards (*Proc. Americ. Acad. of Arts and Sciences* XXV, 195—214). Bei diesen Versuchen wurde das Kupfer aus gewogenen Lösungen des mit grosser Sorgfalt rein dargestellten Bromides elektrolytisch gefällt, aus einem anderen Theile der Lösung wurde das Brom mittels einer gewogenen, aber zur vollständigen Fällung nicht hinreichenden Menge Silbers niedergeschlagen und mit Silberlösung austitrirt. Das Silber war frei von Sauerstoff. Aus den Versuchen ergab sich, wenn O = 16 und Ag = 107.93, für Kupfer das Atomgewicht 63.60; wenn Ag = 107.675 (Clarke), so wird Cu = 63.45. Frühere Bestimmungen des Verfassers (*diese Berichte* XXI, Ref. 166 und 568) ergaben fast denselben Werth. Schertel.

Ueber Kupferoxybromid, von Th. W. Richards (*Proc. Americ. Acad. of Arts and Science* XXV, 215—217). Bei der Auflösung trockenen Kupferbromids in Wasser scheidet sich eine geringe Menge

Oxybromid aus. Dasselbe ist smaragdgrün und krystallisirt trimetrisch in schönen, an beiden Enden zugespitzten Prismen. In Wasser und in verdünnter Bromidlösung ist es unlöslich, durch fortgesetztes Kochen wird es in normales Bromid und in eine dunkle unlösliche Substanz zerlegt. Die Analyse stimmt mit der Formel $Cu_3(OH)_3Br$. Diese bereits von Et. Brun beobachtete Verbindung scheint sich auch durch langsame Oxydation von Kupferbromür zu bilden.

Schertel.

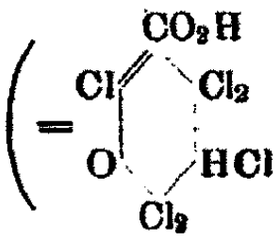
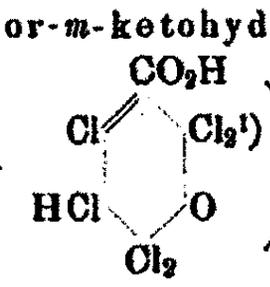
Organische Chemie.

Ueber die Einwirkung von Chlor auf Oxybenzoësäuren, von Th. Zincke (*Lieb. Ann.* 261, 208—254). Vorliegende Abhandlung schliesst sich an frühere Arbeiten (vergl. *diese Berichte* XXI—XXIII) an, welche Verfasser gemeinsam mit O. Kegel und Fr. Küster über die Einwirkung von Chlor auf die Naphtole, Brenzcatechin und Phloroglucin angestellt hat: durch das Halogen werden diese Phenole in Ketochloride, d. h. Verbindungen, welche den Complex $CO.CCl_2$ ein- oder mehreremal enthalten, übergeführt. Im vorliegenden Falle waren also gechlorte Ketoncarbonsäure und interessante Spaltungsproducte derselben zu erwarten, ferner liess sich ein Gewinn für die Chemie des Benzols, namentlich in Bezug auf die viel umstrittene Frage nach den inneren Bindungen erhoffen, nachdem die Ketochloride für die Beurtheilung dieser Frage Bedeutung gewonnen haben (vergl. *diese Berichte* XXII, 486). Verfasser beginnt die Abhandlung mit Bemerkungen über die Constitution des Benzols, auf welche verwiesen wird; für ihn folgt aus der Benzolliteratur nur das Eine, dass wir über die Bindungsverhältnisse innerhalb des sechsgliedrigen Ringes wenig wissen und das Vorhandensein weder von Aethylen- noch von Diagonalbindungen in Benzol oder seinen Derivaten als sicher bewiesen annehmen dürfen.

Die dem experimentellen Theile der Arbeit, welche gemeinsam mit H. Walbaum ausgeführt ist, vorausgeschickten theoretischen Erwägungen knüpfen deshalb nicht blos an die einfache Sechseckformel sondern auch an die Formeln

an. Die in Rede stehenden Reactionen sind Additionen, sie führen

vom Benzol zu gesättigten Verbindungen und dienen zum Constitutionsnachweis unter folgenden Voraussetzungen: 1. Die Addition von Halogen findet bei Benzol (und verwandten Körpern) nur an unmittelbar verbundenen Kohlenstoffatomen, d. h. bei Diagonalbindungen in der *p*-Stellung und bei Aethylenbindungen in der *o*-Stellung statt. 2. Die Bildung der Ketochloride aus Phenolen, welche auf Addition von Cl_2 und Abspaltung von HCl beruht, tritt nur ein, wenn ein OH und Cl an direct verbundenen Kohlenstoffatomen stehen. 3. Diagonalbindungen lösen sich ebenso leicht wie Aethylenbindungen.

I. *m*-Oxybenzoësäure liefert in essigsaurer Lösung durch Einwirkung von Chlor je nach der Versuchsdauer zwei verschiedene Producte. 1. *s*-Trichlor-*m*-oxybenzoësäure, $C_6HCl_3(CO_2H)(OH)$, H_2O, ($CO_2H : Cl_3 : OH = 1 : [2 : 4 : 6] : 3$), entsteht, wenn man Chlor in die Eisessiglösung der Säure, bis es deutlich vorwaltet, einleitet und dann verdunsten lässt. Die Säure bildet weisse Prismen, krystallisirt aus Salzsäure mit $1 H_2O$, schmilzt wasserhaltig bei 104—105°, wasserfrei bei 143—144°, schiesst aus Aether-Benzin in Tafeln an, giebt einen Methylester vom Schmp. 90°, eine Acetylverbindung vom Schmp. 65° und geht beim Erhitzen mit Kalk und Sand in Trichlorphenol vom Schmp. 67—68° und bei der Einwirkung von Chlor in die folgende Säure über. 2. Hexachlor-*m*-ketohydrobenzoësäure, $C_7H_2Cl_6O_3$ (=  oder ), scheidet sich in dicken Krystallen ab, wenn man die Lösung der Säure 6—7 Tage lang mit Chlor gesättigt hält; der Körper beginnt bei 180° gelb zu werden, erweicht dann und schmilzt gegen 190° unter Zerfall; löst sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und heissem Eisessig. Die Hexachlorketohydrobenzoësäure wird a) bei der Behandlung mit Zinnchlorür in essigsaurer oder alkoholischer Lösung zur oben erwähnten *s*-Trichloroxybenzoësäure reducirt und b) durch 3—4stündiges Kochen mit Alkohol umgewandelt in Tetrachlor-*m*-oxybenzoësäure, $C_7H_2Cl_4O_3$, welche aus heisser, verdünnter Salzsäure in Prismen vom Schmp. 170—172° anschiesst, fast unzersetzt destillirt, einen Methylester vom Schmp. 37—38°, eine Acetylverbindung vom Schmp. 150—151° und einen acetylirten Methylester vom Schmp. 68—69° ergiebt. Durch Destillation mit

[1]) Diese beiden Formeln sind die wahrscheinlichsten, sie leiten sich sowohl aus der Kekulé'schen Formel als auch aus dem einfachen Benzolsechseck ab.

Kalk in einer Wasserstoffatmosphäre geht die Tetrachloresäure in Tetrachlorphenol (Nadeln vom Schmp. 67°; Benzoylderivat vom Schmp. 113—115°) über. — Leitet man Chlor in eine essigsaure Lösung der Tetrachloroxybenzoësäure, so entweicht Kohlensäure und scheidet sich beim Stehen Octochlorketotetrahydrobenzol $\begin{matrix} CCl_2.CO.CCl_2 \\ CCl:CCl.CCl_2 \end{matrix}$ oder $\begin{matrix} CCl_2.CO.CCl \\ CCl_2:CCl_2.C.Cl \end{matrix}$ in Prismen vom Schmp. 105—106° ab.

II. *p*-Chlorbenzoësäure liefert zunächst Lössner's *m*-*m*-Dichlor-*p*-oxybenzoësäure vom Schmp. 259—260°, welche einen Methylester vom Schmp. 121—122° und eine Acetylverbindung vom Schmp. 68—69° giebt und durch Destillation mit Kalk in Dichlorphenol vom Schmp. 65° übergeht. Bei weiterer Einwirkung des Chlors erhält man Pentachlor-*p*-ketotetrahydrobenzoësäure $\begin{matrix} CH=C(CO_2H)-CHCl \\ CCl_2-CO-\!\!-\!\!-CCl_2 \end{matrix}$ in harten Krystallen, welche bei 180—181° schmelzen, gegen 200° sich zu zersetzen beginnen, durch Zinnchlorür zur Dichlor-*p*-oxybenzoësäure reducirt und durch kochenden Alkohol zersetzt werden.

III. *o*-Oxybenzoësäure liefert lediglich *m*-*m*-Dichlorsalicylsäure ($CO_2H:OH:Cl_2 = 1:2:3.5$) vom Schmp. 219°, welche durch Erhitzen mit Kalk das gewöhnliche Dichlorphenol giebt.

Gabriel.

Studien über stickstofffreie aus den Pyridincarbonsäuren entstehende Säuren: I. Mitthlg., von H. Weidel (*Monatsh. f. Chem.* 11, 501 bis 525). Vor mehreren Jahren hatte Verfasser bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf Cinchomeronsäure die stickstofffreie Cinchonsäure, $C_7H_8O_6$, erhalten, welche durch Destillation in Wasser, Kohlensäure und Pyrocinchonsäureanhydrid, $C_6H_6O_3$ (= Dimethylfumarsäureanhydrid), zerfällt (1882). Trotzdem ist die Constitution der Cinchonsäure noch nicht aufgeklärt. Verfasser hat deshalb diese Untersuchung wieder aufgenommen, und zwar der Einfachheit halber zunächst mit den Pyridinmonocarbonsäuren begonnen. — Dabei ergab es sich, dass die 3 Monocarbonsäuren sich gegen Wasserstoff in alkalischer Lösung völlig analog verhalten und gemäss der Gleichung

$$C_5H_5NO_2 + H_2 + 3H_2O = C_6H_{10}O_5 + NH_3$$

quantitativ in zweibasische, gesättigte Oxysäuren übergehen, welche sich von verschiedenen Adipinsäuren ableiten. Da diese Säuren 1 OH zu 1 CO_2H in δ-Stellung besitzen, gehen sie theilweise unter Wasserabgabe in Lactone über, so dass das direct erhältliche Reactionsproduct ein Gemisch der Oxysäuren und der entsprechenden Lactonsäuren

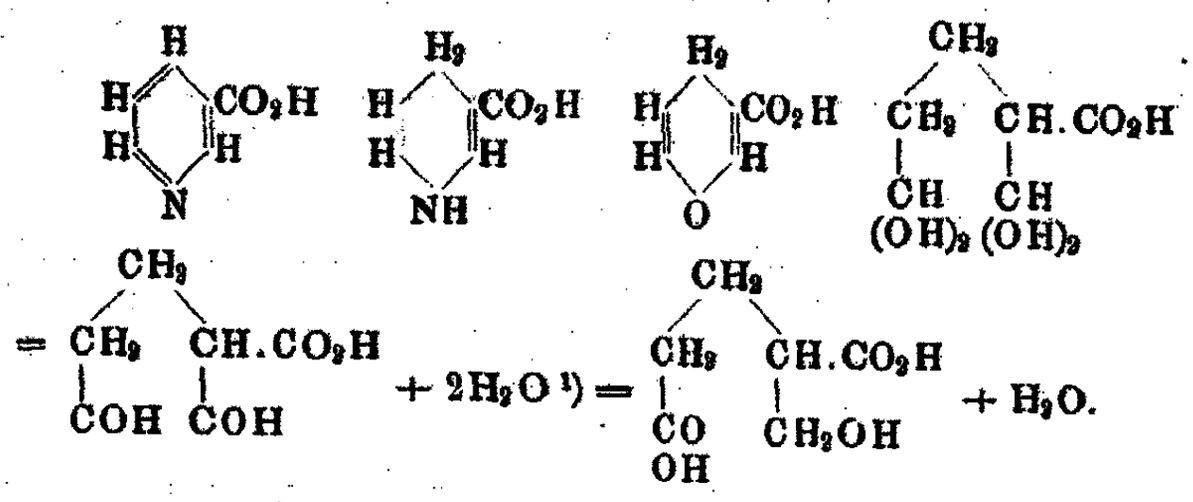
darstellt. — I. Nicotinsäure (40 g) in 0.8 L Wasser und 200 g Kali wird in der Siedehitze so lange mit 4procentigem Natriumamalgam portionsweise versetzt, bis (nach 3—4 Stunden) die Ammoniakabgabe aufhört. Dann säuert man die Lösung mit Salzsäure an, verdampft zur Trockniss, zieht die Salzmasse mit Alkohol aus, verdunstet den Auszug und befreit ihn von Chlorkalium durch Aufnehmen in absolutem Alkohol und Zusatz von Aether. Die so gewonnene, fast farblose, wasserlösliche, syrupöse Säure wird durch Behandlung mit Salzsäuregas und Alkohol esterificirt und dann bei 60 mm Druck wiederholt fractionirt, wobei sich 2 Antheile: A) vom Sdp. 184—187° und B) vom Sdp. 245—257° ergeben. A ist Chlor-α-methylglutarsäureester, $C_4H_7Cl(CO_2C_2H_5)_2$, da er durch Natriumamalgam zu α-Methylglutarsäure, $CH_3.CH(CO_2H)CH_2.CH_2CO_2H$, vom Schmelzpunkt 77.5° reducirt wird. B siedet zwischen 245—247° bei 56 mm, hat die Formel $C_8H_{14}O_4$, liefert bei der Verseifung ein Barytsalz, $C_6H_8BaO_5$, und wird durch Behandlung mit Jodphosphor und etwas Wasser in eine jodirte Säure verwandelt, welche durch Behandlung mit Zink und Schwefelsäure zu α-Methylglutarsäure reducirt wird. A sowohl wie B entstammen demnach einer (γ- oder δ-) Oxy-α-methylglutarsäure, $C_6H_{10}O_5$, welche fähig ist, ein Lacton, $C_6H_8O_4$, zu bilden:

$$C_6H_8O_4 + C_2H_5OH + HCl - 2H_2O = C_4H_7Cl(CO_2C_2H_5) = A,$$
$$C_6H_{10}O_5 + C_2H_5OH - 2H_2O = C_6H_7(C_2H_5)O_4 = B.$$

Für das Vorliegen eines δ-Lactons bezw. einer δ-Oxy-α-methylglutarsäure spricht die Beobachtung, dass der Chlorkörper, $C_4H_7Cl(CO_2C_2H_5)_2$, das Halogen in δ-Stellung enthält, da er nach Einführung von NH_2 für Cl (mittels Phtalimidkaliums etc.) bei der Destillation das Lactam der δ-Amidovaleriansäure (= Piperidon) ergiebt. — Das lactonsäureartige Verhalten des stickstofffreien Reductionsproductes der Nicotinsäure wird auch durch den Zerfall bei der trockenen Destillation bestätigt: denn es liefert, wie man nach Fittig's Ausführungen (*diese Berichte* XXIII, Ref. 91) erwarten durfte, nach den Gleichungen:

$$\underbrace{O.C_4H_7.(CO_2H).CO}_{} = CO_2 + C_5H_8O_2 \text{ (Lacton)}$$
$$\text{»} \qquad = C_4H_6(CO_2H)_2 \text{ (Säure)}$$

eine Säure $C_6H_8O_4$ (Schmp. 133.5°), welche mit 1 Mol. Wasser krystallisirt und zu Methylglutarsäure reducirbar ist, ferner ein Oel vom Sdp. 222—226° (56 mm), anscheinend δ-Valerolacton. — Der Uebergang der Nicotinsäure in δ-Oxy-α-methylglutarsäure wird wie folgt ausgedrückt:



II. Isonicotinsäure (Pyridin-γ-carbonsäure) sollte bei gleicher Reactionsweise unter Abgabe von Ammoniak in eine δ-Oxyäthylbernsteinsäure, $CO_2H.CH_2.CH(CO_2H).CH_2.CH_2OH$, übergehen. Dies ist in der That der Fall. Die Reduction verläuft leichter als bei der Nicotinsäure. Die Verarbeitung des Reactionsproductes geschah in analoger Weise; aus dem erhaltenen Estergemisch wurden wieder zwei Fractionen: A_1 vom Sdp. 188—191° (63 mm) und B_1 vom Sdp. 240—244° (63 mm) gewonnen. A_1 hat die Formel $C_{10}H_{17}ClO_4$, ist wasserunlöslich und lässt sich durch Wasser bei 100° in die ursprünglich im Reductionsproduct vorhandene Säure zurückverwandeln. B_1 hat die Formel $C_8H_{12}O_4$, wird durch Barytwasser zu $C_6H_8BaO_5$ (gummiartig) verseift und liefert (ebenso wie die aus A_1 gewinnbare Säure) bei der Behandlung mit Jodphosphor und Wasser eine leicht lösliche, bei 152° schmelzende Jodäthylbernsteinsäure, welche sich durch Zink und Schwefelsäure zu Huggenberg's Aethylbernsteinsäure vom Schmp. 98.7° reduciren lässt.

III. Picolinsäure (Pyridin-α-carbonsäure) wird ebenso leicht wie die Isonicotinsäure reducirt, und zwar, wie nach dem Vorangehenden zu erwarten war, wahrscheinlich zu δ-Oxy-n-adipinsäure, $CO_2H.CH_2.CH_2.CH_2.CH(OH)CO_2H$; eine syrupdicke Lösung des Reactionsproductes liefert, nämlich bei der Einwirkung von Jodphosphor, n-Adipinsäure vom Schmp. 151°, welche nach einer krystallographischen Bestimmung ihres Ammoniumsalzes mit der Arppe'schen Säure (Schmp. 148—149°) übereinstimmt.

Gabriel.

Ueber Hemipinsäureäthyläther, von Rud. Wegscheider (*Monatsh. f. Chem.* 11, 538—544). Verfasser hat den sauren Hemipinsäureäther, $C_6H_2(OCH_3)_2(CO_2H)CO_2C_2H_5$, sowohl aus der Säure und Alkohol mittelst Chlorwasserstoffes, als auch aus dem Anhydrid und Alkohol, als auch aus neutralem Hemipinsäureester (Nadeln

[1]) Ein derartiger Uebergang eines Dialdehyds (Glyoxals) in eine Oxysäure (Glycolsäure) durch Einwirkung von Alkalien ist zuerst von Debus beobachtet worden.

vom Schmp. 70—72°) und 1 Mol. Kali dargestellt und in allen Fällen den Schmp. 148° (nicht wie früher 142°) gefunden. Ist der Ester einmal geschmolzen gewesen, so zeigt er tieferliegende, bis 125° herabgehende Schmelzpunkte. Die Beobachtung von Schmidt und Schilbach (*Arch. Pharm.* [3] 25, 176), dass der Aether nach längerem Trocknen bei 100° glatt bei 132.5° schmelze, konnte Verfasser nicht bestätigen; er beobachtete unter diesen Umständen vielmehr den unveränderten Schmelzpunkt. Der Ester vermag nicht blos mit $1^1/_2$ H_2O, sondern auch mit 1 H_2O und wasserfrei zu krystallisiren.

Gabriel.

Ueber eine neue optisch active Modification der Milchsäure, durch bacterielle Spaltung des Rohrzuckers erhalten, von Franz Schardinger (*Monatsh. für Chem.* 11, 545—559). Der Theorie nach sollte die inactive Aethylidenmilchsäure, $CH_3 . CH(OH) . CO_2H$, da sie ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthält, in zwei active Componenten spaltbar sein: bis jetzt war es nur gelungen, die rechtsdrehende Modification aus der inactiven Säure durch Vegetation von Penicillium glaucum zu erhalten (Lewkowitsch, *diese Berichte* XVI, 2720). Verfasser hat nunmehr auch die bisher unbekannte linksdrehende Milchsäure durch Vergährung von Rohrzucker unter dem Einflusse eines Spaltpilzes gewonnen, den er Bacillus acidi laevolactici nennt und etwa wie folgt beschreibt. In dem Brunnenwasser einer ungarischen Militärstation fand er den betreffenden Spaltpilz, welcher Kurzstäbchen von ungefähr derselben Grösse wie der Bac. ac. lactici Hueppe darstellt; seine Grössenverhältnisse differiren nach den Wachsthumsbedingungen; meist zu zwei Individuen vereint, wächst er auch zu langen Fäden aus, welche wellig gebogen sind und einen Inhalt aufweisen, der gleichmässig lichtbrechend, jedoch hie und da stärker brechende Körnchen enthält. Er färbt sich am schnellsten mit Carbolfuchsin nach Ziehl. Pathogene Eigenschaften scheint er nicht zu besitzen. Er vegetirt noch unter 10°, nicht mehr über 40° und übt seine specifische Gährthätigkeit am besten bei 36°. Ueber das Aussehen der Culturen auf Koch'schen Platten vergl. das Original. Der Bacillus ist facultativ anaërob. Zur Vergährung wurden 30 g Rohrzucker in 1 L Wasser gelöst, mit 10 g NH_4Cl, 1 g Na_2HPO_4, 0.20 g $MgSO_4 + 7$ aq. und 15—20 g $CaCO_3$ versetzt und nach dem Sterilisiren mit dem Pilz geimpft, worauf nach 1—$1^1/_2$ Tagen Gährung eintrat, welche nach 4—5 Tagen ihr Maximum erreichte und nach weiteren 7—8 Tagen beendet war. Beim Destilliren des Reactionsproductes ging Aethylalkohol über. Der eingeengte Rückstand lieferte ca. 25 g eines Kalksalzes (Wärzchen), aus welchem das Zinksalz, $(C_3H_5O_3)_2Zn + 2H_2O$, in mikroskopischen Prismen gewonnen wurde. Die daraus hergestellte freie Säure ist mit Wasserdampf flüchtig, hellgelb, schwer beweglich, sauer reagirend, löslich in Alkohol, Aether

und Wasser, liefert die Salze $C_3H_5O_3Ag + \frac{1}{2}H_2O$ (lange Säulen) und $(C_3H_5O_3)_2Ca + 4\frac{1}{2}H_2O$ (Wärzchen). Sie zeigt die Drehung $\alpha_1 = -4^0 3'$ und besitzt gleich der Paramilchsäure (Wislicenus) die Fähigkeit, schon bei gewöhnlicher Temperatur Esteranhydride zu bilden, welche nach der entgegengesetzten Richtung drehen. Die Salze der neuen Säuren drehen nach rechts, ebenso wie die Salze der rechtsdrehenden Paramilchsäure nach links drehen. Lässt man eine Lösung gleicher Theile des rechts- und linksdrehenden Zinksalzes nach dem Erwärmen krystallisiren, so schiesst das gährungsmilchsaure Zink, $(C_3H_5O_3)_2Zn + 3H_2O$, an; somit besteht letzteres und folglich wohl auch die Gährungsmilchsäure aus zwei entgegengesetzt optischen Activen.

Gabriel.

Zur Kenntniss des Vogelbeersaftes und der Bildung der Sorbose [I. Mittheilung], von August Freund (*Monath. f. Chem.* 11, 560—578). Die Sorbose (Sorbin), welche von Pelouze aus dem Vogelbeersafte erhalten worden ist, konnte weder von Byschl noch von Boussingault wieder aufgefunden werden, wogegen letzterer den sechsatomigen Alkohol Sorbit gewann. Nach Delffs soll die Sorbose nicht als solche im genannten Safte enthalten sein, sondern aus Aepfelsäure unter dem Einflusse des Alkohols, welcher bei der Gährung des Traubenzuckers entsteht, hervorgehen. Verfasser hat diese Frage wieder aufgenommen und beobachtet, dass in der That die Sorbose als solche in den reifen Vogelbeeren nicht enthalten ist und erst während der Gährung entsteht, aber nicht der Aepfelsäure und dem Alkohol ihren Ursprung verdankt. Die Entstehung der Sorbose wird dadurch begünstigt, dass man den Saft verdünnt, bis zum specifischen Gewichte 1.09—1.06; nach 10—12 Monaten wird eine Probe eingedampft um zu erfahren, ob eine genügende Menge Sorbose bereits gebildet ist. Mit der Bildung der Sorbose war eine Oxydation der im Safte vorhandenen organischen Substanz verbunden und die Sorbose also wahrscheinlich selber ein Oxydationsproduct, nämlich anscheinend durch Oxydation mit dem um 2 Wasserstoffatome reicheren Sorbit hervorgegangen. Dies ist dann auch in der That der Fall; zwar erhielt Verfasser bei seinen Versuchen, Boussingault's krystallisirten Sorbit aus den Säften zu isoliren, anfangs keine Krystalle, sondern nur gallertartige, kugelige Massen, aus welchen ein krystallisirtes Acetylderivat von Schmp. 100.2° und ein amorphes Benzoal[1]) vom Schmp. 190—191° bereitet werden konnten, während aus dem Sorbit ein flüssiges Acetylproduct (*diese Berichte* XXIII, Ref. 24)

[1]) Benzoale nennt der Verfasser die von Meunier (*diese Berichte* XXII, Ref. 264) als Benzylate bezeichneten Körper, welche aus Benzaldehyd und mehratomigen Alkoholen entstehen.

und ein Benzoal vom Schmp. 160° (*ebenda* XXII, 264) entsteht. Dieselbe gallertartige Substanz bildete sich, als Sorbose mit Natriumamalgam reducirt wurde, wodurch indirect bewiesen ist, dass die Sorbose durch Oxydation aus jenem gallertartigen Körper entsteht. Letzterer ist nun allerdings kein Sorbit, aber mit ihm sehr nahe verwandt und zwar anscheinend entweder wasserfreier Sorbit oder ein zwischen diesem und dem in Nadeln krystallisirten stehendes intermediäres Hydrat. Schliesslich konnte dann auch aus der gallertartigen Substanz und zwar entweder durch Einmischen eines Krystalles oder nach dem Kochen mit schwach salpetersäurehaltigem Wasser krystallisirter Sorbit gewonnen werden. Gabriel.

Untersuchungen über die Amidoderivate des Hydroxylamins: I. Mittheilung, Constitution der Benzhydroxamsäure, von G. Minunni (*Gazz. chim.* XX, 657—670). Es hat sich herausgestellt, dass die vom Verfasser (*diese Berichte* XXII, 3070) beschriebene, durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf Benzhydroxamsäure entstehende Verbindung nicht, wie dort angenommen, ein Hydrazon, sondern vielmehr Benzoylphenylhydrazin ist. Diese Verbindung ist stets, auch wenn die Reaction bei möglichst niederer Temperatur verläuft, neben entweichendem Hydroxylamin das einzige Reactionsproduct. In analoger Weise entsteht durch Einwirkung von Anilin auf Benzhydroxamsäure in ganz glatter Reaction Benzanilid. Verf. kommt nach eingehender Discussion der bisherigen Ansichten über die Constitution der Benzhydroxamsäure zu dem Schlusse, dass die Lossen'sche Formel $C_6H_5 . C . OH = N . OH$ bisher noch nicht einwandfrei erwiesen sei, zumal man von substituirten, das frei bewegliche Wasserstoffatom nicht mehr enthaltenden Körpern auf die Constitution der nicht substituirten Verbindung geschlossen habe. Jedenfalls lassen sich die obigen Reactionen nach der Lossen'schen Formel nicht ungezwungen erklären, wohl aber bei Annahme der Formel

$$C_6H_5 . CO . NH . OH.$$

Foerster.

Ueber das vermeintliche Isomere des Dijodacetylens, von E. Paternò und A. Peratoner (*Gazz. chim.* XX, 670—687). Der beim Jodiren von Acetylen neben dem festen Dijodacetylen entstehende flüssige Körper giebt bei der Zersetzung mit Zink und Alkohol nur etwa den vierten Theil derjenigen Menge von Acetylen, welche der feste Körper bei dieser Reaction entwickelt. Beim Erwärmen des flüssigen Körpers mit Wasser und darauf folgende Destillation im Dampfstrome konnten nur etwa 20 pCt. der angewandten Substanz an festem Dijodacetylen gewonnen werden. Wurde die Jodirung des Acetylens in der Weise vorgenommen, dass man in eine Mischung von Jod, Jodsäure und Essigsäure Acetylen leitet, welches vorher

durch Eisessig gegangen war, so wurde ein flüssiges Jodirungsproduct von annähernd constanter Zusammensetzung erhalten, welche aber wesentlich von derjenigen von andere hergestellten Präparaten abweicht. Die so erhaltene Substanz giebt mit Zink und Alkohol nur Spuren von Acetylen, und von festem Dijodacetylen finden sich nur geringe Mengen darin. Da das Dijodacetylen in dem flüssigen Körper sich leicht löst und kaum ohne Zersetzung des letzteren daraus abgeschieden werden kann, so erscheint es, nach einem Vergleich der auf oben genannte Weise erhaltenen Substanz mit früheren Präparaten als erwiesen, dass in letzteren grosse Mengen Dijodacetylen gelöst waren, und dass diese den Irrthum, als läge in dem flüssigen Körper ein isomeres Dijodacetylen vor, veranlasst haben. Nach Analyse und kryoskopischer Moleculargewichtsbestimmung kommt dem vermeintlichen flüssigen Dijodacetylen die Formel $C_4H_4J_2O_2$ zu. Phosphorpentachlorid macht aus dem Körper Acetylchlorid frei, durch Reduction mit Natriumamalgam, wie durch Oxydation mit Chromsäuremischung wird Essigsäure erhalten. Kocht man den Körper unter Luftzutritt mit Wasser, so löst er sich allmählich, und die Lösung enthält Essigsäure und etwas Oxalsäure. Aus diesem Verhalten lässt sich auf das Vorhandensein einer Acetylgruppe in dem vorliegenden Körper schliessen. Bei der Einwirkung von Natrium und Jodmethyl bildet sich neben anderen Producten, unter denen auch Essigsäure wieder eine Rolle spielt, ein Olefin, dessen Entstehung nicht zu erklären wäre, wenn nicht beide Jodatome an verschiedene Kohlenstoffatome gebunden wären. Aus all' diesem ergiebt sich, dass der Körper nach der Formel $CH_3COO . CJ = \dot{C}JH$ constituirt ist.

Foerster.

Ueber die Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf β-Benzilmonoxim, von C. U. Zanetti (*Gazz. chim.* XX, 687—692). Bei der Reduction von β-Benzilmonoxim mit Natrium und Alkohol (20 g Na auf 6 g Oxim in 200 ccm absolutem Alkohol) konnte nur das bereits von N. Polanowska (*diese Berichte* XXI, 488) auf ähnlichem Wege (bei Gegenwart von Essigsäure) gefundene Diphenyloxäthylamin $C_6H_5CHOH . CHNH_2C_6H_5$, nicht aber das von E. Braun und V. Meyer (*diese Berichte* XXI, 1269) dabei erhaltene Tetraphenylaldin gewonnen werden. Beim Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol konnte ein constanter Schmelzpunkt nicht erhalten werden; nach dem Umkrystallisiren aus Aether resp. Benzol ergab sich der Schmelzpunkt zu 163—164°, beziehentlich 165°. Das Pikrat der Base schmilzt unter Gasentwickelung bei 178—179°, das Platinsalz bildet hexagonale Tafeln, die bei 100° ihr Krystallwasser verlieren (N. Polanowska erwähnt dies nicht), und schmilzt unter Zersetzung bei 185—186°.

Foerster.

Ueber das Verhalten einiger Ketonsäuren der aromatischen Reihe gegen Phenylhydrazin und gegen Hydroxylamin, von F. Garelli (*Gazz. chim.* XX, 692—702). In derselben Weise, wie nach den Untersuchungen von Ciamician und Silber (*diese Berichte* XXIII, 1159 u. ff.) bei der Oxydation von Isapiol, Isosafrol und Isomethyleugenol durch Permanganat neben den entsprechenden einfachen Carbonsäuren auch Ketonsäuren entstehen, so giebt Anethol bei 4 bis 5stündigem Erwärmen mit Permanganat Anissäure und *p*-Oxymethylphenylglyoxylsäure, Anisketonsäure $C_6H_4.OCH_3.COCO_2H$, welche aus Benzol in Nadeln vom Schmelzpunkt 89° krystallisirt. Aus Wasser erhält man wahrscheinlich krystallwasserhaltige Nadeln vom Schmelzpunkt 60°. In Alkohol, Aether und Essigsäure ist der Körper leicht löslich. Alle diese Ketonsäuren bilden beim Erwärmen mit salzsaurem Phenylhydrazin die entsprechenden Hydrazinverbindungen, welche ausser in Wasser, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht löslich sind, auch von Sodalösung aufgenommen und daraus durch Salzsäure unverändert gefällt werden. Die Hydrazinverbindung der Anisketonsäure bildet kleine gelbliche Prismen, die der Piperonylketonsäure schmilzt bei 149°, die der Veratrinketonsäure bei 179°, die der Apionketonsäure bei 169—170°. Die drei letztgenannten Verbindungen konnten nur durch Lösen in Soda und Wiederfällen mit Salzsäure gereinigt und daher nur amorph erhalten werden, da sie sich beim Erwärmen mit Lösungsmitteln zersetzen. — Hydroxylamin wirkt auf die Ketonsäuren nicht, wie zu erwarten gewesen wäre, unter Bildung der entsprechenden Oxime, sondern beim Kochen der wässrigen Lösungen der Ketonsäuren mit salzsaurem Hydroxylamin entstehen Nitrile von charakteristischem Geruch, indem wahrscheinlich die ursprünglich vorhandene Seitenkette — $C.NOH.CO_2H$ sich alsbald in — $CN + H_2O + CO_2$ spaltet. Das Anisnitril ist bereits bekannt und konnte nach obiger Reaction mit den von Henry (*diese Berichte* II, 667) angegebenen Eigenschaften erhalten werden. Piperonylnitril krystallisirt aus Wasser in weissen, mit Wasserdampf leicht flüchtigen Nadeln vom Schmelzpunkt 94°. Veratronitril, aus Wasser in kleinen glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 67 bis 68°, die nur wenig flüchtig sind. Apionnitril, kaum noch flüchtig, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in weissen Flocken vom Schmelzpunkt 135.5°, welche in Wasser so gut wie unlöslich sind. Foerster.

Ueber das β-Isoamylnaphtalin, von G. Oddo und E. Barabini (*Gazz. chim.* XX, 719—720). Das aus β-Bromnaphtalin nach der Methode von Fittig und Tollens dargestellte β-Isoamylnaphtalin zeigt alle Eigenschaften des aus Naphtalin und Amylbromid nach der Friedel-Kraft'schen Synthese gewonnenen und deshalb als β-Verbindung angesprochenen Isoamylnaphtalins. Foerster.

Ueber die Natriumverbindungen der Anilide und der aromatischen Amine, von G. Minunni (*Gazz. chim.* XX, 720—724). Verfasser ist in Bezug auf die Reaction von Natriumformanilid bezw. Natracetanilid auf Chloracetessigester zu demselben negativen Resultat gelangt, wie Paal und Otten (*diese Berichte* XXIII, 2589). Um sein Arbeitsgebiet abzugrenzen, theilt er mit, dass er nunmehr die Einwirkung der Natriumverbindungen aromatischer Basen, besonders des Anilins auf Chloracetessigester zu studiren gedenke. Durch mehrstündiges Einschliessen von Anilin und Natrium bei 200° erhält man eine feste Substanz, welche mit Benzoylchlorid Benzanilid und Dibenzanilid liefert.

Foerster.

Ueber die Herstellung von Campher aus Terpentinöl, von J. E. Marsh und R. Stockdale (*Chem. Soc.* 1890, I, 961—965). Die Herstellung ist auf zwei Wegen erreicht worden unter Anwendung des rechtsdrehenden Terpentinöls von P. australis (d. Australens). Im ersten Fall wurde das Terpenhydrochlorid, der sogenannte künstliche Campher, durch Destillation über mässig erhitzten gekörnten Natronkalk in Camphen übergeführt, letzteres in Camphenhydrochlorid, dieses durch Erhitzen mit Kaliumacetat und Eisessig in das Acetat des Borneols und das Acetat durch Verseifen mit alkoholischer Kalilauge in Borneol. Im zweiten Fall, in welchem scheinbar eine bessere Ausbeute erreicht wurde, wurde das Terpenhydrochlorid (20 g) mit Kaliumacetat (12 g) und Eisessig (10 ccm) 3 bis 4 Stunden in Röhren auf 250° erhitzt, das Product mit Wasserdampf destillirt und das vom Wasser abgetrennte Oel fractionirt. Neben dem bei 154—156° siedenden starren Camphen wurde dabei ein oberhalb 190° siedendes Oel erhalten, welches bei der Verseifung Borneol lieferte, das seinerseits von Salpetersäure zu inactiver Camphersäure oxydirt wird. Am Schluss machen die Verfasser gegen die von Wallach für Pinen, Camphen und Campher aufgestellten Constitutionsformeln mehrere Einwendungen, zu denen ihnen besonders das optische Verhalten der genannten Körper und ihrer Derivate Veranlassung geben.

Schotten.

***p*-Desylphenol,** von F. Japp und G. H. Wadsworth (*Chem. Soc.* 1890, I, 965—973). Beim Eintragen eines Gemisches von 100 g Benzoïn und 150 g Phenol in 1500 g concentrirte Schwefelsäure bildet sich unter Selbsterwärmung eine Sulfosäure des *p*-Desylphenols, welche durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im Rohr auf 150° zerlegt wird. Mit Sodalösung gekocht, mit Wasser gewaschen und aus Benzol und Petroleumäther umkrystallisirt, bildet das Desylphenol, $C_{20}H_{16}O_2$, aus Benzoïn und Phenol unter Abspaltung eine Moleküls Wasser entstanden, farblose Schuppen, Schmp. 133°, unter 45 mm Druck bei 309—314° siedend. Von Derivaten des *p*-Desylphenols

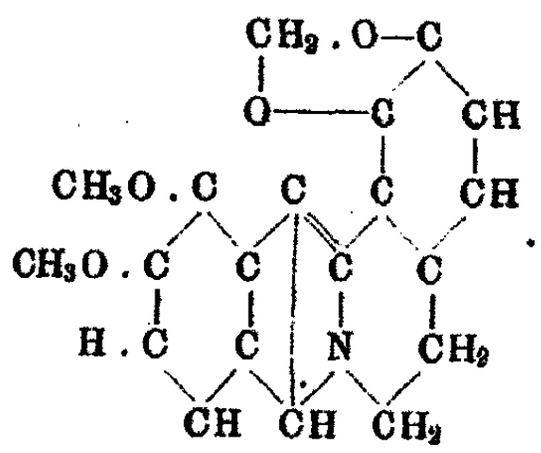
wurden dargestellt: Acetyl-*p*-Desylphenol, Schmp. 106—107°, Sdp. unter 40 mm Druck 325—330°; Diacetyldesylphenol, Schmp. 186°; *p*-Desylphenylmethyläther, Schmp. 90—92°; Hydrodesylphenol, $C_{20}H_{18}O_2$, — hergestellt durch Reduction mit Natrium und Amylalkohol — Schmp. 161°; Diacetylhydrodesylphenol, Schmp. 156°. Jodwasserstoffsäure reducirt das *p*-Desylphenol zu Dibenzyl; schmelzendes Kalihydrat zerlegt es in *p*-Benzylphenol und Benzoësäure. Verbindungen des Desylphenols mit Hydroxylamin und mit Phenylhydrazin haben sich nicht darstellen lassen. Schotten.

Ueber *p*-Xylolsulfosäuren, von G. Moody und T. G. Nicholson (*Chem. Soc.* 1890, I, 974—980). Das in *diesen Berichten* XVIII, 358, beschriebene Dibrom-*p*-xylol, dessen Krystallform hier beschrieben wird, liefert beim Erwärmen mit rauchender Schwefelsäure eine Dibrom-*p*-xylolsulfosäure, welche aus Wasser, in dem sie sich ziemlich leicht löst, in farblosen, bei 151° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Das in Wasser nur spärlich lösliche Baryumsalz krystallisirt in platten Nadeln wasserfrei, das ebenfalls wenig lösliche Natriumsalz mit 1 Mol. aq. Das Chlorid schmilzt bei 78—79°, das Amid bei 198°. Von Natriumamalgam wird die Dibrom-*p*-xylolsulfosäure in wässriger Lösung in *p*-Xylolsulfosäure übergeführt, während das Amid in alkoholisch-ätherischer Lösung in Tetramethyldiphenyl umgesetzt zu werden scheint. Schotten.

Ueber die Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid auf fette Säuren, von St. Kipping (*Chem. Soc.* 1890, I, 980—988). Wie der Verfasser bereits, *diese Berichte* XXIII, Ref. 502, gezeigt hat, vereinigen sich unter der Einwirkung des Phosphorsäureanhydrids bei erhöhter Temperatur zwei Moleküle Säure unter Austritt von Kohlensäure und Wasser und unter Bildung eines Ketons. Aus Laurinsäure wurde bei einer Temperatur von 210—230° und mit 38 pCt. Ausbeute Lauron, $(C_{11}H_{23})_2CO$, dargestellt. Dasselbe bildet, in methylalkoholischer Lösung mit einer gleichen Lösung von Hydroxylaminchlorhydrat und Alkali behandelt, das aus verdünntem Alkohol in farblosen Nadeln krystallisirende Lauronoxim, $(C_{11}H_{23})_2C:N.OH$, Schmp. 39—40°. In ätherischer Lösung wird das Lauron von concentrirter Sodalösung und Natrium zu Dilaurylcarbinol, $(C_{11}H_{23})_2.CH.OH$, Schmelzpunkt 75—76°, reducirt. Dilaurylcarbinylacetat schmilzt bei 34—35°. — Aus Palmitinsäure wurde bei 180—200° und mit einer Ausbeute von 50 pCt. das Palmiton, $(C_{15}H_{31})_2CO$, hergestellt. Palmitonoxim schmilzt bei 57—58°, Dipalmitylcarbinol, in alkoholischer Lösung mit Hilfe von Natrium hergestellt, bei 84—85°, Dipalmitylcarbinylacetat bei 47—49°. Schotten.

Ueber die Bedingungen, unter welchen Wasserstoffsuperoxyd durch Aether gebildet wird, von W. Dunstan und T. S. Dymond (*Chem. Soc.* 1890, I, 988—991). Die Fortsetzung der früher (*diese Berichte* XXIII, Ref. 558) mitgetheilten Versuche hat zu dem Resultat geführt, dass aus Wasser und Sauerstoff durch Aether unter der Einwirkung des directen Sonnenlichtes Wasserstoffsuperoxyd gebildet wird. Zur Ausführung des Versuchs wurden sowohl zugeschmolzene farblose Glasröhren, mit je 50 ccm Wasser und Aether und mit ca. 400 ccm reinem Sauerstoff beschickt, mehrere hundert Stunden dem Sonnenlicht ausgesetzt, wobei die Temperatur bis auf 56° stieg, als auch gleichzeitig ein ebenso beschicktes mit schwarzem Lack bestrichenes Rohr. In den farblosen Röhren war Wasserstoffsuperoxyd durch Chromsäure nachweisbar; die Menge wird auf 0.1 pCt. geschätzt; daneben liessen sich kleine Mengen Aldehyd und Essigsäure nachweisen. Der Inhalt des geschwärzten Rohres enthielt kein Wasserstoffsuperoxyd, setzte aber doch aus Jodkalium Jod in Freiheit. Den Process der Bildung des Wasserstoffsuperoxyds erklären die Verfasser durch die Annahme einer Verbindung von Aether und Sauerstoff, welche durch Wasser zersetzt würde; sie verwerfen die Annahme von Richardson, nach welcher der Aether bei dem Process unverändert bliebe und nur conservirend auf das aus Wasser und Sauerstoff entstandene Superoxyd wirke. Entgegen den Erfahrungen Richardson's haben die Verfasser bei Ausschluss von Aether aber unter Einhaltung der übrigen oben angegebenen Bedingungen die Bildung von Wasserstoffsuperoxyd nicht beobachten können. Schotten.

Ueber Berberin, von W. H. Perkin jun. [II. Abhandlung] (*Chem. Soc.* 1890, I, 991—1106). Aus der sehr umfangreichen Abhandlung sei nur das Folgende hervorgehoben: Das Berberin ist bezüglich seiner Constitution verwandt mit dem Papaverin, dem Hydrastin und dem Narcotin, und wie diese, als ein Derivat des Isochinolins aufzufassen; die Constitution dürfte in folgender Formel ihren Ausdruck finden:



Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat (vergl. auch *diese Berichte* XXII, Ref. 194) liefert das Berberin, $C_{20}H_{17}NO_4$, eine Reihe

von Oxydationsproducten, welche noch sämmtliche zwanzig Kohlenstoffatome der Muttersubstanz enthalten; es sind dieses:

Oxyberberin, Schmp. 198—200° . .	$C_{20}H_{17}NO_5$
Dioxyberberin	$C_{20}H_{17}NO_6$
Berberal, Schmp. 149°	$C_{20}H_{17}NO_7$
Anhydroberberilsäure, Schmp. 237° .	$C_{20}H_{17}NO_8$
Berberilsäure, Schmp. 177—182° . .	$C_{20}H_{17}NO_9$

Die zweibasische Berberilsäure,

$$(C_2H_3O)_2 . C_6H_2 < \begin{matrix} COOH \\ CO . NH . CH_2 . CH_2 \end{matrix} > \begin{matrix} COOH \\ C_6H_2 . O_2 . CH_2, \end{matrix}$$

welche durch Erhitzen in die Anhydroberberilsäure übergeht, zerfällt beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure unter Aufnahme von einem Molekül Wasser in Hemipinsäure und Amidoäthylpiperonylcarbonsäure, $C_{10}H_{11}NO_4$, Schmp. 180—182°, eine basische Substanz, welche sich mit Säuren und Salzen zu gut krystallisirten Verbindungen vereinigt. Ihr hemipinsaures Salz geht bei allmählichem Erhitzen bis auf 200° in Anhydroberberilsäure über. Das Berberal, $C_{20}H_{17}NO_7$, zerfällt beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure unter Aufnahme von Wasser in das bei 182° schmelzende Amidoäthylpiperonylcarbonsäureanhydrid, $C_{10}H_9NO_3$, und Pseudopiansäure, $C_{10}H_{10}O_5$, Schmp. 121—122°, welche ihrerseits durch heisse, concentrirte Kalilauge in Veratrinsäure und Ameisensäure zerlegt wird.

Schotten.

Zur Kenntniss der Naphtoësäuren; Derivate der β-Naphtoësäure, von A. G. Ekstrand (*Journ. f. pr. Chem.* 42, 273—305). Die in der für die α-Naphtoësäure angegebenen Weise (*diese Berichte* XXI, Ref. 835) ausgeführte Nitrirung ergab, dass die Carboxylgruppe in der β-Säure fester gebunden ist, als in der α-Säure, eine Erfahrung, welche durch andere Thatsachen bestätigt wird. Bei der Nitrirung der β-Naphtoësäure entstehen neben geringen Mengen nicht näher untersuchter Nitrosäuren zwei Mononitro-β-naphtoësäuren, welche durch die verschiedene Löslichkeit ihrer Natriumsalze von einander zu trennen und durch Umkrystallisiren ihrer Aethylester aus Alkohol zu reinigen sind. Die bei 293° schmelzende Säure bildet ein schwer lösliches Natriumsalz, einen bei 111° schmelzenden Aethylester und eine bei 232° schmelzende Amidosäure. Warme rauchende Salpetersäure verwandelt die bei 293° schmelzende Mononitrosäure in Dinitro-β-Naphtoësäure, Schmp. 248°, welche von Schwefelammonium zu Diimido-β-naphtoësäure, von Ammoniak und Ferrosulfat zu Diamido-β-naphtoësäure, Schmp. 202°, reducirt wird. — Die zweite Mononitro-β-naphtoësäure, Schmp. 288°, bildet ein leicht lösliches Natriumsalz, einen bei 121° schmelzenden Aethylester und eine bei 219° schmelzende Amido-β-naphtoësäure. Aus der

Bildung von Trimellithsäure bei der Oxydation geht hervor, dass Nitro- und Carboxylgruppe in verschiedenen Kernen stehen. Warme rauchende Salpetersäure verwandelt die bei 288° schmelzende Mononitrosäure in eine bei 226° schmelzende Dinitro-β-naphtoësäure, welche von Schwefelammonium zu Nitroamido-β-naphtoësäure, Schmp. 235°, von Ammoniak und Ferrosulfat zu Diamido-β-naphtoësäure reducirt wird. Schotten.

Ueber einige Derivate der Melidoessigsäure, von R. Krüger (*Journ. f. pr. Chem.* 42, 473—494). Die Melidoessigsäure, welche als Essigsäure, in deren Methyl ein Atom Wasserstoff durch Melamid, $C_3N_6H_5$, vertreten ist, betrachtet werden kann, wird bei der Einwirkung von Natriumcyamid auf Monochloressigester erhalten (vergl. *Journ. f. pr. Chem.* 11, 332). Beim Kochen mit Barytwasser geht die Melidoessigsäure unter Ersatz der zwei Amidogruppen des Melamids durch Hydroxylgruppen in die Ammelidoessigsäure, $C_5H_6N_4O_4$, über. Unlöslich in Alkohol, krystallisirt diese Säure aus heissem Wasser in rhombischen oder monoklinen Täfelchen. Mit Metalloxyden vereinigt sie sich zu gut krystallisirten neutralen und basischen Salzen. Mit Salzsäure im Rohr auf 180° erhitzt, geht sie unter Ersatz der Imidgruppe durch Sauerstoff in die Cyanuroessigsäure, $CH_2[(CN)_3(OH)_2O]COOH$, über, in welcher sich alle drei Hydroxylwasserstoffatome durch Metalle, Säure-, und Alkylradicale ersetzen lassen. Die Säure selbst krystallisirt aus Wasser, in welchem sie sich leicht löst, mit 1 Mol. aq. in Prismen und in Nadeln. Synthetisch wurde die Cyanuroessigsäure durch mehrstündiges Erhitzen einer wässrigen Lösung von 4 Th. Cyanursäure, 3 Th. Monochloressigsäure und 5.1 Th. Natronhydrat dargestellt. Schotten.

Zur Kenntniss der gemischten fettaromatischen Ketone und ihrer Oxydation durch Kaliumpermanganat, von A. Claus (*Journ. f. prakt. Chem.* 42, 508—516). Den in *diesen Berichten* XIX, 232—234, gemachten Angaben ist hinzuzufügen, dass die Identität der aus *p*-Cymylmethylketon und der aus *p*-Xylylmethylketon entstehenden Methylisophtalsäure jetzt erwiesen ist. Der corr. Schmelzpunkt der Säure liegt bei 332°. Kalium- und Baryumsalz, in Wasser und Alkohol leicht löslich, krystallisiren beide mit 2 Mol. aq; das Silbersalz mit 1 Mol. aq. Die Methylisophtalsäure geht bei weiterer Oxydation mit Kaliumpermanganat in Trimellithsäure, $C_6H_3(COOH)_3$ (1 : 2 : 4), über. Die durch Oxydation mit kalter Permanganatlösung aus dem *p*-Cymylmethylketon erhaltene, a. a. O. bereits erwähnte, *p*-Cymylglyoxylsäure geht bei der Reduction mit Natriumamalgam in *p*-Cymylglycolsäure, Schmp. 124°, über, bei der Reduction mit Jodwasserstoff bezw. Jodphosphor in *p*-Cymylessigsäure. Von diesen drei Säuren wird eine Anzahl von Salzen beschrieben. Schotten.

Zur Kenntniss der Methylketone des Naphtalins, von A. Claus und H. Terasteegen (*Journ. f. prakt. Chem.* 42, 517—519). Eine vorläufige Mittheilung über die bei der Acetylirung des Naphtalins (*diese Berichte* XIX, 3180) entstehenden Naphtylmethylketone, ihre Derivate und Oxydationsproducte. Schotten.

Synthese des Indigos mittelst Phenylglycins, von K. Heumann (*Journ. f. prakt. Chem.* 42, 520). Verfasser macht Lederer den Vorwurf, bei der Herstellung von Indigo durch Verschmelzen von Phenylamidoessigsäure mit Aetznatron (*diese Berichte* XXIII, Ref. 695) die Bildung eines Leukokörpers übersehen zu haben, welcher erst nach seiner Abscheidung durch Oxydation an der Luft in Indigoblau übergehe. Schotten.

Ueber Gallusgerbsäure und Gallussäuren, von J. Napier Spence (*Soc. Chem. Ind.* 9, 1114—1115). Zur Fällung von Gallusgerbsäure in Gegenwart von Gallussäure empfiehlt Verfasser die Anwendung von Ammoniumkupfersulfat; aus dem Filtrate lässt sich die Gallussäure niederschlagen. In gleicher Weise wirkt Nickelammoniumsulfat. — Sehr empfindlich ist die mit Cyankalium hervorgerufene Farbenreaction. Dasselbe giebt mit Gallusgerbsäure keine, mit Gallussäure eine carmoisinrothe Färbung, in einer Mischung beider Säuren aber ruft es eine gelbe Färbung hervor. Wendet man eine Cyankaliumlösung von bekanntem Gehalte an, und vergleicht man die in der Probe hervorgerufene Färbung mit derjenigen, welche in Mischungen der Lösungen von Gallussäure und Gallusgerbsäure bekannten Gehaltes hervorgebracht werden, so erhält man nach Angabe des Verfassers ziemlich verlässliche Ergebnisse. Schortel.

Physiologische Chemie.

Messung der respiratorischen Verbrennungen beim Hund, von Charles Richet (*Arch. de physiol. norm. et pathol.* 22, 17—30). Verfasser arbeitete nach einer von ihm und Hanriot beschriebenen volumetrischen Methode. Nur die über drei Viertelstunden dauernden Versuche wurden berücksichtigt; bei kürzeren Versuchen ist die Methode nicht genau genug, besonders für den Sauerstoff (vergl. *diese Berichte* XX, Ref. 177). Im Mittel aus 26 Versuchen betrug der respiratorische Quotient 0.748 (0.62 — 0.90); das Körpergewicht der Versuchsthiere war ohne Einfluss auf den Werth desselben. Die von

Verfassern zusammengestellten Mittelwerthe zeigen die Zunahme der Kohlensäureausscheidung (pro kg und Stunde berechnet) mit abnehmendem Körpergewicht und die Proportionalität zwischen Körperoberfläche[1]) und Kohlensäureausscheidung. Im Anhang vereinigt R. die von anderen Autoren für Hunde von verschiedenem Gewicht ermittelten Werthe der Kohlensäureausscheidung; dieselben zeigen unter sich grosse Differenzen, bilden jedoch eine ähnliche Curve wie die R.'schen Zahlen. Herter.

Physiologische Untersuchungen über die Cyanwasserstoffsäure, von N. Grébant (*Arch. de physiol. norm. et pathol.* 22, 133—145). G. hat nach dem Vorgang von Cl. Bernard die Erscheinungen der Blausäurevergiftung beobachtet, welche eintreten, wenn man Thieren intravenös Amygdalin und Emulsin injicirt. Ein Hund von 9.2 kg starb nach Einführung von 0.75 g Amygdalin mit einer genügenden Menge Emulsin. Lässt man das Glykosid vor der Injection durch das Emulsin zersetzen und injicirt das Gemisch, so genügt eine geringere Menge Amygdalin zur letalen Wirkung (0.136 g für einen Hund von 7.3 kg). Das eingeführte Glykosid scheint schnell eliminirt zu werden, denn wird das Emulsin erst drei Stunden nach demselben injicirt, so tritt keine Vergiftung ein. Verf. beschreibt ferner die Symptome, welche nach Injection verdünnter wässeriger Lösungen von Cyanwasserstoff eintreten. 0.01 ccm der Säure, im Laufe von 40 Minuten eingeführt, tödteten einen Hund von 10.6 kg. Verschiedene Species von Fischen zeigten verschiedene Resistenz, als dieselben in Wasser mit $^1/_{2000}$ bis $^1/_{10000}$ Cyanwasserstoff eingebracht wurden. Die dem Tode nahen Thiere erholten sich völlig, wenn sie in frisches Wasser gesetzt wurden. Herter.

Ueber die durch Indigweiss auf das Oxyhämoglobin des Blutes ausgeübte reducirende Wirkung, von E. Lambling (*Compt. rend. soc. biolog.* 40, 394—396). Nach Schützenberger's Methode der Sauerstoffbestimmung werden 4—5 pCt. Sauerstoff mehr im Blute gefunden als mittelst der Quecksilberpumpe. Schützenberger und Rissler erklärten dieses Verhalten durch die während des Auspumpens stattfindende Sauerstoffzehrung. Dagegen bleibt nach Rollet und Hoppe-Seyler die reducirende Wirkung des Hydrosulfit resp. Indigweiss nicht beim Hämoglobin stehen. Verfasser bestreitet eine weitergehende Reduction, weil eine durch einen Wasserstoffstrom ihres freien Sauerstoffs beraubte Hämoglobinlösung die reducirende Titerflüssigkeit nicht bläute, auch in der durch dieselbe reducirten Hämoglobinlösung spectroskopisch kein Hämochromogen nachweisbar war. Herter.

---

[1]) Berechnet nach Mech und Rubner $= k\sqrt[3]{P^2}$, wo k die Constante 11.2 und P das Körpergewicht bedeutet.

Ueber den Fehler, mit welchem die Extraction des Sauerstoffs des Blutes mittelst der Quecksilberpumpe behaftet ist, von E. Lambling (*Compt. rend. soc. biolog.* 41, 65—67). L. zeigt, dass die bei schneller Auspumpung des Blutes stattfindende Sauerstoffzehrung nicht durch Bildung von Methämoglobin bedingt ist, weil das ausgepumpte Blut Indigweiss nicht bläut, auch die spektroskopische Untersuchung negativ ausfällt. Die den Verlust bedingende Oxydation muss also andere organische Substanzen betreffen.

Herter.

Einfluss des Anilins und der Toluidine auf die respiratorische Capacität des Blutes und auf die Temperatur, von E. Wertheimer und E. Meyer (*Compt. rend. soc. biolog.* 41, 10—14). Anilin- und Toluidinchlorhydrat, zu 30 cg pro kg einem Hunde intravenös injicirt, bildet bereits in 2—3 Minuten Methämoglobin. Dem entsprechend setzen diese Salze die respiratorische Capacität herab, die des Anilins und *m*-Toluidins stärker als die der beiden anderen Toluidine. Eine Stunde nach der Injection wurde dieselbe um 15.8 und 13.6 pCt., resp. um 9.6 und 9.1 pCt. herabgesetzt gefunden. Die Temperatur des Körpers wird auch durch die ersteren beiden Salze stärker herabgesetzt. In diesen Versuchen war zugleich eine Säurewirkung vorhanden, da die angewandten Salze etwas freie Säure enthielten. Bei Darreichung der freien Basen vom Magen aus, wurden indessen ähnliche Wirkungen beobachtet. Verf. sind geneigt, den von Hayem geleugneten Zusammenhang zwischen Methämoglobinbildung und Temperaturherabsetzung als bestehend anzunehmen. (Ueber das Verhalten von Acetanilid und Acettoluid, vergl. Jaffé und Hilbert, *diese Berichte* XXII, Ref. 597). Herter.

Ueber die Conservirung gefärbter Thiere in Sammlungen von Fabre-Domergue (*Compt. rend. soc. biolog.* 41, 38—39). Verf. empfiehlt eine Lösung von Zuckersyrup, Glycerin und Methylalkohol zur Conservirung von gefärbten Crustaceen und Echinodermen; vor dem Gebrauch wird die Flüssigkeit neutralisirt und mit Campher versetzt. Pouchet hat mit Erfolg Chlorkohlenstoff zur Conservirung blaugefärbter Hummer angewendet. Herter.

Ueber die Fäulniss unter hohem Druck, von P. Regnard (*Compt. rend. soc. biolog.* 41, 124—126). Unter dem Druck von 650 Atm. hält sich inficirter Urin über drei Wochen klar und sauer; auch Hefe fault unter diesen Verhältnissen nicht. Milch hielt sich bei 700 Atm. Druck 12 Tage unverändert und coagulirte erst 4 Tage nach Aufhören des Ueberdrucks; so konnte der Inhalt eines Eies 18, Fleisch 40 Tage conservirt werden. Wie auch Certes bei seinen Versuchen mit 350—500 Atm. Druck (1884) beobachtete, entwickeln sich in den Substanzen eine geringe Zahl unbeweglicher Mikroben, die Fäulniss

war unter diesen Umständen aber sicher sehr verlangsamt, wenn nicht völlig verhindert. Dass im Meer in grossen Tiefen keine Fäulniss stattfände, lässt sich aus diesen Beobachtungen nicht sicher schliessen, vielleicht giebt es dort Fäulnissbakterien, deren Lebensthätigkeiten durch hohen Druck nicht gestört werden. Herter.

Die Rolle der Mikroben bei gewissen Gährungen, von A. Herzen (*Compt. rend. soc. biolog.* 41, 140—142). Verfasser will zeigen, dass die Entwickelung von Mikroben nicht immer die primäre Ursache der fermentativen Zersetzungen darstellt, sondern, dass dieselbe manchmal erst im Gefolge einer spontanen Zersetzung des Nährmediums auftritt. Wird Wein, welcher leicht säuert, mit Borsäure 0.5 pCt. versetzt, so wird die Entwickelung von Mikroben darin verhindert, inficirt man aber Borsäure 5 pCt. oder Essigsäure 5—10 pCt. mit dem in Essig verwandelten Wein, so vermehren sich die Mikroben in diesen Flüssigkeiten. Die Borsäure hat also die Entwickelung der Mikroben im Wein nicht verhindert, sondern die von denselben unabhängige Säuerung desselben; der Wein mit 0.5 pCt. Borsäure geht in Essig über, wenn man demselben einige Tropfen Essigsäure zufügt. Für die Fäulniss des Fleisches nimmt Verfasser an, dass derselben eine spontane Umsetzung vorhergeht; dieselbe lässt sich beobachten, wenn man grössere Stücke Fleisch für mehrere Stunden in Borsäurelösung legt, welche mit Natriumborat neutralisirt worden ist. Die inneren Theile nehmen allmählich einen faden, säuerlichen Geruch an, faulen aber erst bei Zutritt von Mikroorganismen [1]). Herter.

Untersuchungen über die Assimilation des Milchzuckers, von Bourquelot und Troisier (*Compt. rend. soc. biolog.* 41, 142—144). Der Milchzucker ist nicht direct assimilirbar; wie Dastre zeigte, erscheint er nach intravenösen Injectionen unverändert im Harn. Verf. prüften nun das Verhalten des per os eingeführten Milchzuckers bei einem cachektischen Diabetiker, welcher bei ausschliesslicher Milchdiät noch bis 200 g Lactose täglich erhielt. Im Urin wurde kein Milchzucker, sondern nur Glucose gefunden; die Bestimmungen durch Reduction und Polarisation stimmten sehr gut überein; auch stimmte die specifische Drehung des isolirten Zuckers ($\alpha_D = +52.4^0$).

Herter.

Graphischer Ausdruck der Fermentation, Wirkung der höheren Alkohole, von P. Regnard (*Compt. rend. soc. biolog.* 41, 171—176). R. findet, dass die Alkohole der fetten Reihe in folgenden Dosen die alkoholische Gährung der Glucose aufhalten: Methyl-Alkohol 20 pCt., Aethyl- 15 pCt., Propyl- 10 pCt., Butyl- 2.5 pCt.,

---

[1]) Duclaux (ibid., p. 163) macht einige kritische Bemerkungen in obiger Mittheilung.

Amyl- 1 pCt., Caproyl- 0.2 pCt., Capryl-Alkohol 0.1 pCt. Das Rabuteau'sche Gesetz (Zunahme der Giftigkeit der Alkohole mit der Anzahl der Kohlenstoffatome) gilt also auch für die Wirkung auf Hefe. Herter.

Giftigkeit von Cyanäthyl, von L. Lapicque (*Compt. rend. soc. biolog.* 41, 251). Das Cyanäthyl tödtet Kaninchen und Hunde in Dosen von ca. 5 cg pro kg. Die Wirkung tritt langsam ein, darum wurde sie von einigen Autoren übersehen. Herter.

Beitrag zum Studium der Beziehungen zwischen der Glykogenbildung und der Gallensecretion, von Dastre und Arthus (*Compt. rend. soc. biolog.* 41, 251—252). Verff. führten bei Thieren einen partiellen Stauungsicterus herbei, indem sie einen oder mehrere Gallengänge unterbanden. Als nach 1—2 Wochen das Thier getödtet wurde, fand sich in dem icterischen Theil der Leber sowohl weniger Glykogen als auch eine geringere Summe von Glykogen plus Zucker. Herter.

Beitrag zum Studium der Vergiftung mit Kohlenoxyd, von G. Linossier (*Mém. soc. de biolog.* 41, 1—8). Verfasser suchte die Frage zu entscheiden, ob dem Kohlenoxyd ausser der asphyxirend wirkenden Bindung von Hämoglobin auch eine specifische toxische Wirkung auf das Nervensystem zukommt. Frösche starben in Kohlenoxyd schneller als in Wasserstoff, ebenso Schnecken (in Widerspruch mit den Angaben Cl. Bernard's). Die Keimung der Kresse wurde durch Kohlenoxyd 50 pCt. zwar verzögert, sie ging aber noch vor sich in Gemischen mit 79 pCt. des Gases. Versuche, die in Gemeinschaft mit Debierre an Hunden angestellt wurden, zeigten die Unschädlichkeit der intravenösen Injection einer mit Kohlenoxyd gesättigten Lösung von Hundeblut. Herter.

Die Aufnahme atmosphärischen Stickstoffes durch die Pflanzen, von W. O. Atwater und C. D. Woods (*Americ. chem. Journ.* 12, 526—547 und 13, 42—63). Atwaters frühere Versuche über die Aneignung des atmosphärischen Stickstoffs durch die Pflanzen (*diese Berichte* XVIII, Ref. 286) wurden in Folge der Untersuchung von Hellriegel und Wilfarth (*Zeitschr. d. Ver. f. d. Rübenzucker-Industrie* 1888) wieder aufgenommen. Die Aufnahme von Stickstoff durch Erbsen und Alfalfa erfuhr neue Bestätigung. Bei keinem unter 89 Versuchen wurde ein namhafter Stickstoffgewinn beobachtet, ohne dass auch Wurzelknoten vorhanden waren, und jedesmal, wenn solche Anschwellungen auftraten, war auch mehr oder weniger Stickstoff aus der Atmosphäre aufgenommen. Je zahlreicher diese Anschwellungen waren, desto kräftiger war in der Regel die Pflanze und desto reichlichere Mengen Stickstoff hatte sie aus der Atmosphäre sich angeeig-

net. Um die Bildung der Knoten hervorzurufen, ist die Anwendung von Bodenaufguss nicht unbedingt nöthig. Die Cerealien zeigten nicht die Fähigkeit, Stickstoff aus der Atmosphäre aufzunehmen, und hatten auch keine Anschwellungen an den Wurzeln. In einer Anzahl von Versuchen war ein Stickstoffverlust eingetreten; in allen solchen Fällen waren keine Wurzelanschwellungen vorhanden. Der Verlust war besonders stark bei Weizen und Korn und am stärksten dann, wann reichliche Stickstoffmengen in der Form von Nitraten dargeboten waren. Eine Zersetzung der Nitrate durch Mikroorganismen ist zu vermuthen.

Schertel.

Analytische Chemie.

Volumetrische Bestimmung des Tellurs, eine maassanalytische Studie; I. Theil, von Bohuslav Brauner (*Monatsh. f. Chem.* **11**, 526—537). Die vorgeschlagene volumetrische Tellurbestimmung geht in der Weise vor sich, dass man aus salzsauren Lösungen von Tellurdioxyd durch Erwärmen mit überschüssiger, titrirter Zinnchlorürlösung nach der Gleichung:

$$TeO_2 + 2\,SnCl_2 + 4\,HCl = Te + 2\,SnCl_4 + 2\,H_2O$$

das Tellur völlig ausfällt; nachdem alsdann die Flüssigkeit auf ein bestimmtes Volumen verdünnt ist, wird in einem aliquoten Theil der klaren, über dem Tellur stehenden Lösung der Rest des Zinnchlorürs durch Titration mit Jodlösung zurückgemessen. Die Differenz zwischen angewandtem und zurückgemessenem Zinnchlorür dient nach Maassgabe obiger Gleichung zur Berechnung des Tellurs. — Eine zweite Methode, welche darin besteht, dass man Tellurdioxyd nach der Gleichung

$$3\,TeO_2 + K_2Cr_2O_7 + 8\,HCl = 3\,TeO_3 + 2\,KCl + Cr_2Cl_6 + 4\,H_2O$$

zu Telluräure oxydirt und den Rest des Bichromates mit Eisenoxydulsalz zurückmisst, ist nicht praktisch verwendbar, weil die genannte Reaction zum vollständigen Verlauf eine oder mehrere Stunden erfordert.

Gabriel.

Eine volumetrische Methode zur Glycerinbestimmung im Wein, von V. Oliveri und M. Spica (*Gazz. chim.* XX, 773—779). Da sich Glycerin, wie die Verfasser finden, bei 200° im Vacuum vollständig überdestilliren lässt und es sich bei 100° in saurer Lösung sehr angenähert nach der Gleichung $4\,C_3H_8O_3 + 16\,O = 6\,CO_2 + 3\,C_2H_4O_2 + 10\,H_2O$ oxydiren lässt (die Formel verlangt für 1 g

Glycerin 86.95 ccm Normal-Permanganat, während der Versuch 90.20 ccm ergab), so schlagen die Verfasser folgendes Verfahren zur Bestimmung von Glycerin im Wein vor: 10—15 ccm des zu untersuchenden Weines werden bis zur vollständigen Austreibung des Alkohols auf dem Wasserbade unter öfterem Zusatz von Wasser abgedampft, alsdann mit Bleiessig gefällt und, nachdem das Blei mit Hilfe von Soda abgeschieden ist, wieder auf 15—20 ccm abgedampft. Diese Flüssigkeit wird unter Anwendung der Wasserstrahlluftpumpe aus einer tubulirten Retorte bei 200° in vacuo destillirt, wobei man sich zweckmässig eines geeignet construirten Luftbades bedient. Nach beendigter Destillation lässt man unter den nöthigen Vorsichtsmassregeln durch den Retortentubus noch 5 ccm Wasser einfliefsen und treibt durch Abdestilliren derselben in vacuo die letzten, noch an den Wänden haftenden Mengen Glycerin über. Darauf wird das Filtrat mit Schwefelsäure versetzt, und das vorhandene Glycerin durch Titriren mit Permanganat ermittelt. Als eine mit einer gewogenen Menge Glycerin hergestellte weinähnliche Mischung auf diese Weise analysirt wurde, erhielt man Zahlen, welche mit den bei Anwendung reinen Glycerins erhaltenen Zahlen sehr befriedigend übereinstimmten.

Foerster.

Verbesserungen an Flüssigkeits- und Hahnverschlüssen bei Vacuum-Apparaten, von W. A. Shenstone. (*Chem. Soc.* 1890, I, 958—961) sind am besten aus den der Mittheilung beigegebenen Zeichnungen ersichtlich.

Schotten.

Bemerkung über die Austreibung von Ammoniakverbindungen aus Schwefelsäure, welche bei Kjeldahl's Verfahren gebraucht wird, von E. R. Moritz (*Soc. Chem. Ind.* 9, 443—444). Verfasser suchte durch neuere Versuche die Einwände abzuwehren, welche Lange gegen das von Meldola und Moritz empfohlene Austreiben des Ammoniaks aus Schwefelsäure mittelst Kaliumnitrits erhoben hat.

Schertel.

Beiträge zur Analyse der Fette, von J. Lewkowitsch (*Soc. Chem. Ind.* 9, 842—848). Verfasser bespricht die Methoden, welche bei der Analyse gemischter Fettsubstanzen zu Gebote stehen und zeigt die Anwendung derselben bei einer Untersuchung des Oeles der Sawarri-Nuss.

Schertel.

Ueber die Bestimmung des Glycerins im Rohglycerin, von J. Lewkowitsch (*Soc. Chem. Ind.* 9, 479). Für die Richtigkeit der nach Benedikt's Acetinverfahren gewonnenen Resultate wird gegen Filsinger eingetreten. Die Polyglycerine werden nur sehr schwierig acetylirt, sodass sie das Ergebniss nicht beeinflussen.

Schertel.

Tabelle der specifischen Gewichte concentrirter Schwefelsäuren, von H. Droop Richmond (*Soc. Chem. Ind.* 9, 479—480). Die Gehalte starker Schwefelsäuren zwischen 100 pCt. SO_4H_2 und 89.97 pCt. SO_4H_2 werden nach Pickering's Bestimmungen für Intervalle der specifischen Gewichte von 0.0001 berechnet. Schertel.

Ueber Aräometer und deren Prüfung, von B. Weinstein (*Zeitschr. physikal. Chem.* VII, 61). Verfasser theilt die Grundsätze mit, nach welchen von der Normal-Aichungs-Commission in Zukunft Aräometer amtlich geprüft werden sollen. Horstmann.

Bericht über Patente

von

Ulrich Sachse.

Berlin, den 1. Januar 1891.

Apparate. W. u. W. A. Clark in Charlton u. R. u. W. Ginmann in Plumsteed, Kent, (Engl.) Centrifugalfilter. (D. P. 53075 vom 9. August 1889, Kl. 85.) Bei diesem Centrifugalfilter wird die Trennung der Flüssigkeit und des Schlammes sowie die Abführung des letzteren dadurch bewirkt, dass die Flüssigkeit in einer feststehenden Trommel vermittelst eines Schraubenflügelrades durch auswechselbare Filterwände hindurchgedrückt wird, während die Schraubenflügel den Schlamm von den Filterwänden und durch ein Abzugsrohr am Boden des Filters entfernen.

J. Schwager in Berlin. Oberflächenverdampfer. (D. P. 53043 vom 23. August 1889, Kl. 89.) Der Verdampfer besteht aus einer Anzahl in einem Verdampfraum angeordneten, von innen beheizten Heizrohren, welche von aussen mit der zu verdampfenden Flüssigkeit berieselt werden. Durch eine gemeinschaftliche Regulirvorrichtung kann der Zufluss und damit die Stärke dieser Flüssigkeitsmäntel geregelt werden.

A. Pfungst in Frankfurt a. M. Verschluss für geschweisste Einschmelzröhren zum Laboratoriumsgebrauch. (D. P. 53228 vom 17. Januar 1890, K. 12.) Das offene

Ende des geschweissten Rohres ist nach innen hin abgeschrägt und trägt am äusseren Umfang ein Schraubengewinde, in welches das Gewinde einer Mutter aus Eisen sehr genau passt. Der Verschluss des Rohres findet durch einen Metallkonus statt, der genau die abgeschrägte Oeffnung des Rohres schliesst. Durch Anziehen der Schraubenmutter wird das Rohr durch Einpressen des Konus hermetisch geschlossen. Der Konus ist an denjenigen Stellen, welche mit den zu erhitzenden Stoffen in Berührung kommen können, mit Platinblech überzogen, oder, wie das Innere des Rohres, emaillirt. Letzteres ist namentlich dann der Fall, wenn Körper erhitzt werden sollen, die für sich oder in ihren Reactionsproducten Platin angreifen. Ferner besitzt der Konus bezw. dessen Verlängerung oben eine cylinderförmige Ausbohrung mit Schraubengewinde, in welches genau eine Schraubenspindel passt. Durch Konus und Schraubenspindel geht von unten bis etwa zur halben Höhe der Schraubenspindel ein feiner Kanal. Wo letzterer in der Schraubenspindel endet, zweigt sich in rechtem Winkel ein zweiter feiner Kanal ab, der durch Schraubenspindel und Konus gehend, ins Freie führt. Dieser ins Freie führende Kanal endet schliesslich in ein Schraubengewinde, an welches die Verbindungsrohre angeschlossen werden. Nur in bestimmter Stellung der Schraubenspindel stossen der in ihr und im Konus liegende Theil dieses seitlichen Kanals auf einander, so dass die Röhre mit der Luft in Verbindung steht. Ist aber die Schraubenspindel fest angezogen, so ist die Verbindung des Rohres mit der Luft abgeschnitten und bedarf es erst einer gewissen Drehung der Schraube, um diese Verbindung wieder herzustellen.

Metalle. L. Pszczolka in Graz. Verfahren zur Desoxydation basisch erzeugten Flusseisens. (D. P. 52848 vom 7. Febr. 1890, Kl. 18.) Das wie gewöhnlich ausgefrischte Metall wird im flüssigem Zustande unter möglichstem Zurückhalten der basischen Schlacke in eine entsprechend vorgewärmte, auch eventuell von aussen heizbar gemachte Pfanne oder einem aus feuerfestem Material hergestellten Kasten etc. eingegossen. Während, vor oder nach dem Einfliessen werden zwecks Verschlackung der vorhandenen Eisenoxydoxydulverbindungen stark kieselhaltige Substanzen, wie z. B. Schlacken, Glas, Quarz, Feldspath oder andere kieselsäurehaltige Mineralien oder künstliche Mischungen, aus Kieselsäure mit Alkalien, Erdalkalien oder dergleichen bestehend, in geschmolzenem oder festem Zustande, warm oder kalt, in Pulverform oder in beliebiger Stückengrösse zugesetzt. Diese Substanzen lässt man solange auf das Metallbad einwirken, bis zwei nach einander genommene Schlackenproben keine weitere Aufnahme von Eisenoxydoxydulverbindungen durch dunklere Farbentöne erkennen lassen.

Actiengesellschaft für Glasindustrie vorm. Friedrich Siemens in Dresden. Ununterbrochen arbeitender Glühofen mit rollenden Glühgefässen. (D. P. 52862 vom 12. November 1889, Kl. 40.) Die Fortbewegung der cylinderförmigen Glühgefässe erfolgt auf der geneigten Ofensohle durch selbstthätiges, durch die Schwerkraft bewirktes Abrollen. Mechanische Transportmittel, wie Wagen, Hebelwerke, Transportketten usw. sind nicht vorhanden.

Th. R. Jordan von der Firma J. B. Jordan and son in London, England. Vorrichtung zur Extraction von Edelmetallen aus ihren Erzen. (D. P. 52907 vom 15. October 1889, Kl. 40.) In einem cylindrischen Gefässe sind an der Innenwand und central zur Gefässwandfläche Schalen aus emaillirten Kupferblech angeordnet. An einer mittleren Welle ist eine zweite Reihe ähnlicher schüsselförmiger Kupferplatten übereinander befestigt, welche sich mit der genannten Welle drehen. Diese Schüsseln sind so gestaltet, dass die Oberfläche jeder Schüssel in der Nähe der Welle horizontal und gegen den Rand zu nach aufwärts geneigt ist oder allmählig steiler wird. Diese Schüsseln besitzen einen geringeren Radius als das Gehäuse und sind so an der Welle befestigt, dass sie mit den am Gehäuse befestigten Schalen abwechseln. Mittelst eines im Deckel des Gehäuses angebrachten Fülltrichters wird der gold- und silberhaltige Sand zugeführt. Den untern Theil des Gehäuses bildet ein schalenfreier kegelförmiger Absetzraum, in dessen Boden der nach aufwärts gerichtete Wasserstrom unter Druck eingeführt wird. Die Welle ist noch mit einer Reihe von Armen versehen, welche ein beständiges Umrühren des Wassers und Sandes im Absetzraum bewirken.

J. Th. Penny und W. H. Richardson in Adelaide (Süd-Australien). Maschine zur Zerkleinerung und Amalgamirung von Gold-, Silber- und anderen Erzen. (D. P. 52911 vom 19. December 1889, Kl. 40.) Die gepochten Erze werden zunächst mittelst mehrfach übereinander angeordneter Reibevorrichtungen in einen feinen Brei verwandelt und sodann in das darunter befindliche Amalgamirgefäss einlaufen gelassen, wo sie mittelst Harken mit dem Quecksilber innig durchmischt werden, bis die Amalgamation vollendet ist. Während dessen wird dem Quecksilberbehälter beständig ein elektrischer Strom zugeführt, um das Krank- oder Mehligwerden des Quecksilbers zu verhindern. Die Maschine zeigt noch einige Vorrichtungen behufs Beförderung der Amalgamation der schwimmenden Goldplättchen.

Metallsalze. O. Fröhlich in Dessau. Verfahren zur Fabrikation von Doppelsalzen des Antimonfluorürs. (D. P. 53618 vom 11. Januar 1890, Kl. 12.) Das neue Verfahren bezweckt die Gewinnung von Antimonfluorürdoppelsalzen direct aus den Hauptrohmaterialien — Antimonerz (Sb_2S_3) und Flussspath — mit Hülfe von Oxydationsmitteln, wie folgt:

Ein inniges Gemenge von Antimonerz, Flussspath und Alkali- oder Ammoniumnitrat, ein jedes fein gemahlen, wird in warme, mit Wasser auf ca. 50° B. verdünnte Schwefelsäure möglichst rasch unter Umrühren eingetragen. Die resultirende dicke, theilweise ölige Masse wird sodann mit Wasser ausgekocht, wodurch Antimonfluorür und Natriumbisulfat bezw. Natriumfluorid von dem unlöslichen Rückstand, der hauptsächlich aus Calciumsulfat und Schwefel besteht, getrennt werden. Durch Neutralisation der Lösung von Antimonfluorür und Natriumbisulfat mit Alkalien oder Ammoniak und Eindampfen bezw. blosses Eindampfen der Lösung von Antimonfluorür und Natriumfluorid werden daraus die bekannten farblosen und krystallisirenden Doppelsalze des Fluorantimons gewonnen. — Der Process verläuft nach folgenden Gleichungen:

I. a) $Sb_2S_3 + 3CaFl_2 + 2RNO_3 + 5H_2SO_4$
$= 2(SbFl_3HRSO_4) + 3CaSO_4 + 3S + N_2O_2 + 4H_2O$,

b) $2(SbFl_3HRSO_4) + 2ROH = 2(SbFl_3R_2SO_4) + 2H_2O$.

II. $Sb_2S_3 + 4CaFl_2 + 2RNO_3 + 4H_2SO_4$
$= 2(SbFl_3RFl) + 4CaSO_4 + N_2O_2 + 3S + 4H_2O$.

Gleichung II ergiebt, dass bei sonst gleichen Bedingungen unter Anwendung von mehr Flussspath und weniger Schwefelsäure (4 Moleküle $CaFl_2$ auf nur 4 Moleküle SO_4H_2) die Doppelfluoride des Antimons mit Alkalien oder Ammoniak gebildet werden.

Halogene. G. Nahnsen in Hannover. Verfahren zur Gewinnung von Chlor und Brom mittelst Elektricität. (D. P. 53395 vom 2. October 1889, Kl. 12.) Die bei elektrolytischen Vorgängen erzeugten Halogene reagiren ziemlich leicht unter Bildung von Salzsäure und Chlorsauerstoffverbindungen bezw. von Bromwasserstoffsäure und Bromsauerstoffverbindungen auf Wasser, wodurch ein stetiger und beträchtlicher Verlust an Chlor und Brom bezw. Elektricität stattfindet. Diese Verluste, die je nach Umständen 10 pCt. und mehr ausmachen können, sollen durch das neue Verfahren vermieden werden. Dasselbe besteht darin, dass man die Einwirkung des elektrischen Stromes bei niedriger Temperatur erfolgen lässt. Hierdurch erreicht man, dass jede zersetzende Einwirkung der Halogene, besonders des Chlors, auf Wasser aufhört. Die Temperaturen, bei denen dies der Fall ist, sind nicht constant, sondern variabel für

verschiedene Lösungen und schon für verschiedene Concentrationen derselben Lösung. Eine Temperatur von + 4° C. entspricht bei Schwankungen von + 7° bis zu + 1° durchschnittlich dieser mindest einzuhaltenden Temperatur; im Grossbetrieb ist es jedoch zweckmässig, die Lösungen auf Temperaturen von 0° und darunter zu halten: man macht sich so von der im Elektrolyten bei Stromdurchgang stets erzeugten Wärme unabhängig und hat überdies den Vortheil, dass das Chlor in Lösungen von niedrigerer Temperatur in geringerer Menge löslich ist, als in solchen von höherer. (?) —

Alkalien. J. W. Dupré in Stassfurt. Verfahren zur Darstellung von Kaliummagnesiumsulfat und Chlorkalium durch combinirte Verarbeitung von Kainit, Sylvinit u. s. w. (D.P. 53 237 vom 7. September 1889, Kl. 75.) Durch diese combinirte Verarbeitung von Kainit und Sylvinit (Sylvinit besteht in der Hauptsache aus ca. 70—75 pCt. NaCl und 30—35 pCt. KCl) wird durch Aenderung der Löslichkeitsverhältnisse des Kaliummagnesiumsulfats in Kainitlaugen bei Gegenwart von Chlorkalium eine erhebliche Steigerung der directen — ohne Verdampfung erzielten — Ausbeute an Kaliummagnesiumsulfat aus dem Kainit ermöglicht, während gleichzeitig die rationelle Gewinnung des im Sylvinit enthaltenen Chlorkaliums durch den Chlormagnesiumgehalt des Kainits in bekannter Weise gesichert wird. — Die Ausführung dieses combinirten Verfahrens ist wie folgt: Die von Kainitverarbeitung irgend welcher Art herrührende Mutterlauge oder auch direct eine heiss bereitete Kainitlösung wird in zwei Theile getheilt, ein Theil davon — am vortheilhaftesten $^1/_3$ bis $^1/_2$ — wird in der Siedhitze mit Sylvinit behandelt, und zwar am besten mit so viel Sylvinit — oder sylvinitähnlich zusammengesetzten Salzen —, dass auf 1 Mol. des zur Herstellung des gesammten Laugenquantums angewendeten Kainits 1 Mol. Chlorkalium kommt, entsprechend der Gleichung:

$$K_2SO_4, MgSO_4, MgCl_2, 6H_2O + KCl$$
$$= K_2SO_4, MgSO_4, 6H_2O + KCl, MgCl_2$$

(d. i. auf 100 Theile Rohkainit ca. 30—40 Theile Sylvinit). Die so erhaltene heisse Lösung, vom ungelöst gebliebenen Steinsalz des Sylvinits getrennt, wird nun mit dem Gesammtrest der ursprünglich angewendeten Kainitlösung bezw. Mutterlauge vermischt; bei dem Erkalten scheidet sich Kaliummagnesiumsulfat beinahe frei von Chlornatrium aus (ein eventueller Sulfaltgehalt des Sylvinits vermehrt noch die Ausbeute an Kaliummagnesiumsulfat). Bei der Verwendung einer heissen Kainitlösung, einer Lösung, welche also noch sämmtliches Kaliummagnesiumsulfat des angewendeten Kainits enthält, erhält man bei dem Erkalten der Lösung natürlich sofort die durch die Behandlung mit Sylvinit bedingte höhere Ausbeute an Kaliummagnesium-

sulfat. Durch Verdampfen der erkalteten, vom ausgeschiedenen Kaliummagnesiumsulfat getrennten Laugen (Laugen, welche, abgesehen von einem etwas höheren Sulfatgehalt, in ihrer Zusammensetzung ungefähr einer Robcarnallitlösung entsprechen) gewinnt man dann das Chlorkalium des Sylvinits schliesslich in der Form von Carnallit. — Um allen Verlusten an Kaliumsalzen möglichst vorzubeugen, ist es angezeigt, das bei der ersten Verdampfung ausgeschiedene Salz, sogen. Bühnensalz, welches zwar in der Hauptsache aus Chlornatrium besteht, aber auch noch mehr oder weniger Kaliumsalze enthält, bei der Behandlung der Laugenantheile mit Sylvinit einfach zuzusetzen; das Chlornatrium dieses Bühnensalzes kommt dann mit dem ungelöst gebliebenen Steinsalze des Sylvinits zur Ausscheidung, während sein Gehalt an Kaliumsalzen in Lösung geht und so wieder in den Kreislauf des Betriebes zurückgeführt wird.

Würde man das gesammte Laugenquantum der Behandlung mit Sylvinit unterziehen, anstatt, wie angegeben, nur $^1/_3$ bis $^1/_2$, so würde beinahe das ganze Steinsalz des angewendeten Sylvinits mit in Lösung gehen und das durch Erkalten der Lösung erhaltene Kaliummagniumsulfat einen Chlorgehalt von 15—20 pCt. und mehr zeigen. Nicht allein die durch das grössere Laugenquantum schon bedingte vermehrte Aufnahme von Chlornatrium, sondern auch die durch den geringeren Chlorkaliumgehalt dieser Lauge bedingte höhere Löslichkeit des Chlornatriums tritt hierbei in Wirkung.

Magnesia. Salzbergwerk Neu-Stassfurt. Verfahren zur Darstellung von Magnesiahydrat aus gebrannter Magnesia. (D. P. 53574 vom 9. März 1890, Kl. 75.) Um die Hydratisirung der gebrannten Magnesia zu erleichtern, wird dieselbe in geschlossenen Gefässen mittels Wasser oder Wasserdampfes bei Temperaturen über 105°, am vortheilhaftesten bei ca. 150° C. bewirkt.

Alaun. E. Augé in Montpellier (Frankreich). Verfahren zur Darstellung von Natronalaun. (D. P. 53570 vom 26. October 1889, Kl. 75.) Einer Lösung von gewöhnlicher schwefelsaurer Thonerde wird eine entsprechende (d. i. 155 Gewichtstheile von wasserfreiem schwefelsaurem Natron auf 720 Gewichtstheile schwefelsaurer Thonerde mit 18 Aequivalenten Wasser) Menge schwefelsaures Natron (vorzugsweise wasserfrei und in festem Zustande, in Folge dessen man weniger Wasser zu verdampfen hat) hinzugefügt, und die Lösung in einem Apparat mit Dampfschlange bei einer unter dem Siedepunkt liegenden Temperatur bis zu einer Dichte von ca. 1.38 bis 1.45 (40 bis 45° B.), vorzugsweise ca. 1.40 (41° B.) eingedampft. Hierauf wird die warme Lösung auf eine Blei- oder polirte Marmorplatte etc.

ausgegossen, um eine Schicht von geringer Dicke (ca. 3—5 cm) zu erhalten. Nach längerer oder kürzerer Zeit, je nach der Dicke der Schicht (ca. 3 Stunden für eine Schicht von 4—5 cm) wird die Lösung durch Abkühlen teigig. Dieser Teig wird dann auf Bleitafeln gebracht, welche nach der Länge und Quere 6—7 cm pro Meter Neigung haben und am unteren Rande mit einer Rinne versehen sind, um die Mutterlaugen, welche während der Bildung der Krystalle aus dem Teig entstehen, in ein Gefäss abzuführen. Der so hergestellte Teig wird dann ruhig stehen gelassen. Nach einer um so kürzeren Zeit als die Schicht weniger dick ist (2½ Tage für eine Schicht von 5 cm Dicke) vollzieht sich eine gänzliche Umwandlung. Aus dem Teig bilden sich Krystalle, indem davon fortwährend eine gewisse Menge Mutterlauge abläuft, welche fast alles Eisen, sowie andere Unreinigkeiten mitnimmt. Der krystallisirte Alaun wird dann in einer Centrifuge schnell abgewaschen. Die Mutterlauge wird wieder concentrirt, auf die Platten ausgegossen und wie früher behandelt, um eine neue Menge von krystallisirtem Alaun zu erhalten.

Glas. J. Oertel & Co. in Haïda, Böhmen. Verfahren zur Herstellung einer Farbzier auf Hohlglasgegenständen. (D. P. 52844 vom 28. September 1889, Kl. 32.) Das Verfahren besteht darin, dass man die zuvor innen versilberten Glasgegenstände auf der Aussenseite mit einer beliebigen Glasfarbe überstreicht, diese trocknen lässt, alsdann mittelst eines geeigneten Aushebemittels (Copaiva-Balsam, Mohnöl etc.) ein beliebiges Muster auf der Grundfarbe erzeugt, hierauf die aufgeweichte Farbe abwischt und die nun von der Farbe befreiten, dem Muster entsprechenden Stellen mit Firniss-, Lack- oder anderen Farben, Gold, Goldstreifen u. s. w. überzieht.

Metallverzierung. J. Püschner jun. in Theresienfeld, Böhmen. Verfahren zum Glasiren kleiner und grosser Metallgegenstände in Massen. (D. P. 52976 vom 10. November 1889, Kl. 48.) Um kleine und grosse Metallgegenstände in Masse zu glasiren und lackiren, schüttelt man dieselben in einem geschlossenen Gefässe mit weichen Körpern (Schwämmen), welche mit der Ueberzugsmasse getränkt sind, wobei die Metallgegenstände den Ueberzug annehmen.

Gasbereitung. The Fuel Gas and Light Improvement Company of America. Verfahren und Apparat zur Gaserzeugung aus Luft oder Sauerstoff und Dampf und Kohlenwasserstoffen. (D. P. 53066 vom 1. Januar 1890, Kl. 26.) Der Apparat besteht aus zwei übereinander angeordneten, durch einen

schmalen Kanal verbundenen Kammern. In der oberen findet die Verbrennung eines mittelst Injectors eingeführten Gemenges von Kohlenwasserstoffen, Luft und Dampf statt; die Verbrennungsgase dienen zunächst nur zur Erhitzung des in der unteren Kammer aufgestapelten, feuerfesten Materials. Ist letzteres hocherhitzt, so werden den Verbrennungsproducten in dem Verbindungskanal Carburir-Kohlenwasserstoffe zugeführt, mit welchen gemischt sie das hocherhitzte Material zur Erzeugung eines permanenten Leuchtgases durchziehen.

The Fuel Gas and Light Improvement Company of America. Apparat zur Gaserzeugung aus Luft oder Sauerstoff, Dampf- und Kohlenwasserstoffen. (D. P. 53067 vom 1. Januar 1890, Kl. 26). Der vorstehend beschriebene Apparat ist dahin abgeändert, dass an Stelle des zunächst zu überhitzenden feuerfesten Materials in der unteren Kammer ein von aussen her bethätigter Röhrenübererhitzer angebracht ist. Derselbe vergast gleichzeitig in einer ihn umgebenden Kammer die Carburir-Kohlenwasserstoffe, welche in dem Verbindungskanal den aus der oberen Verbrennungskammer kommenden Verbrennungsgasen vor ihrem Eintritt in die untere Carburirkammer zugeführt werden.

Nahrungs- und Genussmittel. Firma Dr. Graf & Comp. in Berlin. Darstellung eines haltbaren Ozonwassers. (D. P. 52452 vom 28. September 1889, Kl. 12.) Das durch Einleiten von ozonisirtem Sauerstoff in Wasser erzeugte Ozonwasser soll dadurch haltbar gemacht werden, dass dem Wasser vor oder nach der Auflösung des Ozons eine geringe Menge eines Chlorids, z. B. Natriumchlorid, Magnesiumchlorid zugesetzt wird.

A. Ahrendt auf Domin. Ober-Zibelle, Post Zibelle. Verfahren zur Entbitterung von Lupinen und Herstellung von Lupinenkuchen. (D. P. 53284 vom 14. September 1889, Kl. 53.) Die Lupinenkörner werden in Wasser geweicht und zum Keimen gebracht; in Folge des Keimprocesses soll das Lupinengift zerstört werden.

P. Petzold in Schirgiswalde, Sachsen. Verfahren zur Herstellung von Brausemischungen. (D. P. 53320 vom 28. November 1889; Zusatz zum Patent 49985[1]) vom 28. März 1889, Kl. 53.) Statt der im Hauptpatent beschriebenen Mischung aus Aluminiumsulfat und Bicarbonat sollen andere lösliche Thonerdesalze, z. B. essigsaures oder essigweinsaures Aluminium und Soda benutzt werden.

---

[1]) Diese Berichte XXIII, 3, 126.

Zucker. J. E. Searles jun. in Brooklyn, New-York, V. St. A. Verfahren und Apparat zum Auspressen und Auslaugen von Zuckerrohr, Zuckerrüben und anderen Pflanzenstoffen. (D. P. 52910 vom 27. November 1889, Kl. 89.) Das Pressgut wird von einem Presskolben einer unter Druck stehenden »Widerlagerflüssigkeit« derart zugeschoben, dass diese gezwungen wird, einen Pfropfen des Materials, welcher sich absatzweise erneuert, zu durchdringen und so zugleich mit dem erforderlichen Gegendrucke eine auslaugende Wirkung ausübt; der ausgelaugte Saft wird dabei vor der Kolbenfläche durch Oeffnungen abgeführt. Der Apparat besteht aus einem Presscylinder, einem eventuell unter hydrostatischem Drucke bestehenden Behälter für die sogenannte »Widerlagerflüssigkeit« (in der Regel Wasser), einem Fülltrichter und einem durch Kurbelschub bewegten Kolben und eventuell einem Paternosterwerk, welches das ausgelaugte Material (Zuckerrohr u. s. w.) aus der Flüssigkeit entfernt.

G. A. Hagemann in Kopenhagen. Centrifugal-Schaumdämpfer. (D. P. 52915 vom 8. Februar 1890, Kl. 89.) Ueberhalb der schäumenden Flüssigkeit, insbesondere in den Saturationsgefässen der Zuckerfabriken, in welchen während des Einleitens der Kohlensäure starkes Schäumen eintritt, ist ein schnell rotirendes Rad angebracht, welches den Schaum durch Centrifugalkraft gegen die Gefässwandung schleudert, so dass die Flüssigkeitstheilchen sich an derselben abscheiden, während die Gase und Dämpfe frei entweichen.

C. Später in Coblenz. Verfahren der Reinigung von Zuckerlösungen, Pflanzensäften, Abwässern u. dergl. mittelst Magnesiahydrats. (D. P. 52913[1]) vom 9. Januar 1890; Zusatz zum Patent 39134[1]) vom 4. October 1885, Kl. 89.) Das beim Verfahren des Hauptpatents angewendete Magnesiumcarbonat wird durch Magnesiumbicarbonat in der Weise ersetzt, dass die der Zuckerlösung u. s. w. in Form von Carbonat oder Oxyd zugesetzte Magnesia durch Einleiten von Kohlensäure zu Magnesiumbicarbonat aufgelöst wird. Das Verfahren wird auch zur Reinigung von Pflanzensäften, Glycerin und Abflusswässern vorgeschlagen.

Organische Verbindungen, verschiedene. A. Foelsing in Düsseldorf. Verfahren zur Klärung und Entfärbung von Gerbstoffextracten und Lohbrühen. (D. P. 53398 vom 25. October 1889, Kl. 12.) Die durch Extraction gewonnenen Brühen von Eichen, Kastanien, Fichtenrinde, Weide, Myrobolanen, Quebracho, Mimosa, Dividivi, Sumach oder dergleichen werden, nachdem sie auf 4° B., bei 17° C. berechnet, gebracht sind, in ein Bassin abgelassen

[1]) Diese Berichte XX, 3, 408.

und bei ca. 60° C. unter einstündigem Umrühren mit einer Lösung von Kaliumantimonoxalat oder mit einem anderen wasserlöslichen Antimonsalz behandelt, und zwar kommen auf 1000 L 4grädiger Brühe 1 kg des Kaliumantimonoxalats oder die äquivalente Menge der übrigen Salze. Hierdurch fallen die Harz-, Schleim- und Farbstoffantheile aus. Die Flüssigkeit wird dann nach stattgefundener Kühlung filtrirt und wird entweder direct zum Gerben oder Färben verwendet, oder sie wird zu einem Extract eingedickt und als solcher verwendet.

A. Martignier in Montpellier, Frankreich. Verfahren zur Darstellung von Weinstein aus Rückständen der Weinbereitung. (D. P. 53407 vom 17. December 1889, Kl. 12.) Zur Gewinnung der in den Rückständen der Weinbereitung (Geläger) enthaltenen weinsauren Verbindungen (weinsaures Kali und weinsaurer Kalk) und Ueberführung derselben in reines saures weinsaures Kali, werden die die obigen weinsauren Verbindungen enthaltenden pulverisirten Materialien mit einer gesättigten Lösung von Kalium- oder Natriumsulfat oder einem Gemenge beider (kalt, warm oder unter Druck) behandelt und der Rückstand (schwefelsaurer Kalk) und die anderen unlöslichen Materialien von der Flüssigkeit, welche neutrales, weinsaures Kali bezw. Natron und überschüssiges schwefelsaures Kali bezw. Natron enthält, getrennt. Die letztere wird mittelst Thierkohle entfärbt und das doppelweinsaure Kali durch Schwefelsäure bezw. Kaliumsulfat ausgefällt.

H. Hirzel in Leipzig-Plagwitz. Verfahren zur Abscheidung des Paraffins aus paraffinhaltigen Oelen oder Lösungen mittelst einer Kühlvorrichtung. (D. P. 52872 vom 5. Februar 1890, Kl. 23). Die benutzte Kühlvorrichtung besteht aus beweglichen, flachen Kühltaschen oder Kühlkammern, welche bei Filterpressen zwischen den Filterplatten, bei Pressen zwischen den Druckplatten angeordnet sind. Hierdurch wird die zur Krystallisation des Paraffins erforderliche niedere Temperatur auch während des Abpressens aufrecht erhalten, ohne die störenden Nebenwirkungen, welche bei den bisher üblichen Kaltfilterpressen eintreten.

Appretiren. K. Vollmer in Baden-Baden. Verfahren zur Herstellung eines Filzstoffes als Ersatz für Holz oder Leder zur Anfertigung von Reisekoffern. (D. P. 53213 vom 15. Januar 1890, Kl. 8.) Filzplatten werden mit Leim, Terpentinbalsam und Essig getränkt, mit Segeltuch oder Leinen belegt, mittelst hydraulischen Druckes gepresst und mit einer Farb- oder Firnissschicht überzogen, wodurch eine leichte, feste und elastische Masse erhalten wird.

G. Zingraf in Bockenheim bei Frankfurt a. M. Verfahren zur Herstellung von gemustertem Leder. (D. P. 53587 vom 28. Februar 1890, Kl. 8). Die Narbenseite des ungefärbten oder gefärbten Leders wird, um es zu mustern, zunächst mit Pressungen versehen und dann mit Hilfe von Bimsstein, Sand oder dergl. derart aufgerauht, dass das Schleifmittel nur auf die erhabenen Stellen wirkt.

Berlin, den 15. Januar 1891.

Farben. J. B. Hannay in Cove Castle, Loch Long, Schottland. Verfahren und Apparat zur Fabrikation von Bleisulfat. (D. P. 53093 vom 23. Mai 1889, Kl. 22.) In einem Generator wird ein Gemisch von Bleiglanz, Schwefel und Kohle unter Zuführung von Luft vergast (?) und die Gase in einer Verbrennungskammer zu schwefelsaurem Bleioxyd verbrannt; die mit dem Rauch des letzteren beladenen Gase werden in einen mit kaltem Wasser gespeisten Condensator geleitet, aus welchem das Gemisch von Wasser und Bleisulfatschlamm herausgepumpt wird; der letztere wird gewaschen, getrocknet und ist das Bleisulfat sodann zum Gebrauch fertig.

Farbstoffe. A. Feer in Lörrach (Baden). Verfahren zur Darstellung gelber bis orangerother basischer Farbstoffe. (D. P. 53614 vom 8. August 1889, Kl. 22.) Die Farbstoffe entstehen durch Einwirkung von Schwefel auf Tetramethyldiamidodiphenylmethan bei Gegenwart von Ammoniak oder primärer, aromatischer Amine, wie Anilin, Para- oder Orthotoluidin und Xylidin. Beispiele: I. 25 kg Tetramethyldiamidodiphenylmethan und 9.5 kg Schwefel werden in einem geschlossenen, mit Oelbad sowie Zu- und Ableitung versehenen Kessel zum Schmelzen erhitzt und hierauf unter einem Druck von ca. $^1/_4$ Atmosphäre trockenen Ammoniakgases in langsamem Strome durchgeleitet. Sobald die Luft aus dem Kessel verdrängt ist, steigert man die Temperatur der Schmelze auf ca. 180°. Das entweichende, mit Schwefelwasserstoff gesättigte Ammoniak wird durch Leiten über gelöschten Kalk vom Schwefelwasserstoff befreit, von Wasser absorbirt und so für den Betrieb zurückgewonnen. Sobald die Schwefelwasserstoffentwickelung aufhört, was nach etwa 8 Stunden, der Fall ist, lässt man erkalten. Die braungelbe Schmelze wird hierauf in 200 kg 40 procentige Essigsäure gelöst, durch Verdünnen mit Wasser die harzigen Nebenproducte gefällt, filtrirt und der gebildete Farbstoff durch Zusatz von Chlorzink und Kochsalz niedergeschlagen und

zur Reinigung noch einmal umgelöst. Derselbe bildet ein citronengelbes, mikrokrystallinisches, in kaltem Wasser etwas schwer, in warmem oder in Alkohol leichter lösliches Pulver und färbt tannirte Baumwolle rein gelb. Wird seine alkoholische Lösung bis zur bleibenden Trübung mit Ammoniak versetzt, so krystallisirt nach kurzer Zeit die freie Farbbase in feinen verfilzten, schwachgelben Nadeln, die bei 105 bis 108° schmelzen und sich in verdünnten Säuren wieder mit intensiv gelber Farbe lösen. II. 25 kg Tetramethyldiamidodiphenylmethan, 20 kg Anilin und 9.5 kg Schwefel werden in einem mit Oelbad versehenen Kessel auf 200° erhitzt. Sobald die stürmische Schwefelwasserstoffentwickelung vollständig aufgehört hat, lässt man erkalten, löst den Kesselinhalt in 300 kg 40 procentige Essigsäure, verdünnt mit Wasser, filtrirt und fällt den gebildeten Farbstoff durch Chlorzink und Kochsalz. Derselbe bildet ein feurig zinnoberrothes Pulver, löst sich auch in warmem Wasser etwas schwer, leichter nach Zusatz von etwas Essigsäure mit orangerother Farbe und färbt tannirte Baumwolle ebenso. Aus seiner wässerigen Lösung fällt Ammoniak die Farbbase in gelblichen Flocken. Aus Alkohol krystallisirt dieselbe in concentrisch gruppirten gelben Prismen, die bei 167° schmelzen und mit verdünnten Säuren wieder tief gelbrothe Lösungen liefern. Ersetzt man im Beispiel II. das Anilin durch Para- oder Orthotoluidin sowie Xylidin, so erhält man, was Aussehen und Löslichkeitsverhältnisse anbetrifft, fast identische, nur etwas gelber als II. färbende Producte. Die freien Farbbasen der beiden Toluidinderivate schmelzen fast gleich hoch bei 163—165°, während die aus dem Xylidinderivate keinen scharfen Schmelzpunkt zeigt.

The Clayton Aniline Co., Limited in Clayton (Manchester). Verfahren zur Trennung zweier isomerer Sulfosäuren des Phenyl-β-naphtylamins. (D. P. 53649 vom 12. November 1889, Kl. 22.) In der Patentschrift 38424 [1]) ist die Darstellung einer Phenyl-β-naphtylaminmonosulfosäure beschrieben. Eine zweite Methode ist im Patent 45940 [2]) angegeben. Letzteren Angaben zufolge soll sich beim Erhitzen von Phenyl-β-naphtylamin mit der drei- bis vierfachen Menge Schwefelsäuremonohydrat oder rauchender Schwefelsäure auf 25—45° vorwiegend (etwa 90—95 pCt.) eine einheitliche Monosulfosäure bilden, deren Natronsalz mit 2 Molekülen Krystallwasser krystallisirt und sich in Alkohol von 85 bis 90 pCt. mit lasurblauer Fluorescenz löst. Bei Wiederholung letzteren Verfahrens fand sich, dass zwei neue Sulfosäuren entstehen, welche sich durch die verschiedene Löslichkeit der Ammoniaksalze leicht von ein-

[1]) Diese Berichte XXI, 3, 126.
[2]) Diese Berichte XXII, 3, 83.

ander trennen lassen. Erfinder nennt diejenige Monosulfosäure, deren Ammoniaksalz schwer löslich ist, Phenyl-β-naphtylaminmonosulfosäure A (A-Säure) und diejenige, deren Ammoniumsalz leicht löslich ist, Phenyl-β-Naphtylmonosulfosäure B (B-Säure). Das Natriumsalz der A-Säure krystallisirt in Nadeln, welche wahrscheinlich kein Krystallwasser enthalten (gefunden 2.3 pCt. Wasser, während $C_{16}H_{12}NSO_3Na + \frac{1}{2}H_2O$ 2.8 pCt. verlangen würden) und löst sich in 4.25 Theilen kochenden Wassers; eine gesättigte Lösung enthält bei 100° 19 pCt. trockenes Salz; die alkoholische Lösung desselben fluorescirt nicht. Das Ammoniaksalz krystallisirt in Platten: 100 Theile einer bei 20° gesättigten Lösung desselben enthalten 0.42 Theile trockenes Salz. Das Kaliumsalz krystallisirt in wasserlöslichen Nadeln; das Kalksalz ist ein beinahe unlöslicher amorpher Niederschlag; das Gleiche gilt vom Barytsalz, während das Kupfersalz sich in wasserlöslichen Krystallen abscheidet. Das Natriumsalz der B-Säure krystallisirt in Platten mit 3 Molekülen Wasser (gefunden 13.96 pCt., berechnet 14.4 pCt. Wasser) und löst sich im gleichen Gewicht kochenden Wassers; eine bei 104° C. gesättigte wässerige Lösung enthält 48.3 pCt. desselben; die alkoholische Lösung zeigt eine schöne blaue Fluorescenz. Das Ammoniaksalz krystallisirt in langen Nadeln, und eine bei 20° gesättigte Lösung enthält 53.9 pCt. trockenes Salz. Das Kalisalz krystallisirt in wasserlöslichen Nadeln oder Prismen. Baryt- und Kupfersalze sind beinahe unlösliche Niederschläge. Aus diesen Eigenschaften ergiebt sich, dass die beiden Säuren von einander und von der Zimmer'schen Säure verschieden sind. Die beiden Säuren dienen zur Darstellung von Farbstoffen, deren Nuancen wesentlich verschieden sind, je nachdem die eine oder die andere Säure verwendet wurde. Z. B. verbindet sich ein Tetrazodiphenylsalz mit Naphtionsäure und A-Säure zu einem rothen Farbstoff mit blauem Stich, der Baumwolle ohne Beize färbt. Die analoge Verbindung mit B-Säure hingegen färbt Baumwolle roth mit gelbem Stich. Das Verfahren zur Darstellung und Trennung ist folgendes: 100 Theile Phenyl-β-naphtylamin werden bei einer Temperatur bis 50° C. in 400 Theilen Schwefelsäuremonohydrat gelöst, nach zweitägigem Stehen bei 15 – 20° wird die schwefelsaure Lösung in 1600 Theile Wasser eingetragen: beim Aufkochen zerfällt die zuerst als halbfeste Masse ausgeschiedene Sulfosäure zu einem körnigen Pulver, welches nach dem Abfiltriren und Auswaschen mit 3000 Theilen Wasser und einem kleinen Ueberschuss an Ammoniakwasser aufgekocht wird; die heisse Flüssigkeit wird filtrirt und der Filterrückstand nochmals mit heissem Wasser ausgezogen, bis alles Ammoniaksalz gelöst ist. Aus den vereinigten Filtraten krystallisirt beim Erkalten das Ammoniaksalz der A-Säure heraus; geringe Mengen der gleichen Verbindungen werden erhalten beim Einengen des Filtrats auf etwa 400 Theile. In der Mutterlauge ist alle B-Säure als Ammoniak-

salz vorhanden; durch Hinzufügen von verdünnter Natronlauge oder einer gesättigten Kochsalzlösung gewinnt man das Natronsalz der B-Säure als einen krystallinischen Niederschlag, der durch Abfiltriren und scharfes Pressen von der Mutterlauge getrennt wird; durch Umkrystallisiren kann man die so gewonnenen Salze leicht chemisch rein gewinnen. Das Verhältniss, in dem sich die beiden Säuren bilden, hängt von der bei der Sulfurirung angewendeten Temperatur ab; bei niederer Temperatur bildet sich mehr A-Säure als bei höherer; bei 15 — 20° bekommt man auf 4 Theile dieser Säure ungefähr 6 Theile B-Säure.

Geigy & Co. in Basel (Schweiz). Verfahren zur Darstellung eines gelben Farbstoffes durch Einwirkung von Ammoniak auf die Diazoverbindung des Primulins. (D. P. 53666 vom 2. Februar 1890, Kl. 22.) Die Diazoverbindung des Primulins zersetzt sich beim Kochen der sauren Lösung nur sehr langsam, ohne dass brauchbare Producte entstehen. Rascher geht dagegen die Zersetzung in ammoniakalischer Flüssigkeit vor sich; die letztere färbt sich hierbei braunroth und beginnt schon in der Kälte ziemlich lebhaft Stickstoff zu entwickeln; beim Aufkochen findet dann unter Schäumen die glatte Ueberführung in den neuen Farbstoff statt. Derselbe besitzt die werthvolle Eigenschaft, ungebeizte Baumwolle nach gewöhnlicher Methode mit schön goldgelber, dem Auramin ähnlicher Nüance anzufärben. Bei Gegenwart kaustischer oder kohlensaurer Alkalien zersetzt sich die Diazoverbindung des Primulins ebenfalls rasch, aber unter Bildung unbrauchbarer, bräunlicher Substanzen. Von dem Primulin unterscheidet sich der neue Farbstoff einmal durch die sehr viel rothstichigere Nüance, dann durch seine Eigenschaft, von Alkalien braunroth gefärbt zu werden, welche Färbung aber beim Verdünnen der Lösung wieder in Gelb übergeht. Eine genauere Aufklärung über die Constitution des Farbstoffes kann zur Zeit nicht gegeben werden. Aus seinen Eigenschaften lässt sich nur auf die Anwesenheit einer freien Amidogruppe auf 2 Moleküle in Reaction getretenen Primulins schliessen; man könnte daher den Farbstoff vielleicht als eine Amidoazoverbindung betrachten.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a/M. Verfahren zur Darstellung von Zimmtsäureäthyläther. (D. P. 53671 vom 27. März 1890, Kl. 22.) Zimmtsäureäthyläther liess sich bis jetzt nur durch Aetherificirung der Zimmtsäure gewinnen. Es ist gelungen, denselben aus Benzaldehyd direct, ohne Isolirung der Zimmtsäure, darzustellen, indem man auf Essigäther, in welchem metallisches Natrium suspendirt war, Benzaldehyd einwirken liess. Die Reaction verläuft leicht und glatt, und es erscheint bei dem geringen Verbrauch von Natrium dieses Verfahren zur Darstellung von Zimmt-

säureäthyläther billiger als jedes bisher bekannte. Da die Darstellung der Nitrozimmtsäure am besten durch Nitrirung des Aethyläthers der Zimmtsäure, nicht der Zimmtsäure selber, geschieht, so bietes dieses neue Verfahren eine wesentliche Vereinfachung der Synthese der *o*-Nitrophenylpropriolsäure bezw. des Indigos.

Photographie. M. Andresen in Berlin. Verwendung von Naphtalinderivaten als Entwickler in der Photographie. (D. P. 55549 vom 28. Mai 1889; Zusatz zum Patent 50265 [1]) vom 10. Februar 1889, Kl. 57.) Statt der im Hauptpatente aufgeführten Naphtalinderivate sollen zur Entwicklung photographischer Bilder nachstehend genannte Dioxynaphtaline und deren Sulfosäuren, Amidonaphtole und Naphtylendiamine verwendet werden: I) Dioxynaphtaline und zwar: α- und β-Naphtohydrochinon und $\alpha_1\alpha_3$-, $\alpha_1\beta_3$-, $\alpha_1\beta_4$- und $\beta_1\beta_3$-Dioxynaphtalin; II) Dioxynaphtalinmonosulfosäure (Patent 50506 [2]); III) Dioxynaphtalindisulfosäure (Patent 49857 [3]); IV) Amidonaphtole, und zwar: 1. α_1-Amido-α_2-naphtol, 2. α_1-Amido-β_1-naphtol, 3. β_1-Amido-β_3-naphtol; V) Naphtylendiamine, und zwar: 1. $\alpha_1\beta_1$-Naphtylendiamin, 2. $\alpha_1\alpha_2$-Naphtylendiamin.

Sprengstoffe. Fr. A. Abel in London und J. Dewar in Cambridge (England). Neuerung bei dem Verfahren zur Herstellung von Sprenggelatine in dünnen Drähten behufs Verwendung derselben als Patronenbesatz. (D. P. 53294 vom 6. August 1889; Zusatz zum Patent 51189 [4]) vom 16. Juni 1889, Kl. 78.) Bei der Anfertigung von Explosivstoffen in Form von Drähten oder Stangen aus Sprenggelatine u. dergl. nach dem Verfahren des Hauptpatents wird ein vortheilhafteres Resultat dadurch erzielt, dass mit dem Explosivstoff Tannin oder ein Tannin enthaltender Stoff oder ein analoger Stoff beigemengt wird. Dieser Zusatz kann der Lösung von Nitrocellulose beigemengt oder derselbe kann vorher mit dem Lösungsmittel der Nitrocellulose vermischt werden. Diese Beimischung hat die Wirkung, dass die Kraft der Explosion durch dieselbe gedämpft und die Tendenz zur Detonation verringert wird, so dass der Explosivstoff dadurch mehr Sicherheit gegen Gefahr gewinnt und daher auch für Schiessmaterial geeigneter wird. Des Ferneren wird auch die Zähigkeit und Stärke der angefertigten Drähte oder Stangen dadurch vermehrt. Die Mischungsverhältnisse, in welchen der Zusatz an Tannin zur Verwendung gelangt,

---

[1]) Diese Berichte XXIII, 3, 371.
[2]) Diese Berichte XXIII, 3, 218.
[3]) Diese Berichte XXIII, 3, 128.
[4]) Diese Berichte XXIII, 3, 370.

können variirt werden; ein Zusatz von etwa 10 pCt. giebt gute Resultate. Unter Tannin sind hierbei alle Producte zu verstehen, welche im Handel unter diesem Namen oder unter dem Namen Gerbsäure verkäuflich sind. Von diesen Producten ziehen aber die Erfinder die Anwendung eines Zusatzes von Gallotannin vor.

C. O. Lundholm und J. Sayers in Stevenston (Schottland). Verfahren zum Vermischen bezw. Vereinigen von Nitrocellulose mit Nitroglycerin, Nitrobenzol u. s. w. (D. P. 53296 vom 12. September 1889, Kl. 78.) Um grössere Mengen Nitrocellulose, selbst Hexanitrocellulose, als bisher möglich war, mit Nitroglycerin zu verbinden und eine einheitliche Gelatine zu erhalten, wird die Nitrocellulose in Wasser fein vertheilt und hierzu das Nitroglycerin in feinem Strahl oder zerstäubt zugegeben. Das Wasser wird von der gebildeten Gelatine durch Abgiessen, Filtriren und Abschleudern geschieden und letztere durch Behandlung mit heissen Walzen transparent gemacht. Anstatt nur die Nitrocellulose in Wasser fein zu vertheilen und das Nitroglycerin hinzuzugeben, können beide Bestandtheile für sich in Wasser fein vertheilt und dann beide Flüssigkeiten mit einander vermischt werden. — In gleicher Weise wie Nitroglycerin kann auch Nitrobenzol, geschmolzenes Dinitrobenzol, Pikrinsäure oder Dinitrotoluol mit Nitrocellulose nach dem neuen Verfahren gelatinirt werden. An Stelle von Wasser können auch Gasolin, Paraffinöl und leichte Petroleumarten als Vertheilungsflüssigkeit verwendet werden.

E. von Brauk in Stuttgart. Rauchschwaches Schiesspulver. (D. P. 53420 vom 10. October 1889, Kl. 78.) Das neue rauchschwache Schiesspulver besteht aus einer Mischung von 100 Gewichtstheilen pulverisirtem chlorsaurem Kali mit ca. 20 Gewichtstheilen pulverisirtem Carnaubawachs und 6 Gewichtstheilen Hexenmehl (Lycopodium). (Vergl. Patent 54435[1]) desselben Erfinders.)

Zündhölzer. P. Oltósy & Söhne in Wien. Zündhölzer ohne Köpfe. (D. P. 52842 vom 14. August 1889, Kl. 78.) Zündhölzchen, welche im Gegensatze zu den bisher gebräuchlichen keine Köpfe besitzen, werden dadurch erzeugt, dass die Enden des Holzdrahtes mit einer Masse imprägnirt werden, die aus einer Lösung von 20 Gewichtstheilen chlorsaurem Natron, ungefähr 4 Gewichtstheilen schwefelsaurem Ammoniak und ungefähr 2 Gewichtstheilen Gummi arabicum oder Zucker oder irgend einem anderen Kohlenhydrate in 30 Gewichtstheilen Wasser besteht. — Die Hölzchen brauchen nicht, wie bisher gebräuchlich, in Tunkrahmen gespannt zu werden; es ge-

[1]) Diese Berichte XXIV, 3, 59.

nügt, wenn man die Enden der Holzdrahtbündel in die angegebene Lösung taucht und hierauf trocknen lässt. Zur Entzündung dieser Hölzchen dient eine Reibfläche, bestehend aus einem Gemenge gleicher Gewichtstheile amorphen Phosphors und fein geschlemmten schwarzen Schwefelantimons, welches mittelst einer Gummilösung in streichbaren Zustand versetzt und auf eine Fläche aufgestrichen ist.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin S, Stallschreiberstr. 45/46.

Referate

(zu No. 5; ausgegeben am 23. März 1891).

Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

Untersuchungen über die Verwendbarkeit von Drehungsbestimmungen zur Beurtheilung der Verbindungen, welche Aepfelsäure in wässriger Lösung mit farblosen Alkaliphosphormolybdaten eingeht, von D. Gernez (*Compt. rend.* 112, 226 bis 229). Vergl. die ähnlichen Versuche des Verfassers in *diesen Berichten* XXIV, Ref. 5). Gabriel.

Elektrometallurgie des Aluminiums, von Adolphe Minet (*Compt. rend.* 112, 231 bis 233). Verfasser hat durch Verbesserungen bei der Electrolyse des Fluoraluminiums (vergl. *diese Berichte* XXIII, Ref. 728) eine grössere Ausnutzung der angewandten Elektricitätsmenge (58 pCt.) erzielt und zwar für einen Energieverbrauch von je 1 Pferdekraft und Stunde 32 g Aluminiummetall gewonnen. Gabriel.

Benutzung der calorimetrischen Bombe zur Bestimmung der Verbrennungswärme der Steinkohle, von Scheurer-Kestner (*Compt. rend.* 112, 233—236). Verfasser findet mittelst der calorimetrischen Bombe von Berthelot stets geringere Verbrennungswärmen für Kohlen, als er sie unter Benutzung des Apparates von Favre und Silbermann in Gemeinschaft mit Meunier früher (*diese Berichte* II, 257) und auch neuerdings beobachtet hat. So ergab sich für Kohle von Bascoup 8857 [bezw. 8963], für Kohle von Douvrin 8400 [bezw. 8545] und für stark geglühte Holzkohle 7929 [bezw. 8000] Cal. Gabriel.

Die Beizen der Färberei und Mendelejeff's Theorie, von Prud'homme (*Compt. rend.* 112, 236—239). Verfasser hat Pflanzenfasern mit verschiedenen Elementen gebeizt und dann ausgefärbt; er weist auf die Beziehungen hin, welche zwischen den eintretenden Fär-

bungen und der Stellung des als Beize benutzten Elementes im periodischen Systeme obwalten: die Farbentöne zeigen continuirliche Schwankungen, wenn man die Elemente in Mendelejeff's natürliche Gruppen und periodische Reihen anordnet. Bezüglich der Einzelheiten sei auf das Original verwiesen. Gabriel.

Darstellung von krystallisirtem Fluorcalcium und Fluorbaryum, von Henri Moissan (*Bull. soc. chim.* [3] 5, 152). Wird eine Lösung von Chlorcalcium (1 : 10) in eine kochende Lösung von 1 Theil Fluorkalium in 200 Theilen Wasser eingegossen, so scheidet sich Fluorcalcium als krystallinischer Sand aus. Man unterhält das Kochen etwa eine halbe Stunde in einer Platinschale, wäscht und glüht das Salz bei dunkler Rothgluth. Zur Darstellung des Fluorbaryums wurde eine Lösung von 18 g Chlorbaryum in 500 ccm Wasser in eine 1 procentige siedende Fluorkaliumlösung eingegossen. Die Krystalle sind wohlgebildet und durchsichtig. Schertel.

Ueber eine neue Darstellungsweise von Bicarbonat und Schwefelnatrium von J. Sauerschnig (*Chem. Ztg.* XIV, 1569). Wenn man in Rohsodalösung Schwefelwasserstoff einleitet, so wird zuerst das Thonerde- und Kieselsäurenatron zerlegt unter Abscheidung von Thonerde und Kieselsäure. Die Ausscheidung dieser Substanzen ist beendet, wenn die Farbe der Lösung in rosa übergegangen ist. Die abfiltrirte Lauge lässt bei weiterem Einleiten von Schwefelwasserstoff Bicarbonat fallen, welches durch Auswaschen mit gesättigter Bicarbonatlösung gereinigt werden kann. Das Filtrat enthält Natriumhydrosulfid und kann auf Schwefelnatrium verarbeitet werden. Freund.

Einwirkung von Ammoniak auf die Lösung des normalen Ammoniumfluortitanats von A. Piccini (*Atti d. R. Acc. d. Lincei. Rndct.* 1890, I. Sem., 568—571). Die Darstellung des Ammoniumfluoroxytitanats, $TiOFl_2$, $2NH_4F$, welches dem früher (*diese Berichte* XXI, Ref. 225) beschriebenen Baryumfluoroxytitanat entspräche, ist bisher noch nicht gelungen. Setzt man zu einer warmen Lösung von normalem Ammoniumfluortitanat tropfenweise Ammoniak, so löst sich der anfangs entstehende Niederschlag stets wieder auf, bis schliesslich eine bleibende Trübung eintritt und ein krystallinischer Niederschlag entsteht. Hört man mit dem Ammoniakzusatz auf, einige Zeit bevor dieser Punkt erreicht ist, so erhält man lange, seidenglänzende, oft büschelförmig angeordnete Nadeln einer neuen Verbindung. Dieselbe wird durch warmes Wasser zersetzt, indem $^2/_5$ ihres Titangehaltes als Titansäure abgeschieden werden, während Ammoniumfluortitanat in Lösung geht. Auf Grund dieser Thatsache und an der Hand der Analyse leitet der Verfasser für die Verbindung die Formel $3(TiFl_4, 2NH_4Fl)\,2TiO_2 . 3NH_4Fl$ ab. Foerster.

Einige neue Fluorverbindungen des Vanadins von A. Piccini und G. Giargis (*Atti d. R. Acc. d. Lincei. Rndct.* 1890, II. Sem., 130 bis 132). Die Verfasser haben ihre früheren Versuche (vergl. *diese Berichte* XXI, Ref. 586) fortgesetzt, auch nachdem Petersen (*diese Berichte* XXI, 3257) seine Studien auf demselben Gebiet veröffentlicht hat, da sie zur Zeit dieser Veröffentlichungen bereits bemerkenswerthe Resultate erlangt hatten. Um ihre Priorität zu wahren, theilen die Verfasser in einer kurzen Uebersicht mit, dass sie folgende neue Verbindungen erhalten haben: $2\,VO_2Fl$, $3\,NH_4Fl$; $2\,VOFl_3$, $3\,NH_4Fl$, H_2O; $2\,VOFl_3$, $3\,VFl$, H_2O; VO_2Fl, $VOFl_3$, $3\,NaFl$, H_2O; VO_2Fl, $ZnFl_2$, $7\,H_2O$; $VOFl_2$, $ZnFl_2$, $7\,H_2O$; $VOFl_2$, $CdFl_2$, $7\,H_2O$; $VOFl_2$, $CoFl_2$, $7\,H_2O$; $VOFl_2$, $NiFl_2$, $7\,H_2O$; VFl_3, $ZnFl_2$, $7\,H_2O$; VFl_3, $CdFl_2$, $7\,H_2O$.

Foerster.

Organische Chemie.

Einfluss der Lösungsmittel auf das Drehungsvermögen der Camphole und Isocamphole; Untersuchung der Chloralbornylate, von A. Haller (*Compt. rend.* 112, 143—146).

	Links-α-Camphol	Links-Isocamphol
zeigt in Methylalkohol . . .	$[\alpha]_D = -35^0\ 93'$	$-33^0\ 00'$
» » Aethylalkohol . . .	» $-37^0\ 33'$	$-32^0\ 90'$
» » Isopropylalkohol . .	» $-37^0\ 23'$	$-33^0\ 33'$
» » Isobutylalkohol . . .	» $-37^0\ 23'$	$-33^0\ 54'$
» » Aceton	» $-37^0\ 87'$	$-22^0\ 94'$
» » Ligroïn (110—120) .	» $-37^0\ 12'$	$-22^0\ 72'$
» » Essigester	» $-37^0\ 55'$	$-22^0\ 78'$
» » Benzol	» $-37^0\ 66'$	$-19^0\ 18'$
» » Toluol	» $-37^0\ 87'$	$-18^0\ 93'$
» » Xylol	» $-37^0\ 66'$	$-18^0\ 95'$
» » *p*-Methylpropylbenzol	» $-37^0\ 66'$	$-18^0\ 95'$

Die Chloralbornylate $CCl_3.CH(OH).OC_{10}H_{17}$, welche beim Zusammenbringen äquimolecularer Mengen Chloral und Borneol entstehen, zeigen folgende Eigenschaften:

Rechts-α-Bornylat . . .	Schmp. 55—56°	$[\alpha]_D = +30^0\ 13'$
Links-α-Bornylat . . .	» 55—56°	» $-30^0\ 13'$
$\left(\overset{-}{\alpha}\overset{+}{\alpha}\right)$-Bornylat	» 55—56°	» 0^0

β-Bornylat oder Linke-Isobornylat	Syrup	$[\alpha]_D = -56^0\ 40'$
$\left(\overset{+}{\alpha}\overset{-}{\beta}\right)$-Bornylat (aus einem inactiven $\left(\overset{+}{\alpha}\overset{-}{\beta}\right)$-Camphol in Alkohol)	Syrup	» $-22^0\ 12'$

(Vergl. *diese Berichte* XXII, Ref. 685 und XXIII, Ref. 148.)

Gabriel.

Untersuchungen über das Türkischrothöl, von Scheurer-Kestner (*Compt. rend.* 112, 158—160). Das Türkischrothoel enthält Ricinolschwefelsäure und daneben Mono- und Diricinolsäuren; erstere befindet sich im hydratischen Zustande und ist in diesem beständig; gegen 120° wird sie völlig wasserfrei, unlöslich und zerfällt dabei in Schwefelsäure und eine ölige Säure. Durch die Ricinolschwefelsäure werden die gelbstichigen Farbentöne, durch die polymerisirten Fettsäuren die blaustichigen Carminfärbungen bedingt.

Gabriel.

Ueber die Hexachloride des Benzols, von C. Friedel (*Bull. soc. chim.* [3] 5, 130—138). Die Isomerie der beiden Benzolhexachloride, deren Existenz von Meunier (*diese Berichte* XVII, Ref. 136 und 306) festgestellt worden ist, sucht Verf. durch stereochemische Betrachtungen als eine geometrische zu erklären. Die Ausführungen sind im Auszuge nur schwierig wiederzugeben, zumal, wenn derselbe der dem Originale beigefügten Zeichnungen entbehrt. — Bezüglich des von Meunier entdeckten, als oktaëdrisch beschriebenen Benzolhexachlorides bemerkt Verf., dass die reguläre Gestalt nur eine *scheinbare*, die *Substanz* vielmehr doppelbrechend sei, und erläutert die Krystallform.

Schertel.

Ueber das Phenanthridin, von Amé Pictet und J. Ankersmit (*Bull. soc. chim.* [3] 5, 138—139). Die neue Basis entsteht, wenn die Dämpfe von Benzylidenanilin durch eine hellroth glühende Röhre streichen; ein Molekül Wasserstoff wird frei und die beiden Benzolkerne schliessen sich aneinander.

$$\begin{array}{l} C_6H_5-CH \\ \qquad\quad \| \\ C_6H_5-N \end{array} = \begin{array}{l} C_6H_4-CH \\ \quad\ \ | \qquad\ \ \| \\ C_6H_4-N \end{array} + H_2.$$

Als Destillationsproducte treten noch auf: Benzol, Benzonitril, Anilin und Diphenyl. Man schüttelt das Destillat mit verdünnter Salzsäure und fällt aus der sauren Lösung das Phenanthridin mittels Quecksilberchlorids. Eine andere Darstellungsweise besteht darin, dass man Phenanthren nach einander in Phenanthrenchinon, Diphenylenketon und Orthophenylbenzoesäure verwandelt. Letztere wird nitrirt und

mit Ammoniak und Zinkstaub reducirt. Neben verschiedenen isomeren Amidosäuren erhält man ein Oxyphenanthridin

$$\begin{array}{l} C_6H_4-CO \\ | \qquad\quad | \\ C_6H_4-NH \end{array} \quad \text{oder} \quad \begin{array}{l} C_6H_4-COH \\ | \qquad\quad \| \\ C_6H_4-N \end{array}$$

welches durch Destillation mit Zinkstaub Phenanthridin liefert. Dasselbe bildet lange Nadeln, die bei 104° schmelzen, seine Eigenschaften zeigen grosse Aehnlichkeit mit denen des Acridins. Sein Geruch ist stechend und zum Niesen reizend. Die Salze sind gelb gefärbt und zeigen in wässeriger Lösung schön blaue Fluorescenz. Bei der Behandlung mit Zinn und Salzsäure nimmt Phenanthridin zwei Atome Wasserstoff auf und verwandelt sich in eine secundäre Base, welche farblos ist und keine Fluorescenz zeigt. Schertel.

Einwirkung des Chlors auf das Methyläthylketon, von D. Vladesco (*Bull. soc. chim.* [3] 5, 142—149). Methyläthylketon aus Holzgeist (*diese Berichte* XXIII, Ref. 435), sowie synthetisch dargestelltes wurden mit einem langsamen Strome trockenen salzsäurefreien Chlors behandelt. Um den Fortschritt der Chlorirung beobachten zu können, war der aufsteigende Kühler mit einem gewogenen Fläschchen versehen, dessen Gewichtszunahme häufig bestimmt wurde. Damit die Reaction regelmässig verlaufe, wurde der Ballon mit dem Keton in kaltes Wasser gestellt. Als der Gewichtszuwachs des Wasserkölbchens der Aufnahme eines Atoms Chlor durch das Keton entsprach, wurde destillirt und nach wiederholten, zum Theil unter vermindertem Druck ausgeführten Destillationen wurden Monochlormethyläthylketon, Sdp. 115° bei 758 mm Druck, und Dichlormethyläthylketon, Sdp. 164—166° bei 753 mm Druck abgeschieden. Das erstere ist eine farblose Flüssigkeit von ätherartigem und zugleich stechendem Geruche, in Wasser unlöslich, löslich in den meisten anderen Lösungsmitteln. Spec. Gew. bei 0° = 1.032. Durch Zink und Salzsäure wird es in Methyläthylketon zurückverwandelt. Dichlormethyläthylketon ist eine flüssige Verbindung, welche auf die Augen und Nasenschleimhäute heftig reizend wirkt. Spec. Gew. bei 0° = 1.096. Das übrige Verhalten ist wie beim Monochlorketon. — Monochlormethyläthylketon wurde unter Abkühlung mit einem geringen Ueberschusse von gepulvertem Natriumhydroxyd geschüttelt, bis der stechende Geruch verschwunden war. Durch öfter wiederholtes Ausziehen mit Aether erhält man, nachdem der letztere abdestillirt ist, ein schwach röthlich gefärbtes Product, welches bei 145° siedet. Eine zähe, nach Caramel riechende Substanz bleibt als nicht flüchtiger Rückstand. Das flüssige Destillat entspricht der Formel $C_4H_8O_2$. Es ist leicht löslich in Wasser und reducirt die Fehling'sche Lösung in der Kälte und ammoniakalisches Silbernitrat beim Erwärmen. Mit

Phenylhydrazin geht es eine gelblich gefärbte, krystallische Verbindung ein, deren Schmelzpunkt bei 240° liegt, und welche denselben Stickstoffgehalt besitzt, wie Diacetylosazon (Schmp. 242°). Diese Eigenschaften stimmen mit denjenigen des von Pechmann dargestellten Dimethylketols (*diese Berichte* XXIII, 2421). Demgemäss kommt dem Monochlormethyläthylketon die Formel $CH_3COCHClCH_3$ zu, weil es sich in denselben Ketonalkohol überführen lässt, welcher durch Reduction des Diacetyls $CH_3CO.COCH_3$ erhalten wird. Die Verbindung ist als Methyl-α-chloräthylketon zu bezeichnen. Lässt man auf die abgekühlte verdünnte ätherische Lösung des Dichlorketons Phenylhydrazin wirken, so beobachtet man eine lebhafte Reaction mit Abscheidung eines reichlichen Niederschlages. Aus demselben nimmt lauwarmes Wasser das Chlorhydrat des Phenylhydrazins auf und lässt das oben erwähnte Osazon zurück. Kaliumhydroxyd scheint auf das Dichlorketon unter Bildung von Diacetyl zu wirken. Die Dichlorverbindung scheint sonach Methyl-α-dichloräthylketon $CH_3COCCl_2CH_3$ zu sein. — Die Untersuchung wird fortgesetzt und auf andere Ketone ausgedehnt. Schertel.

Einwirkung löslicher Fluoride auf Diastase von J. Effront (*Bull. soc. chim.* [3] 5, 149—152; vergl. *diese Berichte* XXIII, Ref. 703). Ein Malzaufguss behielt sein Vermögen, Stärkelösung zu verzuckern, weit länger, wenn er auf 100 ccm mit 1 bis 4 mg Fluorammonium oder 7.5 bis 100 mg Fluorkalium versetzt war, als ohne Zusatz von Fluoriden. Dabei erschien das Vermögen, Zucker zu bilden, in den Fluorsalze haltenden Portionen gleich zu Anfang gesteigert. In allen Fällen liess sich nachweisen, dass der Säuregehalt der mit Diastase vermischten Stärkelösung regelmässig abnahm mit der steigenden Zugabe von Fluoriden. Während Fluorwasserstoffsäure die Zucker bildende Kraft der Diastase schwächt, tritt nach Zusatz weit beträchtlicherer Mengen von Fluorammonium oder Fluorkalium keine Abnahme dieser Fähigkeit ein, auch wenn die Verzuckerung bei 60° C. ausgeführt wird. Der günstige Einfluss der Fluorverbindungen besteht in der Zerstörung der Milchsäure- und Buttersäurefermente. Schertel.

Neue allgemeine Methode der Jodirung in der aromatischen Reihe von Istrati (*Bull. soc. chim.* [3] 5, 158—162). Die bereits von G. S. Neumann beobachtete Uebertragung des Jods in aromatische Körper durch concentrirte Schwefelsäure (*diese Berichte* XX, 581 a, 653 c) ist vom Verfasser weiter verfolgt und ausgebildet worden. In einem etwa 5 L fassenden Kolben wird 1 L Benzol mit 2 L concentrirter Schwefelsäure und einer dem gesuchten Substitutionsproducte entsprechenden Menge Jod erhitzt. Vortheilhafter ist es, das Jod erst dann einzutragen, wenn ein Theil des Benzols bereits von der Schwe-

felsäure gelöst ist. Der Kolben wird anfänglich mit einem aufsteigenden Kühler versehen; später, sobald der Siedepunkt der Mischung durch die gebildeten Jodsubstitutionsproducte etwa auf 150° gestiegen ist und durch das reichlich gebildete, zurückfliessende Wasser nicht nur die Schwefelsäure durch Verdünnung unwirksam gemacht, sondern auch das Zerspringen des Kolbens verursacht werden könnte, wird der Kühler durch eine 20 bis 30 cm hoch in nicht zu spitzem Winkel abwärts gebogene Glasröhre ersetzt, durch welche die condensirten Producte in eine Flasche geleitet werden. Abweichend von Neumann stellt Verfasser für die Vorgänge bei der Reaction folgende Gleichungen auf: 1) $C_6H_6 + H_2SO_4 = C_6H_5 . SO_2 . OH + H_2O$; 2) $C_6H_5 . SO_2 . OH + J_2 = C_6H_4 < {SO_2 . OH \atop J} + HJ$; 3) $HJ + C_6H_4 < {SO_2 . OH \atop J} = SO_2 + H_2O + C_6H_4J_2$. — Daneben treten begleitende Reactionen auf, wie die Bildung von Franceinen. Versucht man nach diesem Verfahren Jod in die gechlorten Homologen des Benzols einzuführen, welche das Chlor in der Seitenkette enthalten, so darf man anfänglich die Temperatur nicht bis zum Siedepunkt der Verbindung steigern, weil alsdann unter heftigem Schäumen Verkohlung eintritt. — Das Verfahren gestattet die Darstellung beträchtlicher Mengen jodirter Verbindungen. Schertel.

Einwirkung von Jod und Schwefelsäure auf phenylschwefelsaures Calcium von Istrati und Georgesco (*Bull. soc. chim.* [3] 5, 162—165). Um zu prüfen, ob die Jodirung des Benzols bei Gegenwart von Schwefelsäure in der Weise erfolge, wie in der vorstehenden Abhandlung dargelegt worden ist, wurden 500 g phenylschwefelsaures Calcium mit 1500 ccm Schwefelsäure und 90 g Jod (in mehreren Gaben) 64 Stunden erhitzt. Während der Reaction wurde die Bildung von Wasser, reichlicher Mengen Schwefligsäure und etwas Jodwasserstoffsäure beobachtet. Ein öliges Product, welches theilweise krystallisirte, bestand aus einem Gemenge von Benzol und Jodphenyl einerseits und *p*-Dijodbenzol und Tetrajodbenzol andererseits. Daneben wurde eine reichliche Menge eines Jodfranceins erhalten und ausserdem die Bildung von jodphenylsulfonsaurem Calcium festgestellt. Schertel.

Einwirkung des Chlors auf das Benzol in Gegenwart von Schwefelsäure von Istrati und Pétricou (*Bull. soc. chim.* [3] 5, 165—168). Durch eine auf nahezu 80° erwärmte Mischung von Benzol mit dem anderthalbfachen Volumen Schwefelsäure wurde ein Chlorstrom geleitet und mit dem Fortschreiten der Chlorirung die Temperatur allmählich gesteigert. Das Gefäss war mit zwei aufeinander folgenden aufsteigenden Kühlern verbunden, weil ein festes, aber höchst flüchtiges Chlorderivat gebildet wurde. Als nach einigen Tagen

die Mischung nur noch aus Schwefelsäure und einem festen Körper zu bestehen schien, wurde sie in Wasser gegossen, in welchem feste und flüssige Chlorbenzole zu Boden sanken. Die überwiegende Menge derselben besteht aus Tetrachlorbenzol vom Schmp. 137° (1, 2, 4, 5); dasselbe bildete das Hauptgewicht bei allen Operationen, selbst als die Chlorirung vorzeitig unterbrochen wurde. Daneben noch in beträchtlicher Menge entsteht Paradichlorbenzol und Julin's Chlorkohlenstoff (C_6Cl_6), der bereits erwähnte, flüchtige feste Körper. Die Bildung dieser Derivate geschieht nach Ansicht der Verfasser in derselben Weise, wie diejenige der Jodderivate (siehe oben: Istrati, Neue allgemeine Methode der Jodirung etc.); Phenylchlorid, Trichlor- und Pentachlorbenzol treten nur in geringen Mengen auf. Die Entstehung derselben wird gleichfalls durch Einwirkung des Chlorwasserstoffes auf Sulfonsäuren erklärt: $C_6H_5 . SO_2OH + HCl = C_6H_5 . Cl + SO_2 + H_2O$. Die Gegenwart chlorirter Sulfonsäuren konnte in der wässerigen Lösung nachgewiesen werden. Schertel.

Ueber Pentachlorphenyljodid von Istrati (*Bull. soc. chim.* [3] 5, 169—170). 100 g Pentachlorbenzol, 400 ccm concentrirte Schwefelsäure und 55 g Jod wurden 24 Stunden mit einander erhitzt. Nach dieser Zeit fand sich am Boden des Kolbens ein durch Jod dunkel gefärbter fester Körper ausgeschieden, welcher im Mörser zerrieben und mit kalter Natronlauge gewaschen wurde. Nachdem das Natron durch Wasser entfernt war, wurde die Substanz in einem Extractionsapparate mit Alkohol behandelt, welcher das Pentachlorbenzol löst und reines Pentachlorphenyljodid zurücklässt. Man krystallisirt dasselbe bei Ausschluss des Lichtes aus Chloroform und gewinnt es in seideglänzenden farblosen Krystallen, welche bei 207.5—208° schmelzen. Schertel.

Neue Methode zur Darstellung nicht gesättigter Säuren der aromatischen Reihe von L. Edeleano (*Bull. soc. chim.* [3] 5, 170 bis 172). Um zu prüfen, ob das in *diesen Berichten* XXIII, Ref. 292 beschriebene Verfahren allgemeinerer Anwendung fähig sei, liess Verfasser Butyrylchlorid auf Benzaldehyd in Gegenwart von Natriumacetat einwirken. Als Hauptproduct wurde Phenylangelicasäure erhalten. Dieselbe war von kleinen Mengen Zimmtsäure begleitet. Phenylangelicasäure erfährt bei ihrem Siedepunkte (etwa 280°) theilweise Zersetzung in Kohlensäure und Phenylbutylen. — Durch Einwirkung von Butyrylchlorid auf Zimmtsäurealdehyd wurde Cinnamylangelicasäure gewonnen. Daneben entsteht noch eine bei 90° schmelzende, gelbliche Substanz, deren Untersuchung noch nicht beendet ist. Schertel.

Neue Beobachtungen über die Einwirkung des Chlorschwefels auf Anilin von L. Edeleano (*Bull. soc. chim.* [3] 5, 173—175). Die Reaction zwischen Chlorschwefel und Anilin, über welche zuerst von

E. B. Schmidt (*diese Berichte* XI, 1168) Mittheilungen gemacht wurden, wird in ihrem Verlaufe nicht nur von der Temperatur, sondern auch von dem Lösungsmittel beeinflusst. Lässt man Chlorschwefel bei einer 50° nicht übersteigenden Temperatur auf eine Lösung von Anilin in Chloroform einwirken, so entstehen Anilinchlorhydrat und Thioanilin nach der Gleichung $S_2Cl_2 + 4C_6H_5 . H_2N = 2C_6H_5H_2N . HCl + (C_6H_4H_2N)_2S + S$. Als vermuthlich secundäres Product tritt eine harzartige Substanz auf. Wendet man eine Lösung von Anilin in Schwefelkohlenstoff an, so erhält man neben Anilinchlorhydrat Diphenylschwefelharnstoff, welcher aus Alkohol in glänzenden bei 153° schmelzenden Blättern krystallisirte. Die Reaction folgt der Gleichung $S_2Cl_2 + 4C_6H_5H_2N + CS_2 = 2C_6H_5H_2N . HCl + CS(C_6H_5H_2N)_2 + 3S$. Keine Spur von Thioanilin konnte hierbei beobachtet werden. Die Entstehung des Anilinchlorhydrates muss durch Umwandlung von Schwefelwasserstoff durch Chlor in Chlorwasserstoff und Schwefel erklärt werden.

Schertel.

Untersuchung über Pinit und rechtsdrehenden Inosit, (Sennit, Matezit und Matezodambose), von Maquenne (*Ann. Chim. Phys.* [6] 22, 264—280). Pinit ist 1856 von Berthelot in Ausschwitzungen der Kalifornischen Pinus lambertiana entdeckt und später von Tiemann und Haarmann (*diese Berichte* VII, 609) in Mutterlaugen der Krystallisation von Coniferin beobachtet worden. Grössere Mengen Pinit aus dem Harze von Pinus lambertiana, welche gegenwärtig in den Handel kommen, ermöglichen eine eingehende Untersuchung. Der Pinit des Handels zeigt alle von Berthelot beobachteten Eigenschaften; sein Rotationsvermögen aber ist $[\alpha]_D = 64^0\ 36'$ bezw. $65^0\ 51'$ gefunden worden, während Berthelot $[\alpha]_D = 58^0\ 6'$ angiebt. Pinit krystallisirt schwierig aus concentrirter wässeriger Lösung in Gestalt harter Warzen, welche fest an dem Krystallisationsgefässe haften. Auf Zusatz von absolutem Alkohol scheidet er sich rasch aus dem Syrup aus, krystalline Krusten bildend. Er schmilzt bei 186°. Aus der Analyse ergiebt sich die Formel $C_7H_{14}O_6$. Verdünnte Säuren üben auf Pinit keine Wirkung aus, welche mit der Inversion der Saccharosen vergleichbar wäre; concentrirte Säuren scheinen denselben zu ätherificiren, doch konnten krystallisirte Producte nicht erhalten werden. Wird Pinit in offener Schale mit reiner, nicht rauchender Salpetersäure auf dem Wasserbade erwärmt, so wird er langsam unter Entwickelung rother Dämpfe angegriffen. Der weisse amorphe Abdampfrückstand ist in Wasser ungemein löslich und färbt sich sofort mit Alkalien in der für Inosit kennzeichnenden Weise. Wird dieser Rückstand mit 50 grädigem Alkohol erwärmt und mit einer concentrirten Lösung von Natriumcarbonat in kleinem Ueberschusse versetzt, so scheiden sich, wie beim Inosit, aus der braunen

Flüssigkeit Krystalle von rhodizonsaurem Natrium in Menge aus. Durch Salzsäure werden dieselben in Tetraoxychinon übergeführt. Demnach ist der Pinit den aromatischen Substanzen zuzurechnen. Durch Jodwasserstoffsäure wird er gespalten in Jodmethyl und eine krystallinische Substanz, welche dieselben chemischen Eigenschaften besitzt wie der gewöhnliche Inosit; dieselbe wird als rechtsdrehender Inosit bezeichnet ($C_7H_{14}O_6 + HJ = C_6H_{12}O_6 + CH_3J$). Der rechtsdrehende Inosit, $C_6H_{12}O_6$, krystallisirt aus Alkohol in kleinen wasserfreien Krystallen, welche unter dem Mikroskope als unregelmässige Octaëder erscheinen. Bei langsamer Verdunstung der wässerigen Lösung scheidet sich derselbe wasserfreie Körper aus. Werden aber die von Tanret bei der vergleichenden Untersuchung der beiden activen Inosite erhaltenen prismatischen Krystalle von der Zusammensetzung $C_6H_{12}O_6 + 2H_2O$ in die Lösung gebracht, so krystallisirt aus derselben nur das Hydrat. Dasselbe verliert nach kurzem Verweilen in der Temperatur von 100° das Hydratwasser. Der rechtsdrehende Inosit schmilzt bei 247—248°, also beträchtlich höher als der gewöhnliche (224°), sein Rotationsvermögen ist $[\alpha]_D = 65° 0'$. Die wasserfreie Substanz wird bei 11° von dem anderthalbfachen Gewichte Wasser gelöst; nach Tanret bedarf 1 Th. des Hydrates bei 13° 2.3 Th. Wasser zur Lösung, so dass also die gesättigte Lösung des wasserfreien Inosites gegenüber derjenigen des Hydrates übersättigt erscheint. In kaltem und heissem Alkohol ist rechtsdrehender Inosit wenig löslich, in Aether fast unlöslich. Sein Moleculargewicht nach Raoult's Methode bestimmt, wurde = 176 bezw. 178 gefunden, so dass ihm also die Molecularformel $C_6H_{12}O_6$ zukommt. Salpetersäure giebt mit rechtsdrehendem Inosit Scherer's Reaction ebenso deutlich wie mit Inosit aus Muskeln oder Wallnussblättern; auch konnte man aus demselben die oben beim Pinit erwähnten Chinonderivate gewinnen. Mit rauchender Jodwasserstoffsäure und etwas rothem Phosphor auf 160—170° erhitzt, wird er wie der gewöhnliche Inosit in Trijodphenol (Schmp. 159°) verwandelt. Er erscheint sonach als Derivat des Benzolhexahydrürs und als sechsatomiger Alkohol. Als solcher bildet er eine Hexaacetylverbindung und eine Hexabenzoylverbindung. Letztere krystallisirt in glänzenden prismatischen Nädelchen, die bei 253° schmelzen. Somit finden sich beim rechtsdrehenden Inosit alle die Eigenschaften, welche dem gewöhnlichen Inosit angehören; beide stehen zu einander in ähnlicher Beziehung wie die gewöhnliche Weinsäure zur inactiven. Doch gelang es nicht, eine der beiden Modificationen des Inosites durch Erwärmen im geschlossenen Gefässe in die andere überzuführen.

Identität des Pinits, des Sennits und Matezits. Der von Dragendorff und Kubly (*Zeitschr. f. Chem.* 1866, 411) unter dem Namen Cathartomannit beschriebene Zucker aus Sennesblättern, welcher von

Seidel (Dissertation, Dorpat) näher untersucht wurde, ist allen Angaben zufolge Pinit. Nur die Spaltung mit Jodwasserstoff ist nicht erwähnt. Dieser Spaltung sind dagegen die von A. Girard 1873 (*diese Berichte* VI, 1314b) aus einigen Kautschukarten dargestellten Bornesit und Matezit fähig. Letzterer ist von Ch. Combes, wie der Verfasser berichtet, als Pinit erkannt worden. Damit ist dann auch die Identität der Matezodambose mit rechtsdrehendem Inosit gegeben. Isomer mit Pinit ist aber Girard's Bornesit; s. a. *d. Ber.* XX, Ref. 108, 142, 478, 558, 696; sowie XXIII, Ref. 145. Schertel.

Einwirkung der Salpetersäure auf den Methenyltricarbonsäureäther, von A. P. N. Franchimont und E. A. Klobbie (*Rec. trav. chim.* IX, 220—222). Der Methenyltricarbonsäureäther löst sich in Salpetersäure ohne Wärmeentwicklung auf. Die Lösung, welche beim Erwärmen sich nicht zersetzt, giebt beim Eintragen in Wasser ein Oel, das nach dem Trocknen der Formel $NO_2 . C(CO_2C_2H_5)_3$ entsprechende Zahlen liefert; s. a. *d. Ber.* XXIII, Ref. 62 u. 64. Freund.

Verhalten der Methandisulfosäure und Methantrisulfosäure gegen Salpetersäure, von A. P. N. Franchimont und E. A. Klobbie (*Rec. trav. chim.* IX, 223—224). Verfasser haben die Vermuthung, dass die Methandi- und trisulfosäure durch Salpetersäure nicht angegriffen werden, durch das Experiment bestätigt gefunden. Freund.

Ueber die Umwandlung von α-Diketonen in alkalischer Lösung, von S. Hoogewerff und W. A. van Dorp (*Rec. trav. chim.* IX, 225—237). Die Verfasser erklären die Reaction, welche sich beim Erhitzen von α-Diketonen mit Alkali vollzieht, z. B. die Umwandlung des Benzils in Benzilsäure, in folgender Weise:

$$\begin{array}{l} C_6H_5CO \\ \quad | \\ \quad OC-C_6H_5 \end{array} + KOH = \begin{array}{l} (OH) \\ C_6H_5 \end{array}\!\!>C-OK \\ \qquad\qquad\qquad | \\ \qquad\qquad O=C-C_6H_5 \quad = \begin{array}{l} (OH) \\ C_6H_5 \end{array}\!\!>C-C_6H_5. \\ \qquad\qquad\qquad\qquad | \\ \qquad\qquad\qquad O=C-OK$$

Sie nehmen also an, dass sich innerhalb des Moleküls eine Wanderung vollzieht, durch welche stabile Verbindungen gebildet werden. In derselben Weise deuten sie den Uebergang des Dichlor-β-naphtochinons in die Dichlorindenoxycarbonsäure, wie auch die Umwandlung der Rhodizonsäure in die Krokonsäure und einige ähnliche Reactionen. (Vergl. *diese Berichte* XXIII, Ref. 503.) Freund.

Ueber die Umwandlung des Dinatriumweinsäureäthylesters unter dem Einfluss des Chloräthyls, von E. Mulder (*Rec. trav. chim.* IX, 238—275). Aus den vielen Versuchen, welche sich in Kurzem nicht wiedergeben lassen, geht hervor, dass zwischen Dinatriumweinsäureäthyläther, Chloräthyl, den Umsetzungsproducten beider und Alkohol ein Gleichgewichtssystem existirt. Die Anwesenheit des Alkohols widersetzt sich der Reaction, wie die des Chloräthyls dieselbe begünstigt. Freund.

Zur Kenntniss des Formaldehyds, von G. Lösekann (*Chem. Ztg.* XIV, 1408). Durch Ausscheidung aus concentrirten wässrigen Formaldehydlösungen oder durch Eindampfen derselben, bis nach dem Erkalten Erstarrung eintritt, erhält man eine weisse Substanz von Butterconsistenz, welche als »Paraformaldehyd« bezeichnet wird. Zur Reinigung wurde das Product mit Alkohol verrieben und abgepresst, und, nachdem diese Operation mehrere Male wiederholt worden war, der Alkohol durch Aether verdrängt. Im Luftstrom getrocknet, wies die Substanz einen Gehalt von 91—92 pCt. Formaldehyd auf, während der Formel $6\,CH_2O,\ H_2O$ 90.9 pCt. entsprechen. Verfasser glaubt daher dem Paraformaldehyd folgende Constitution:

$$OH.CH_2.O.CH_2.O.CH_2.O.CH_2.OCH_2.OCH_2OH$$

zuschreiben zu dürfen. Da der Körper bei vorsichtigem Erhitzen unter Wasserverlust in das sogenannte Trioxymethylen übergeht, ergiebt es sich, dass in letzterem mindestens sechs Moleküle Formaldehyd polymerisirt sein müssen und daher der Name »Hexaoxymethylen« zu bevorzugen sei. — Durch Einleiten von Salzsäure in eine wässrige Lösung von Formaldehyd tritt Abscheidung einer obenauf schwimmenden, dünnflüssigen Substanz ein; beim Fractioniren gingen die ersten Tropfen bei 25° über, dann stieg das Thermometer schnell auf 65°. Die Destillation wurde unterbrochen, als eine Abscheidung von Hexaoxymethylen eintrat. Die ursprüngliche Substanz hatte einen Gehalt von 46.2 pCt. Salzsäure, das Destillat zeigte einen solchen von 43.9 pCt., der Rückstand 50.2 pCt. Durch Ausschütteln des letzteren mit wenig Wasser wurde ein Product erhalten mit 55.1 pCt. Salzsäure, während die Verbindung $CH_2O,\ HCl$ 54.9 pCt. verlangt. Verfasser betrachtet die so gewonnene Substanz als Monochlormethylalkohol $Cl.CH_2(OH)$. — Die beim Einleiten von Salzsäure in den Formaldehyd zuerst sich abscheidenden Antheile stellen eine Vereinigung von zwei Molekülen Formaldehyd und einem Molekül Salzsäure dar. Man kann daher dieses Additionsproduct als Oxychlormethyläther $(OH)CH_2.O.CH_2Cl$ betrachten. Für das Hexamethylenamin wird die Formel

$$N\begin{cases} CH_2-N=CH_2 \\ CH_2-N=CH_2 \\ CH_2-N=CH_2 \end{cases}$$

als möglich hingestellt. Freund.

Zur Kenntniss der Induline, von E. Istel (*Chem. Ztg.* XIV, 1535). Durch Erhitzen von $2^1/_2$ Theilen salzsaurem Anilin mit 1 Theil salzsaurem Amidoazobenzol und 6 Theilen Wasser auf 70—80° lässt sich ein Indulin gewinnen; als Nebenproduct entsteht bei dieser Operation ein graufärbendes Spritnigrosin. Freund.

Ueber das Terpen der Massoyrinde, von R. Woy (*Arch. d. Pharm.* 228, 687—690). Die Abhandlung enthält eine Erwiderung auf die von Wallach (*diese Berichte* XXIII, Ref. 641) gegen eine Arbeit des Verfassers erhobenen Einwände (vergl. auch *diese Berichte* XXIII, Ref. 203).

Freund.

Ueber das Suberin und die Zellen des Korks, von F. A. Flückiger (*Arch. d. Pharm.* 228, 690—700). Die Abhandlung enthält die Resultate, zu welchen Gilson bei einer auf des Verf. Anregung unternommenen Untersuchung des Korks gelangt ist. — Fein zertheilter, zuvor mit Natriumcarbonat gereinigter Kork giebt schon in ¾ Stunden sein Suberin vollständig an eine dreiprocentige alkoholische Kalilösung ab, wobei auch das einstweilen noch nicht genug erforschte Cerin mitgeht. Indem Gilson die Flüssigkeit bei Siedehitze filtrirte, erhielt er bei der Abkühlung einen Niederschlag und eine Flüssigkeit F. Den ersteren kochte er mit Wasser aus, welches verschiedene, nicht weiter untersuchte Kaliumsalze wegführte und eine Masse zurückliess, aus der durch Krystallisation das Kaliumsalz der von Kügler entdeckten Phellonsäure gewonnen wurde. Die Flüssigkeit F, vom Alkohol befreit, mit Wasser verdünnt und mit Salzsäure versetzt, gab einen halbflüssigen Niederschlag; aus der davon abgegossenen Flüssigkeit wurde Glycerin gewonnen. Den Niederschlag löste Gilson in Aether, wusch die Salzsäure mit Wasser weg, entfernte den Aether, löste den Rückstand in Alkohol und kochte die Auflösung mit gepulvertem Kalicarbonat, bis sie alkalisch war, worauf sie mit einer alkoholischen Lösung von Magnesiumchlorid vollständig gefällt wurde. Der Niederschlag besteht aus dem Salze einer Säure, welche von Gilson als Phloionsäure bezeichnet wird. Aus der davon abgegossenen Flüssigkeit wurde schliesslich noch die halbflüssige Suberinsäure isolirt. Die Phellonsäure wurde aus Chloroform in mikroskopischen Nadeln vom Schmelzpunkt 95—96° erhalten; Gilson ertheilt ihr die Formel $C_{22}H_{43}O_3$. Durch Erhitzen auf 180° oder mit Salzsäure auf 105° geht sie in ein Anhydrid, $C_{44}H_{84}O_5$, über, welches bei 102° schmilzt. Ausser den schon beschriebenen Salzen wurde noch das krystallisirte Kalisalz durch Behandlung einer alkoholischen Lösung der Säure mit Kaliumhydroxyd in der Wärme bereitet. Die neu gewonnene Phloionsäure krystallisirt aus heissem Wasser in Nadeln. In kaltem Wasser ist sie unlöslich, schwer löslich in Chloroform und Aether, leicht in Alkohol. Schmelzpunkt 62—63°. Gilson ertheilt ihr die Formel $C_{22}H_{42}O_8$. Von Salzen wurden untersucht das Kalium-, Baryum-, Silber- und Magnesiumsalz. Die Suberinsäure bildet in gelinder Wärme eine mit Alkohol, Aether, Chloroform, nicht mit Petroläther mischbare Flüssigkeit. Die Alkalisalze sind in Wasser und Alkohol löslich; die Analysen weisen auf die Formel $C_{17}H_{30}O_3$.

Durch Erhitzen geht die Säure in eine feste, durchsichtige, unlösliche Masse über, die dieselbe Zusammensetzung aufweist. Zum Schluss wird noch folgender Farbreaction der Phellonsäure gedacht: bringt man die mit einer verdünnten, weingeistigen Jodlösung befeuchtete Säure mit Schwefelsäure zusammen, so entsteht eine schöne, rothviolette Färbung. Die Suberinlamelle der Korkzellen von Quercus Suber nimmt, mit wässeriger Kalilauge behandelt, rothviolette Färbung an. Diese Färbung ist nicht, wie früher angenommen wurde, durch Cellulose, sondern durch Phellonsäure bedingt. Freund.

Ueber die Bestandtheile des Creolin-Pearson, von Max Pfrenger (*Arch. d. Pharm.* 228, 701—713). Das Creolin besteht nach den Untersuchungen des Verfassers im Wesentlichen aus Phenolen (12.6 pCt.), Kohlenwasserstoffen (44.9 pCt.), aus Harz (32.4 pCt.); ausserdem sind noch geringe Mengen (2.7 pCt.) basischer Stoffe darin enthalten. Die Phenole bestehen aus Spuren von Phenol, aus *o*-Kresol und *m*-Kresol in der Hauptmenge, ferner aus *m*-Xylenol (1 . 3 . 4), sowie aus etwas *o*-Xylenol. Die Kohlenwasserstoffe werden zum kleinen Theil aus den höheren Homologen des Benzols, die von 160—190° sieden, gebildet, in der Hauptmenge aber von Naphtalin, *α*-Methylnaphtalin, Acenaphten und Anthracen. Die Basen gehören zum grössten Theil der Chinolingruppe an. Freund.

Die Phenole des Birkenholztheers, von Max Pfrenger (*Arch. d. Pharm.* 228, 713—719). Der Birkenholztheer enthält der Hauptmenge nach Guajakol und Kreosol (1 . 3 . 4), ferner etwas Kresol und Xylenol (1 . 3 . 4). Freund.

Ueber schwefelhaltige ätherische Oele, von F. W. Semmler (*Arch. d. Pharm.* 229, 1—31, siehe *diese Berichte* XXIII, 3530). Zur Untersuchung gelangte das Rohöl der Asa foëtida, welches bei 9 mm Druck von 40—165° destillirte. Isolirt wurden aus demselben folgende Körper. 1) Ein Terpen $C_{10}H_{16}$ vom specifischen Gewicht 0.8602 bei 10°. Dasselbe dreht 32° 30′ rechts bei 100 mm Säulenlänge und ist wahrscheinlich identisch mit dem Pinen. Begleitet wird dieses Terpen, welches ein flüssiges Additionsproduct $C_{10}H_{16}Br_2$ liefert, von einer geringen Menge eines anderen, das ein festes Tetrabromid, $C_{10}H_{16}Br_4$, bildet. Diese Terpene finden sich in der ersten bis 65° siedenden Fraction des Rohöls und betragen etwa 6—8 pCt. des letzteren. 2) In dem bei 80—84° übergehenden Theile ist ein Disulfid $C_7H_{14}S_2$ enthalten. Spec. Gew. 0.9721 bei 15°. Es dreht 12° 30′ links bei 100 mm Säulenlänge. Mit Quecksilberchlorid behandelt, liefert es einen krystallinischen Niederschlag $C_7H_{14}S_2 . 2HgCl_2$. Bei der Destillation mit Zinkstaub wird es zu dem Monosulfid, $C_7H_{14}S$ reducirt. Das Disulfid ist im Rohöl zu 45 pCt. enthalten. 3) In der

Fraction 120—130° befindet sich das Disulfid $C_{11}H_{20}S_2$ (20 pCt. des Rohöls). Spec. Gew. bei 14° = 1.021. Sdp. 126—127° bei 9 mm Druck. Drehungsvermögen: 18° 30′ links. Es ist ein farbloses, leicht bewegliches Oel, welches in die Allylreihe gehört und durch Zinkstaub in die Verbindung $C_{11}H_{20}S$ übergeführt wird. 4) Die vierte Fraction von 133—145° enthält einen schwefelfreien Körper $(C_{10}H_{16}O)_n$, welcher das spec. Gew. 0.9639 bei 22° besitzt und 16° nach links dreht. Er findet sich zu 20 pCt. vor. Derselbe siedet unter gewöhnlichem Druck gegen 300°. Durch Behandlung dieses Oeles mit Natrium entsteht ein farbloses Sesquiterpen $C_{15}H_{24}$, welches unter 9 mm Druck bei 123° siedet. Spec. Gew. = 0.9241 bei 15°. Dasselbe liefert das bei 116° schmelzende Hydrochlorid $C_{15}H_{24}.2HCl$ und ist mit dem von Wallach aus Cubebenöl isolirten Sesquiterpen identisch. 5) Ferner finden sich noch geringe Mengen von zwei anderen Disulfiden: $C_8H_{16}S_2$, Sdp. 92—96° unter 9 mm Druck und $C_{10}H_{18}S_2$, Sdp. 112—116°.

Freund.

Ueber die giftigen Bestandtheile des Timbo's, eines brasilianischen Fischgiftes, von Franz Pfaff (*Arch. d. Pharm.* 229, 31 bis 48). Mit dem Namen »Timbo« bezeichnet man in Brasilien verschiedene Pflanzen, welche von den Eingeborenen zur Betäubung von Fischen Verwendung finden. Die von dem Verfasser untersuchte Droge stammt von einer zu den Leguminosen gehörigen Pflanze. Die Extraction wurde mit Alkohol vorgenommen, welcher beim Concentriren eine syrupöse Masse hinterliess. Letztere wurde nach dem Waschen mit Wasser in Aether gelöst und diese Lösung durch Behandlung mit Soda entfärbt. Beim Verdunsten des Aethers hinterbleibt eine im Exsiccator über Schwefelsäure fest werdende, amorphe Masse, das Rohtimboïn. Ausbeute 1.89 pCt. Bei einer zweiten Darstellung wurde der alkoholische Auszug mit Bleiessig gefällt, das Filtrat mit Natriumsulfat entbleit, neutralisirt und stark eingedampft. Die ausgeschiedene syrupöse Masse wurde, wie oben angegeben, weiter behandelt. Bei der Behandlung des Rohtimboïns mit wenig kaltem Alkohol bleiben einige Krystallnadeln (A) ungelöst zurück. Die nach Verdampfung des alkoholischen Filtrats hinterbleibende Masse wurde mit Petroläther extrahirt, welcher ein gelbgefärbtes Oel (B) zurücklässt. Das in Petroläther Unlösliche wurde durch wiederholtes Auflösen in Benzol und Ausfällen mit Petroläther gereinigt und schliesslich reines »Timboïn« in Form von sandigen, krystallinischen Körnern gewonnen, die bei circa 83° schmelzen. Analyse und Moleculargewichtsbestimmung weisen auf die Formel $C_{27}H_{26}O_8$. In Aether, Alkohol, Benzol, Eisessig, Toluol und besonders in Chloroform ist die Substanz leicht löslich, schwer in Petroläther, unlöslich in Wasser. Die alkoholische Lösung wird weder durch Jodlösung noch durch Gerbsäure gefällt. Die vorher erwähnten Krystallnadeln (A) stellen

Anhydrotimboïn, $C_{27}H_{24}O_7 + {}^1/_2aq$, vor. Bestätigt wurde diese Auffassung durch das Experiment, indem es gelang, das Timboïn durch Erhitzen mit Salzsäure und Alkohol in jene Verbindung überzuführen. Dieselbe ist nicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol, Aether, Ligroïn und Benzol, etwas leichter in Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Der Schmelzpunkt der ganz reinen Substanz liegt bei 215—216°. Die toxischen Eigenschaften gehen bei der Verwandlung des Timboïns in die Anhydroverbindung verloren. Durch energische Bromirung des Anhydrotimboïns wurde ein bei 259.5—260° schmelzendes Product gewonnen (C = 48.5, H = 3.45, Br = 28.2 pCt.), welches einen Schluss auf die Zusammensetzung des Ausgangsproductes nicht zulässt. Das weiter oben erwähnte ölige Product (B) wurde durch Destillation mit Dampf gereinigt und gab bei der Analyse Zahlen, die auf die Zusammensetzung $C_{10}H_{16}O$ deuten. Verfasser hat dieser campherähnlichen Substanz den Namen »Timbol« gegeben.

Freund.

J. van de Moer's Untersuchung über Cytisin und über die Identität von Ulexin und Cytisin, mitgeteilt von P. C. Plugge (*Arch. d. Pharm.* 229, 48—68). Da Cytisin, im Gegensatz zu den von Husemann und Marmé gemachten Angaben, in Chloroform leicht löslich ist, lässt sich nach van de Moer's Beobachtungen das Cytisin leicht gewinnen, wenn man das wässerige Extract der zerquetschten Samen von Cytisus Laburnum nach dem Concentriren und darauf folgender Reinigung mittelst Bleiacetats, alkalisch macht und wiederholt mit Chloroform ausschüttelt. Man destillirt alsdann den grössten Theil des Chloroforms ab und erhält auf Zusatz von Aether das Cytisin in reinem Zustande. Die freie Base, fällt aus den Salzlösungen der Schwermetalle die Hydroxyde und setzt Ammoniak aus seinen Verbindungen in Freiheit. Der Schmelzpunkt wurde bei 150—151.5° beobachtet. Eine sehr empfindliche Reaction giebt das Cytisin oder seine Salze mit einer Lösung eines Ferrysalzes. Es entsteht dabei eine Rothfärbung, die auf Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd verschwindet um alsdann bei Erwärmung sich in Blau zu verwandeln. Die Löslichkeit der Base in Chloroform ermöglicht, in Verbindung mit der eben erwähnten Farbreaction den Nachweis des Cytisins bei Vergiftungsfällen. Die Analysen der freien Base führten zur Formel $C_{11}H_{16}N_2O$. Zum Schluss wird die Identität des in Ulex europaeus L. aufgefundenen Ulexins mit dem Cytisin nachgewiesen. (Siehe auch: Buchka u. Magelhaës, *diese Berichte* XXIV, Ref. 253 und 674). Freund.

Notiz über Angelicasäure, von Ernst Schmidt (*Arch. d. Pharm.* 229, 68—71). Verfasser hat Präparate von Angelicawurzel, die vor vielen Jahren bereitet worden sind, neuerdings untersucht und dabei gefunden, dass durch das Aufbewahren allein eine Umwandlung der Angelicasäure in Methylcrotonsäure nicht erfolgt. Freund.

Ueber das Triazobenzol, von G. Oddo (*Gazz. chim.* XX, 798 bis 802). Durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf Diazobenzolperbromid entsteht in quantitativer Ausbeute Triazobenzol nach der Gleichung: $C_6H_5N_2Br_3 + 2C_6H_5N_2H_3 = C_6H_5N_3 + C_6H_4Br.NH_2, HBr + C_6H_5N_2H_3.HBr$. Man verfährt zweckmässig so, dass man Diazobenzolperbromid aus Diazobenzolchlorid durch Brom fällt und alsbald unter Eiskühlung Phenylhydrazin hinzufügt und über Nacht sich selbst überlässt. Durch Filtration, Destillation im Dampfstrom und schliesslich durch Destillation unter vermindertem Druck wird die Substanz gereinigt. Das spec. Gewicht des Triazobenzols wurde $d_{0°} = 1.12399$, der Brechungsindex für gelbes Licht $n_D = 1.5597$ gefunden. Ein Vergleich der physikalischen Eigenschaften zeigt, dass das Triazobenzol ebenso wie die substituirten Triazobenzole den entsprechenden halogensubstituirten Benzolen ähnlich nahe steht, wie die Curtius'sche Stickstoffwasserstoffsäure den Halogenwasserstoffsäuren.

Foerster.

Ueber ein neues aus dem Extract von Chrysanthemum erhaltenes Alkaloïd, von F. Marino-Zuco (*Atti d. R. Acc. d. Lincei Rndct.* 1890, I. Sem., 571—575). Aus den Blüthen von Chrysanthemum cinerariaefolium zieht Aether ein Paraffin und ein höheres Homologes des Cholesterins von der Formel $C_{28}H_{48}O$ aus. Die durch Aether erschöpften Blüthen wurden mit heissem Alkohol ausgezogen. Derselbe hinterliess reichliche Mengen einer halbflüssigen Masse, von welcher, nachdem durch Aether die fettartigen Substanzen entfernt waren, heisses Wasser den grössten Theil auflöst. Es hinterbleibt eine feste, amorphe, röthliche Substanz, welche in Aether unlöslich, in Alkohol schwer löslich ist und bei der trockenen Destillation neben phenolartigen Producten ein prächtig azurblaues Oel giebt. Der wässrige Auszug wird durch essigsaures Blei von Gerb- und Extractivstoffen, sowie von einem Glucosid befreit. Das letztere lässt sich in Gestalt von Nädelchen erhalten, welche, wenn sie rein sind, in Wasser unlöslich, in Alkohol und Eisessig schwer löslich sind und mit Salzsäure in Zucker und einen goldgelben, flockigen, in Alkohol und kaustischen wie kohlensauren Alkalien leichtlöslichen, in Wasser und Säuren unlöslichen Körper gespalten werden. Das Filtrat vom Bleiniederschlage wird nach Entfernung des überschüssigen Bleis mit Salzsäure eingedampft; der Rückstand wird mit absolutem Alkohol aufgenommen, die erhaltene Lösung eingedampft und dies wiederholt, bis der Rückstand in Alkohol vollkommen löslich ist. Aus der wässrigen Lösung desselben fällt Goldchlorid ein flockiges Goldsalz einer Base. Dasselbe wird durch Schwefelwasserstoff zersetzt, filtrirt, abgedampft und aus der gereinigten Lösung des Rückstandes auf's Neue gefällt. Nun löst man zur Entfernung noch vorhandenen Calcium-

sulfats in Alkohol, verdünnt mit dem doppelten Volumen Aether, filtrirt, dampft ab und krystallisirt das erhaltene Goldsalz aus Wasser um. Das Salz hat die Formel $C_{14}H_{30}O_3N_2Cl_2$, $2AuCl_3$, das Chlorhydrat der entsprechenden Base, des Chrysanthemins, ist sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether; in seiner wässrigen Lösung erzeugen Platinchlorid, Pikrinsäure, Gerbsäure, Phosphorwolframsäure, Quecksilberchlorid keine Niederschläge; Kaliumwismuthjodid giebt einen gelben, Kaliumquecksilberjodid einen gelblichweissen, Natriumplatinjodid einen braunen Niederschlag. Die freie Base wurde noch nicht in reinem Zustande gewonnen. Foerster.

Einwirkung von Glycerin auf Eieralbumin, von V. Grandis (*Atti d. R. Acc. d. Lincei Rndct.* 1890, II. Sem., 138—145). Berthelot hat bereits vor geraumer Zeit gefunden, dass Glycerin bei Gegenwart von Eiweiss in Zucker umgewandelt wird. Fügt man zu der mit Glycerin gekochten Lösung von Eieralbumin das 10fache Volumen Alkohol und etwas Aether, so scheidet sich ein weisser, flockiger Körper ab. Derselbe wird beim Kochen mit Wasser, in welchem er sich, namentlich in der Wärme, reichlich löst, nicht coagulirt, auch Essigsäure oder Salzsäure verändern seine Lösung nicht. Concentrirte Kochsalz- oder Glaubersalzlösung bringen keine Trübung hervor; setzt man nun aber einen Tropfen Essigsäure hinzu, so fallen Flocken aus, welche sich beim Erwärmen lösen und beim Erkalten wieder ausscheiden. Salpetersäure bringt eine Fällung hervor, welche sich beim Erwärmen wieder löst; macht man die Lösung alkalisch und fügt etwas Kupfersulfat hinzu, so erhält man eine schön violette Färbung. Durch die anderen Reagentien auf Eiweisskörper wird der Körper stets in der für diese bekannten Weise gefällt. Die bei 100° getrocknete Substanz enthielt nach Abzug der Asche im Mittel 49.07 pCt. Kohlenstoff, 7.67 pCt. Wasserstoff, 12.00 pCt. Stickstoff. Während die vorbeschriebenen Reactionen den Körper als Hämialbumose erscheinen lassen konnten, kann man das Analysenergebniss damit nicht in Einklang bringen; man müsste ja dann auch eine hydratisirende Wirkung des Glycerins annehmen, welche bisher noch nirgends beobachtet ist. Zur Umwandlung des coagulirbaren Eiweisses in nicht coagulirbares bedarf es keiner erhöhten Temperatur; bei längerer Einwirkungsdauer des Glycerins geht der Process auch bei gewöhnlicher Temperatur vor sich, und die Umwandlung wird bei Anwesenheit von genügenden Mengen Glycerin eine vollständige. Bei Anwendung unreinen Glycerins geht die Reaction nicht von Statten. Wird durch Glycerin verändertes Eiweiss in Wasser gelöst und die Lösung mit wenig Alkohol versetzt, so erscheinen nach mehreren Monaten glänzende, rhombische Blättchen, von denen die grösseren gekrümmte Flächen bilden; sie sind unlöslich in warmem Wasser, Schwefelsäure und concentrirtem

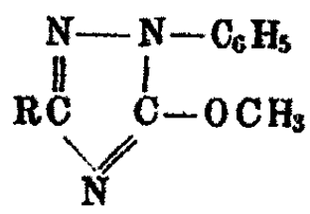
Alkali; ihre Menge war zu einer eingehenden Untersuchung aber bisher zu gering.

Foerster.

Ueber die Synthese des *c*-Aethylpyrrols, von U. Zanetti (*Atti d. R. Acc. d. Lincei Rndct.* 1890, II. Sem., 206—208). Es hat sich herausgestellt, dass das beim Behandeln von Pyrrolkalium mit Jodäthyl neben *n*-Aethylpyrrol entstehende *c*-Aethylpyrrol (*diese Berichte* XXII, 2517) mit dem von Dennstedt und Zimmermann (*diese Berichte* XIX, 2189) durch Einwirkung von Paraldehyd auf Pyrrol bei Gegenwart von Zinkchlorid dargestellten *c*-Aethylpyrrol identisch ist. Man braucht das entsprechende Acetylderivat nur mit Benzaldehyd und wässrigem Kali eine halbe Stunde am Rückflusskühler zu kochen, um es in das entsprechende Cinnamylderivat zu verwandeln, welches sich leicht identificiren lässt. Gleichzeitig hat sich ergeben, dass ein anderes *c*-Aethylpyrrol bei obiger Reaction ausserdem nicht entsteht.

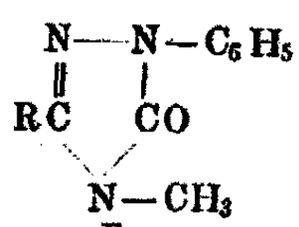
Foerster.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf Acetylurethan-1-Phenyl-3-methyl-5-pyrodiazolon und seine Derivate, von A. Andreocci (*Atti d. R. Acc. d. Lincei Rndct.* 1890, II. Sem., 209—213). Das früher (*diese Berichte* XXII, Ref. 737) beschriebene 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrodiazolon giebt ein Mononitroderivat, welches bei 210° sublimirt, bei 296—297° schmilzt und in Nadeln krystallisirt. Bei der Oxydation mit Permanganat giebt das Diazolon die 1-Phenyl-5-pyrodiazolon-3-carbonsäure, welche in kleinen Prismen krystallisirt. Ihr Mononatriumsalz (Na in CO_2H) ist in warmem Wasser wenig löslich, das Dinatriumsalz ist sehr leicht löslich; Silbernitrat fällt aus den Lösungen beider Salze dasselbe Disilbersalz. Bei 174—180° spaltet die Säure Kohlensäure ab, und es entsteht 1-Phenyl-5-pyrodiazolon, Nadeln vom Schmp. 182—183°. Chlorhydrat und Platinsalz dieser Substanz sind sehr leicht dissociirbar. Behandelt man die Silbersalze von Phenylpyrodiazolon resp. von Phenylmethylpyrodiazolon bei gewöhnlicher Temperatur mit Jodmethyl, so erhält man ein flüssiges, durch Salzsäure leicht verseifbares Mono- resp. Dimethylphenylpyrodiazolon. Methylirt man jedoch bei 140—170° bei Gegenwart von Methylalkohol, so erhält man feste, den vorigen isomere Verbindungen, welche auch durch rauchende Salzsäure nicht mehr angegriffen werden. Die flüssigen Methylirungsproducte gehen beim Erhitzen auf 200° in die festen Verbindungen über. Es erscheint zweifelhaft, ob diesen Substanzen die Formeln:



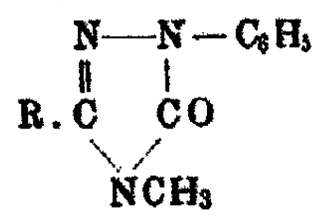
Flüssig

und

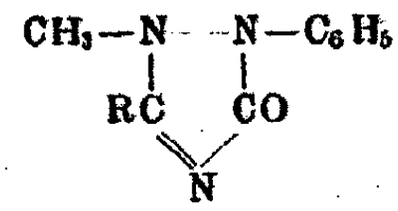


Fest

oder analog dem Antipyrin die Formeln:



und



zu geben sind. Das feste 1-Phenylisomethyl-5-pyrodiazolon krystallisirt aus Wasser in Nadeln (Schmp. 94—95°) und giebt ein durch Wasser leicht dissociirbares Chlorhydrat, sowie ein saures Silbersalz, ganz wie das Phenylmethylpyrodiazolon. Festes Phenyldimethylpyrodiazolon bildet lange, spitzwinklige Prismen vom Schmp. 83°. — Phosphorpentachlorid substituirt bei 150—170° im Phenylmethylpyrodiazolon 1 H durch 1 Cl und giebt $C_9H_8OClN_3$, Nadeln vom Schmp. 246.5—247.5°. Phosphorpentachlorid wirkt bei Anwesenheit von Phosphortrichlorid wasserentziehend, ebenso wie Phosphorpentoxyd, indem sich der Körper $C_9H_8N_3 . O . C_9H_8N_3$ bildet, welcher aus Essigäther in schönen, hexagonalen Tafeln vom Schmp. 140—141° krystallisirt. — Phosphorpentasulfid wirkt auf Phenylmethyl- und Phenyldimethylpyrodiazolon in noch nicht näher aufgeklärter Reaction reducirend ein, indem aus beiden Körpern die Base $C_9H_9N_3$ unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff und Methylsulfid entsteht. Die Base krystallisirt aus Wasser in sehr langen Prismen vom Schmp. 86—87°, ist mit Wasserdampf flüchtig und bereits unter 100° sublimirbar. Chlorhydrat und Chloroplatinat sind stabil. Der Körper ist eine tertiäre Base; das Jodmethylat schmilzt bei 185—186°; die entsprechende quaternäre Base und ihre Salze konnten leicht erhalten werden; die Base löst Thonerde, ihr Platinsalz krystallisirt aus warmem Wasser in regulären Octaëdern. Eine ganz analoge Base, $C_8H_7N_3$, erhält man aus Phenylpyrodiazolon oder aus Phenylisomethylpyrodiazolon beim Behandeln mit Phosphorpentasulfid. Die Base bildet Prismen vom Schmp. 42°, ihr Jodmethylat schmilzt bei 142—145°, die entsprechende quaternäre Base ist der oben erwähnten durchaus analog. Foerster.

Einwirkung von Phtalsäureanhydrid auf Amidoterpentin, von L. Pesci (*Gazz. chim.* XXI, 1—4). Giesst man Amidoterpentin auf Phtalsäureanhydrid, so findet eine heftige Reaction unter starker Wärmeentwickelung statt; bei 150° entwickelt sich Wasser, und es entsteht das aus Ligroïn in rechtwinklichen Tafeln krystallisirende Pinenphtalimid, $C_6H_4(CO)_2NC_{10}H_5$. Dasselbe schmilzt bei 90 bis 100°, ist unlöslich in Wasser, aber leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Aether; in ätherischer Lösung ist $[\alpha]_D = -35° 38'$. Der Körper löst sich in warmer Kalilauge; beim Erkalten krystallisirt das Calciumsalz der Pinenamidophtalsäure in Nadeln. Die

freie Säure wird aus der Lösung in Alkali durch Salzsäure gefällt und krystallisirt aus ihrer Lösung in Chloroform auf Zusatz von Ligroïn in schönen Nadeln vom Schmp. 109—111°, die wenig beständig sind. Das Silbersalz ist amorph. Foerster.

Ueber das *p*-Propylisopropylbenzol, von M. Fileti (*Gazz. chim.* XXI, 4—22). Das *p*-Propylisopropylbenzol wird dargestellt, indem man 25 g *p*-Bromcumol mit 31 g Propylbromid und 9 g Natrium in 50 g wasserfreiem Aether zusammenbringt und die Reaction durch Erwärmen in lauem Wasser einleitet; ist die Reaction eingetreten, so sorgt man zunächst durch gute Kühlung dafür, dass sie nicht zu stürmisch wird; schliesslich erwärmt man einige Stunden auf dem Wasserbade, fügt neue 3 g Na. und 8 g Propylbromid hinzu und erwärmt auf's Neue. Nach Verjagen des Aethers fractionirt man den Rückstand und fängt den zwischen 210—220° übergehenden Antheil gesondert auf. (Ausbeute 59 pCt. der Theorie). *p*-Propylisopropylbenzol siedet unter 745.45 mm Druck bei 213.5—215.5°. Bei der Oxydation mit Salpetersäure (spec. Gew. 1.3), die mit dem gleichen Vol. Wasser verdünnt ist, giebt das *p*-Propylisopropylbenzol nur *p*-Propylbenzoësäure und Terephtalsäure. Durch Salpetersäure (spec. Gew. 1.48) erhält man ein öliges, nicht unzersetzt destillirbares Mononitroproduct. In demselben scheint ein Gemenge zweier isomeren Körper vorzuliegen, da bei der Reduction zwei Amidoderivate entstehen, von denen allerdings nur das zweite analysirt werden konnte. Die eine von geringerer Menge entstehende Base siedet zwischen 240 und 260°, ihr Acetylderivat bildet perlmutterglänzende Blättchen vom Schmp. 87—88°. Die zweite Base siedet bei 260—265°, ihr Acetylderivat krystallisirt in langen Nadeln, Schmp. 70—71°. Bei der Nitrirung des *p*-Propylisopropylbenzols mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1.51 entsteht ein öliges Dinitroproduct, welches mit Wasserdämpfen übergeht, aber für sich nicht unzersetzt destillirt werden kann. Durch Bromiren (50 g *p*-Propylisopropylbenzol, 53 g Brom und 5 g Jod) unter starker Kühlung entsteht ein bei 265° unter 738.6 mm Druck destillirendes Monobrompropylisopropylbenzol, welchem nach seinen Oxydationsproducten die Formel $C_6H_3.\overset{1}{C}H(CH_3)_2.\overset{2}{B}r.CH_2\overset{4}{C}_2H_5$ zukommt. Oxydirt man nämlich mit Salpetersäure (spec. Gew. 1.38), welche mit dem gleichen Vol. Wasser verdünnt ist, in der Siedehitze kürzere Zeit (10 Std.), so erhält man *m*- und *o*-Brom-*p*-propylbenzoësäure; bei längerer Kochzeit (20—25 Std.) entstehen *m*-Bromcumin- und Bromterephtalsäure. Die beiden ersteren Säuren sind bislang noch nicht bekannt. Nachdem sie durch Wasserdampf aus der Reactionsmasse abgeschieden sind, gelingt ihre Bromirung durch eine systematisch fractionirte Krystallisation aus Petroleumäther, in welchem die *o*-Säure schwerer löslich ist. *o*-Brom-*p*-propylbenzoësäure

krystallisirt in langen Nadeln vom Schmp. 130—130.5°. Ihre Constitution ergiebt sich für den Verfasser aus dem Umstande, dass bei weiterer Oxydation des ursprünglichen Kohlenwasserstoffes *m*-Bromcuminsäure entsteht, zu $C_6H_3 . \overset{1}{CO_2}H . \overset{2}{Br} . \overset{4}{C_3H_7}$. Dann bleibt für die zweite Brom-*p*-propylbenzoësäure nur übrig, dass sie die *m*-Brom-*p*-propylbenzoësäure ist; dieselbe krystallisirt in mikroskopischen, rhombischen Blättchen, welche bei 108—109° schmelzen. Verfasser erkennt an, dass zur Klarstellung dieser Oxydationsvorgänge noch Manches fehlt. Wendet man bei der Bromirung des *p*-Propylisopropylbenzols überschüssiges Brom an, so erhält man ein flüssiges, nicht unzersetzt destillirbares Dibrom-*p*-propylisopropylbenzol. Nitrirt man dies mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1.51, so geht es in Dibromdinitro-*p*-propylisopropylbenzol über, wollige, farblose Nädelchen vom Schmp. 124—125°, welche in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, ausser in Petroleumäther, sehr leicht oder ziemlich leicht löslich sind. Sulfurirt man das *p*-Propylisopropylbenzol anfangs bei gewöhnlicher, später bei erhöhter Temperatur mit 75 g gewöhnlicher und 75 g rauchender Schwefelsäure auf 50 g Kohlenwasserstoff, so resultiren eine *α*- und eine *β*-Sulfosäure, welche sich durch ihre Magnesiumsalze trennen lassen, von denen das der ersteren Säure das schwerer lösliche ist. *α*-Propylisopropylbenzolsulfosäure ist eine zerfliessliche, krystallinische Substanz, welche bei 74° schmilzt und in Alkohol leicht löslich ist. Das Natriumsalz krystallisirt mit $4 H_2O$, das Bleisalz sowie das Baryumsalz mit $1 H_2O$, das Magnesiumsalz enthält $7 H_2O$, das Zinksalz $8 H_2O$. Das Chlorid der Säure ist flüssig; das Amid krystallisirt in langen Nadeln vom Schmp. 93 bis 94° aus Petroleumäther, das Anilid ist in Petroleumäther und Wasser unlöslich, in anderen Lösungsmitteln löslich und schmilzt bei 107—109°. Von der *β*-Propylisopropylbenzolsulfosäure wurde das Magnesiumsalz erhalten, welches mit $6 H_2O$ krystallisirt und sich sehr leicht in Wasser löst. Aus diesem Salz wurde das Chlorid und aus diesem das Amid der Säure gewonnen. Das letztere krystallisirt aus Schwefelkohlenstoff in perlmutterglänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 100—101° und ist sehr schwer löslich in Petroleumäther. Foerster.

Ueber *p*-Dipropylbenzol, von M. Fileti (*Gazz. chim.* XXI, 22—28). Das von Körner (*diese Berichte* XVI, 417) bereits dargestellte *p*-Dipropylbenzol gewann Verfasser in ähnlicher Weise wie das *p*-Propylisopropylbenzol (vergl. das vorhergehende Referat). Es erwies sich als zweckmässig, die bei einer Operation zur Verwendung kommenden Substanzmengen zu verdoppeln. Die Ausbeute betrug 60 pCt. der Theorie. Das *p*-Dipropylbenzol siedet unter 745.45 mm Druck bei 220—221°. Bei der Oxydation mit Salpetersäure (spec. Gew. 1.3), welche mit dem gleichen Vol. Wasser verdünnt ist, liefert das

p-Dipropylbenzol *p*-Propylbenzoësäure und Terephtalsäure neben einer kleinen Menge einer stickstoffhaltigen bei 172° schmelzenden Säure, welche mit Wasserdämpfen nicht flüchtig und in Benzol löslich ist. Schliesslich entsteht noch in sehr geringer Menge eine Säure, deren Methyläther bei 79° schmilzt. Beim Nitriren von Dibromdipropylbenzol mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1.51 erhält man ein Dinitrodibromdipropylbenzol, welches in farblosen, schiefwinklichen Prismen aus Petroleumäther krystallisirt; Schmp. 145°. Während Körner (loc. cit.) beim Sulfuriren von Dipropylbenzol nur eine Sulfosäure erhielt, gelang es dem Verfasser neben der mit der Körnerschen identischen α-Säure auch, wenngleich in geringer Menge, eine β-Sulfosäure in Gestalt ihres leicht löslichen Blei- resp. Magnesiumsalzes zu isoliren. Die Salze der α-Dipropylbenzolsulfosäure, von denen das Baryumsalz, entgegen früheren Angaben (loc. cit. und *diese Berichte* XVI, 2512) mit $1\,H_2O$ krystallisirt, haben denselben Krystallwassergehalt wie die entsprechenden der α-Phenylisopropylbenzolsulfosäure (vergl. das vorhergehende Referat) und sind denselben wahrscheinlich isomorph. Das Amid wurde mit den von Remsen und Keiser beobachteten Eigenschaften (*diese Berichte* XVI, 2512) in schönen diamantglänzenden Rhomboëdern aus Schwefelkohlenstoff krystallisirt erhalten. Von der β-Dipropylbenzolsulfosäure wurde nur das Amid näher untersucht. Es krystallisirt in ähnlichen perlmutterglänzenden Blättchen, wie das Amid der β-Propylisopropylbenzolsulfosäure, schmilzt aber bei 106—107°. Foerster.

Derivate der Cuminsäure, von M. Fileti und F. Crosa (*Gazz. chim.* XX, 28—41). Die Verfasser haben bereits früher (*diese Berichte* XX, Ref. 140) durch Oxydation von Bromcymol die auch damals schon bekannte Metabromcuminsäure erhalten. Jetzt stellen sie dieselbe dar, indem sie 10 g Cuminsäure in 50 g Brom lösen, die Metabromcuminsäure auskrystallisiren lassen und diese nach wiederholtem Waschen mit Wasser aus verdünntem Alkohol umkrystallisiren. Der Schmelzpunkt der reinen Säure wird bei 150—151° gefunden. Das Magnesiumsalz bildet seideglänzende, in kaltem Wasser schwer lösliche Nadeln, welche 8 Mol. Wasser enthalten und dieselben bei 160° verlieren. Der Methyläther sowohl, wie das Chlorid der Säure sind Flüssigkeiten, welche nicht unzersetzt destilliren; das Amid ist in Alkohol und Aether löslich und krystallisirt aus Benzol in seideglänzenden Nadeln vom Schmp. 103—104°. Durch Nitrirung von 10 g Bromcuminsäure mit 250 g Salpetersäure (spec. Gew. 1.50) bei 60—70° und darauf folgendes Umkrystallisiren des durch Eingiessen in kaltes Wasser gefällten Productes aus heissem Benzol erhält man drei Mononitrobromcuminsäuren. Die erste vom Schmp. 238—239° krystallisirt beim Erkalten der benzolischen Lösung aus (s. u.); beim

Eindampfen der Mutterlauge erhält man grosse rhombische Prismen vom Schmp. 138—139°, und schliesslich schiessen aus den letzten Mutterlaugen Krystalle vom Schmp. 159—160° an.

s-o-Nitro-*m*-bromcuminsäure (Schmp. 138—139°) löst sich in Alkohol, Aether und Benzol, nicht aber in Petroleumäther; ihr Ammoniumsalz bildet breite, gelbe, in Wasser leicht lösliche Krystalle; das Magnesiumsalz krystallisirt in dünnen, hellgelben, in kaltem Wasser schwer löslichen Nadeln, welche ihre 4 Mol. Krystallwasser erst bei 200° verlieren. Die Constitution der Säure ist $C_6H_2.\overset{1}{C}O_2H.\overset{3}{B}r.C_3\overset{4}{H}_7.\overset{6}{N}O_2$; denn bei der Reduction mit Natriumamalgam giebt sie die von Widman (*diese Berichte* XIX, 270) beschriebene *o*-Amidocuminsäure. Reducirt man die ammoniakalische Lösung mit Eisenvitriol und krystallisirt nach dem Fällen mit Essigsäure aus verdünntem Alkohol um, so erhält man die *s-o*-Amido-*m*-bromcuminsäure, lange, glänzende, bräunliche Nadeln vom Schmp. 166—167°, die im Wasser schwer, in Alkohol leicht löslich sind. Diazotirt man diese Säure mit Aethylnitrit, so erhält man kleine, rhombische Prismen des Diazoamidoderivates, welches bei langsamem Erhitzen bei 134° schmilzt und durch starke Bromwasserstoffsäure in *p*-Dibromcuminsäure übergeht. Dieselbe krystallisirt aus Petroleumäther in triklinen Prismen vom Schmp. 148—149° und giebt durch Oxydation mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1.06 Paradibromterephtalsäure, Schmp. 315—316° (vergl. *diese Berichte* XXII, Ref. 234). Oxydirt man mit Salpetersäure von der Dichte 1.12, so erhält man *p*-Dibromnitroterephtalsäure, welche aus Wasser in dünnen, hellgelb gefärbten Blättchen vom Schmp. 257—258° krystallisirt. Nitrirt man Dibromcuminsäure mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1.52, so resultirt *p*-Dibromnitrocuminsäure aus Wasser in glänzenden, gelben Blättchen vom Schmp. 199—200°. Dieselben sind in Benzol und Alkohol leicht, in Petroleumäther kaum löslich.

v-o-Nitro-*m*-bromcuminsäure, reinweisse Nadeln vom Schmp. 238—239°, welche in Wasser und Petroleumäther unlöslich, in Alkohol, Aether und warmem Benzol löslich sind. Das Ammoniumsalz bildet farblose, lange Nadeln. Da die vorliegende Säure ebenso wie die *s-o*-Nitro-*m*-bromcuminsäure bei der Reduction mit Natriumamalgam die bei 113—114° schmelzende *o*-Amidocuminsäure giebt, so ergiebt sich ihre Constitution zu $C_6H_2.\overset{1}{C}O_2H.\overset{2}{N}O_2.\overset{3}{B}r.\overset{4}{C}_3H_7$. Durch Reduction mit Eisenvitriol und Ammoniak geht die Säure über in *v-o*-Amido-*m*-bromcuminsäure, welche aus verdünntem Alkohol in zugespitzten, sechsseitigen Prismen vom Schmp. 173—174° krystallisirt. Beim Diazotiren mit Aethylnitrit erhält man die bei 120° unter Zersetzung schmelzende Diazoamidoverbindung, welche mit starker Bromwasserstoffsäure in *o*-Dibromcuminsäure übergeht. Diese

scheidet sich aus Petroleumäther in rechtwinkligen, röthlichgelben Prismen vom Schmp. 128—129° ab, welche in Alkohol, Aether und Benzol leicht löslich sind. Die entsprechende Dibromterephtalsäure konnte nicht erhalten werden; durch Oxydation mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1.06—1.12 erhält man *o*-Dibromnitroterephtalsäure. Dieselbe krystallisirt aus Wasser, erweicht bei 275° und schmilzt bei 280—281°, in Alkohol ist sie löslich, in Benzol unlöslich.

m-Nitro-*m*-bromcuminsäure. Die aus den letzten benzolischen Mutterlaugen der Nitrirungsproducte der Metanitrocuminsäure anschiessenden Krystalle vom Schmp. 159—160° wurden in so geringer Menge erhalten, dass nur eine orientirende Analyse mit ihnen ausgeführt werden konnte. Dieselbe ergab, dass hier wahrscheinlich die dritte isomere Nitrobromcuminsäure $C_6H_2.\overset{1}{CO_2H}.\overset{3}{Br}.\overset{4}{C_3H_7}.\overset{5}{NO_2}$ vorliegt.

Foerster.

Ueber die Isopropylphenylglycolsäure und ihre Derivate, von M. Fileti und V. Amoretti (*Gazz. chim.* XXI, 41—52). Die bereits bekannte Isopropylphenylglycolsäure wird zweckmässig folgendermaassen dargestellt: 15 g Cuminaldehyd werden mit 9 g Cyankalium vermischt und mit Wasser befeuchtet. Auf das Gemisch lässt man langsam 13 g Salzsäure (spec. Gew. 1.20) tropfen, während man mit Eis kühlt; dann fügt man einen Ueberschuss von Salzsäure hinzu, lässt 24 Stunden stehen, wäscht mit Wasser und krystallisirt den Rückstand aus Benzol um, nachdem man vorher die aus dem Cuminaldehyd stammenden Verunreinigungen durch Wasserdampf abgeblasen hat. Das Magnesiumsalz der Säure ist in Wasser sehr schwer löslich und enthält 4 Mol. H_2O; das ebenfalls in Wasser schwer lösliche Calciumsalz verliert sein $1^1/_2$ Mol. H_2O bei 150°. Der Methyläther krystallisirt aus Petroleumäther in Nadeln vom Schmp. 80°, der Aethyläther ist in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln ausser in Wasser sehr leicht löslich und schmilzt bei 40—41°. Durch 4stündiges Einschliessen mit concentrirtem alkoholischen Ammoniak bei 120—130° giebt er das Amid der Säure, welches aus Benzol in Nadeln vom Schmp. 116° krystallisirt. Isopropylphenylmethylglycolsäure, $C_6H_4.C_3H_7.CH.OCH_3.CO_2H$, entsteht aus Isopropylphenylchloressigsäure (s. u.) durch Natriummethylat; nach dem Verjagen des Methylalkohols krystallisirt auf Wasserzusatz das in kaltem Wasser schwer lösliche Natriumsalz der Säure $C_{12}H_{15}O_3Na + 2H_2O$. Die freie Säure schmilzt bei 52—53° und wird der Lösung des Natriumsalzes nach dem Ansäuern mit Aether entzogen. Isopropylphenyläthylglyoxylsäure ist eine viscose Flüssigkeit. Isopropylphenylacetylglycolsäure wird aus der Isopropylphenylglycolsäure durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid gewonnen; man krystallisirt das Reactionsproduct aus Petroleumäther und erhält Prismen vom

Schmp. 60 — 61°, welche noch ein Molekül Wasser enthalten; dasselbe entweicht schon vor dem Schmelzen. Isopropylphenylchloressigsäure entsteht beim Einschliessen der Isopropylphenylglycolsäure mit rauchender Salzsäure bei 130°. Sie krystallisirt aus Petroleumäther in schiefen Prismen vom Schmp. 82° und besitzt, wie die Isopropylphenylglycolsäure, einen süsslichen, anhaftenden Geruch. Die analoge Isopropylphenylbromessigsäure schmilzt bei 94 — 95°. Isopropylphenylanilidoessigsäure entsteht aus den vorigen durch Kochen mit Anilin. Man nimmt mit Sodalösung das Reactionsproduct auf, schüttelt mit Aether aus und krystallisirt den nach Verdunsten des Aethers bleibenden Rückstand aus Benzol um. Die Säure löst sich nicht in Wasser, Petroleumäther und Chloroform, leicht in Alkohol, Aether, Benzol; Schmp. 145 — 146°. Durch Oxydation mit verdünnter Permanganatlösung wird die Isopropylphenylglycolsäure in schwach alkalischer Lösung zu Isopropylbenzoylameisensäure oxydirt; man entzieht dieselbe der wässrigen Lösung mit Aether und krystallisirt aus heissem Chloroform, in welchem sich der Körper langsam löst. Die Säure löst sich leicht in Alkohol und Aether, in den meisten übrigen Lösungsmitteln jedoch wenig oder gar nicht; Schmp. 106 — 107°. Das Calciumsalz bildet spitzwinklige Prismen, welche 2 Mol. Wasser enthalten; es löst sich leicht in Wasser, ebenso das Baryumsalz, noch leichter lösen sich das Zinksalz und das Magnesiumsalz. Der Aethyläther ist flüssig; aus ihm kann man das Amid erhalten als ein krystallinisches Pulver vom Schmp. 189°, welches sich nur in Alkohol und Chloroform löst. Isopropylphenylisonitrosoessigsäure entsteht aus der vorigen Säure durch Einwirkung von Hydroxylamin und bildet farblose Prismen vom Schmp. 124°, welche in Wasser, Alkohol und Aether löslich sind. Foerster.

Ueber Homocuminsäure und Homoterephtalsäure, von M. Fileti und G. Basso (*Gazz. chim.* XXI, 52 — 63). Aus der Isopropylphenylglycolsäure (vergl. das vorhergehende Referat) kann man leicht durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor zu der bereits früher gelegentlich erhaltenen Homocuminsäure, $C_6H_4 . C_3H_7 . CH_2CO_2H$, gelangen. Zweckmässiger führt man die Reduction durch Kochen mit Zinn und Salzsäure aus, trennt das sich abscheidende, bald erstarrende Oel von der Flüssigkeit, lässt ölige Verunreinigungen durch Fliesspapier aufsaugen, löst in Petroleumäther, wodurch unangegriffenes Ausgangsmaterial abgeschieden wird, dampft ein und krystallisirt nöthigenfalls aus Wasser um. In anderen Lösungsmitteln ist die Säure sehr leicht löslich; der Schmp. wurde bei 51 — 52° beobachtet. Das Baryumsalz enthält 4, das Calciumsalz 3, das Magnesiumsalz 4 Mol. Krystallwasser; die beiden ersteren sind in Wasser schwerer, das letztere leichter löslich. Der Methyläther siedet bei

255 — 257°; der Aethyläther bei 264 — 265°; das Chlorid ist flüssig; das Amid krystallisirt aus Benzol in 8seitigen Blättchen vom Schmp. 170°; das Anilid aus Petroleumäther in Blättchen vom Schmp. 104°. Durch Brom geht die Homocuminsäure in *p*-Dibromhomocuminsäure, $C_6H_2CH_2.\overset{1}{C}O_2H.\overset{2}{B}r.\overset{4}{C_3}H_7.\overset{5}{B}r$, über, welche aus Petroleumäther in Blättchen vom Schmp. 92° krystallisirt, in Wasser unlöslich, in den gewöhnlichen anderen Lösungsmitteln aber leicht löslich ist. Ihr Baryumsalz krystallisirt mit 5, ihr Magnesiumsalz mit 8 Mol. Krystallwasser; der Methyläther siedet bei 325 — 326°; das Chlorid ist eine farblose Flüssigkeit; das Amid bildet, aus verdünntem Alkohol oder aus Petroleumäther krystallisirt, glänzende Blättchen vom Schmp. 153°. Oxydirt man die Dibromhomocuminsäure mit Permanganat, so entsteht *p*-Dibromcuminsäure (Schmp. 148—149°, vergl. das vorletzte Referat) neben einer *p*-Oxypropyl-*p*-dibrombenzoësäure, welche aus verdünntem Alkohol in schiefwinkligen Prismen vom Schmp. 214 — 215° krystallisirt. Die Säure enthält ein Hydroxyl in der Propylgruppe; beim Kochen mit Salzsäure geht sie in eine neue, wahrscheinlich ungesättigte Säure vom Schmp. 149° über, welche in triklinen Prismen krystallisirt. — Homocuminsäure wird leicht durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure zu Homoterephtalsäure oxydirt. Dieselbe krystallisirt nach beendigter Reaction grossentheils aus; zur vollständigen Reinigung muss man sie in den Methyläther überführen und aus diesem zurückgewinnen. Die Säure ist in kaltem Wasser wenig, in heissem Wasser und in Alkohol leichter löslich, in den anderen gewöhnlichen Lösungsmitteln ist sie nicht oder kaum löslich. Sie schmilzt bei 237° und sublimirt bei dieser Temperatur schon theilweise. Die von Paternò und Spica früher (*diese Ber.* X, 1746) aus Propylisopropylbenzol erhaltene, als Homoterephtalsäure angesprochene Säure war unreine Terephtalsäure. Das Baryumsalz krystallisirt mit 1 H_2O und ist in Wasser löslich; der Methyläther siedet bei 300 — 302°, der Aethyläther bei 312 — 313°. Das Chlorid ist flüssig; das Amid scheidet sich aus heissem Methylalkohol beim Erkalten als amorphes Pulver vom Schmp. 236 — 237° ab und ist in Wasser wenig, in Weingeist leichter löslich. Foerster.

Ueber Nitrocymolsulfosäuren [II. Mitthlg.], von G. Errera (*Gazz. chim.* XXI, 65—76). Zu der ersten Mittheilung (*diese Berichte* XXIII, Ref. 58) werden einige Ergänzungen gebracht. Das Baryumsalz der Nitro-*α*-cymolsulfosäure ist in reinem Zustande stets gelb, niemals, wie früher angegeben, auch roth, und ist am Lichte beständig. Das Bleisalz ist dem Baryumsalz sehr ähnlich und krystallisirt ebenso wie das Calciumsalz mit 1 Mol. Wasser. Das Zinksalz bildet grosse, rhombische Tafeln, welche 6 Mol. Wasser enthalten. Auch von der Amido-*α*-cymolsulfosäure konnte ein in rothen Kryställchen anschiessen-

des Bleisalz dargestellt werden, welches 4 Mol. Wasser enthielt. Aus der Amido-α-cymolsulfosäure wird durch Diazotiren die aus wässriger Lösung durch viel Aether in feinen, weissen Nädelchen fällbare Diazo-α-cymolsulfosäure und aus dieser durch absoluten Alkohol die Oxäthyl-α-cymolsulfosäure dargestellt. Das Baryumsalz der letzteren krystallisirt in silberglänzenden, in kaltem Wasser schwer löslichen Blättchen mit $3^1/_2$ Mol. Wasser. — Wie bereits mitgetheilt (loc. cit.) bleibt in den Mutterlaugen des nitro-α-cymolsulfosauren Baryums das Salz einer als β-Säure bezeichneten Substanz zurück, deren Salze sich von denen der α-Säure unterscheiden. Ausser dem dort schon beschriebenen Magnesium- und Baryumsalz wurden dargestellt: das Bleisalz, welches in gelblichen Nädelchen mit 5 Mol. Wasser krystallisirt, das Zinksalz, Nädelchen mit $6\,H_2O$, und das Calciumsalz, welches $9\,H_2O$ enthält. Bei der Reduction giebt die β-Säure eine Amidocymolsulfosäure, welche ebenso wie die aus ihr nach der Sandmeyer'schen Reaction erhaltene Chlorcymolsulfosäure auffallender Weise der entsprechenden α-Cymolsulfosäure ausserordentlich ähnlich ist; ob hier, wie es scheint, wirklich eine Identität der beiden Reihen von Verbindungen vorliegt, konnte bisher aus Mangel an Material nicht mit Sicherheit festgestellt werden. Foerster.

Einwirkung von Chromylchlorid auf Cymol, von G. Errera (*Gazz. chim.* XXI, 76—94). Während Verfasser mit dem Studium der durch Einwirkung von Chromylchlorid auf Cymol entstehenden Producte noch beschäftigt war (vergl. *diese Berichte* XXIII, Ref. 57), veröffentlichten Miller und Rhode (*diese Berichte* XXIII, 1075) ihre Versuche über denselben Gegenstand. Nach denselben ist derjenige Theil des Productes obiger Reaction, welcher sich mit Natriumbisulfit verbindet, Paramethylhydratropaaldehyd. Zu demselben Resultate ist der Verfasser auf einem anderen Wege gelangt. Das aus dem vorliegenden Aldehyd entstehende ölige Aldoxim spaltet durch Essigsäureanhydrid ein Mol. Wasser ab und geht in Paramethylhydratropanitril über, eine angenehm riechende, bei 246.5—247.5° siedende Flüssigkeit. Durch wässriges Kali geht das Nitril leicht in die Paramethylhydratropasäure über, welche die an ihr von Miller und Rhode beobachteten Eigenschaften zeigten. Die früher (loc. cit.) nur kurz aufgezählten Derivate jenes Aldehyds werden nun näher beschrieben. Paramethylhydratropaalkohol entsteht aus dem Aldehyd durch Reduction mit Natriumamalgam und ist eine angenehm riechende Flüssigkeit vom Sdp. 239°. Durch Einschliessen mit concentrirter Salzsäure entsteht das entsprechende Chlorid, welches bei 228° unter theilweiser Zersetzung siedet, mit Silberacetat die entsprechende Acetylverbindung (nach Früchten riechende Flüssigkeit vom Sdp. 240—244°) giebt und durch Kochen

mit alkoholischem Kali nicht den, nach Analogie mit anderen in der Seitenkette an der α-Stelle chlorirten Kohlenwasserstoffen, zu erwartenden Aethyläther, sondern das β-Paratolylpropylen giebt. Dasselbe besitzt aromatischen Geruch, siedet bei 192° und giebt ein flüssiges Bromadditionsproduct. — Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat giebt die Paramethylhydratropasäure, an Stelle des erwarteten Atrolactinderivats, neben wenig Terephtalsäure hauptsächlich α-Methylhomoterephtalsäure $C_6H_4CO_2H.CH.CH_3.CO_2H$; dieselbe bildet, durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt, silberglänzende Blättchen vom Schmp. 222—223°; sie ist in Alkohol reichlich, in Benzol und Ligroïn nicht löslich; ihr Baryumsalz ist in Wasser sehr leicht, das Bleisalz fast nicht löslich; der Dimethyläther ist eine angenehm riechende Flüssigkeit. Aus dem flüssigen Chlorid der Säure erhält man das Amid, welches aus Wasser und Alkohol in Blättchen vom Schmp. 227—229° krystallisirt. Neben jener Säure entsteht bei obiger Oxydation eine Substanz, welche sich durch grössere Löslichkeit auszeichnet, aber in zu geringer Menge vorhanden war, um näher studirt zu werden. — Das mit Natriumbisulfit eine Verbindung nicht eingehende Product der Reaction von Chromylchlorid auf Cymol ist, wie sich mit Sicherheit herausgestellt hat, Paratolylmethylketon. Seine Entstehung, welche auch Widman und Bladin (*diese Berichte* XIX, 586) beim Nitriren von Cymol beobachteten, setzt eine vorhergehende Umlagerung der Propylgruppe des Cymols in eine Isopropylgruppe voraus, eine Voraussetzung, welche durch das gleichzeitige Auftreten des Hydratropaaldehyds sehr an Wahrscheinlichkeit gewinnt. Das früher (l. c.) aus diesem Keton dargestellte Mononitroderivat vom Schmp. 61°, welches aus Petroleumäther in langen, gelben Nadeln krystallisirt, konnte durch Salpetersäure zu Metanitroparatoluylsäure (Schmp. 187°) oxydirt werden. Es liegt daher in dem Körper das Metanitroparatolylmethylketon, $C_6H_3\overset{1}{C}OCH_3.\overset{3}{N}O_2.\overset{4}{C}H_3$ vor. Seine auch schon früher erwähnte Phenylhydrazinverbindung krystallisirt aus Alkohol in schönen granatrothen Prismen.

Foerster.

Ueber einige Ketone, von G. Errera (*Gazz. chim.* XXI, 94 bis 103). Verfasser hatte früher (*diese Berichte* XXIII, Ref. 57) vermuthet, die beiden durch Einwirkung von Chromylchlorid auf Cymol entstehenden Körper seien das Paratolyläthylketon und das Paraxylylmethylketon. Nachdem nun in den Producten obiger Reaction andere Körper erkannt sind (vergl. das vorhergehende Referat), stellt Verfasser die beiden Ketone auf andere Weise dar, um sie mit jenen Körpern zu vergleichen. Paratolyläthylketon wurde durch Destillation von paratoluylsaurem und propionsaurem Baryum und Fraktioniren des Destillationsproductes erhalten. Es siedet bei 237—239°

und vermag sich nicht mit Natriumbisulfit zu verbinden. Die Phenylhydrazinverbindung ist flüssig, das Acetoxim krystallisirt aus Ligroïn in breiten Tafeln vom Schmp. 86—87°. Bei der Oxydation mit Salpetersäure (spec. Gew. 1.38) entsteht Dinitroäthan und Metanitroparatoluylsäure (Schmp. 187°). Beim Nitriren mit Salpetersäure (spec. Gew. 1.51) erhält man Metanitroparatolyläthylketon, $C_6H_3CO\overset{1}{C_2H_5}.\overset{3}{NO_2}.\overset{4}{CH_3}$, aus Alkohol in strohgelben Blättchen vom Schmp. 50—51°. Die Constitution der Verbindung folgt aus der Thatsache, dass sie bei der Oxydation Metanitroparatoluylsäure giebt. Die Phenylhydrazinverbindung des Ketons krystallisirt aus Alkohol in orangegelben Nadeln vom Schmp. 147—149°. — Bei der Darstellung des Paratolyläthylketons entsteht neben diesem stets in erheblicher Menge Diparatolylketon. Von diesem wurde dargestellt das Acetoxim, welches aus Petroleumäther in farblosen Prismen vom Schmp. 160 bis 162° anschiesst. Durch Nitriren erhält man ein aus Alkohol in gelben, prismatischen Nadeln krystallisirendes Nitroproduct. — Das Paraxylylmethylketon wird durch Destillation von homoparatoluylsaurem und essigsaurem Baryum erhalten. Die Homoparatoluylsäure wurde aus Paraxylol durch Bromiren der Seitenkette, Ersetzung des Broms durch Cyan und Verseifung des entstandenen Nitrils dargestellt. Das Keton siedet bei 232—233° und giebt eine Bisulfitverbindung. Die Phenylhydrazinverbindung ist flüssig. Das Acetoxim krystallisirt aus Petroleumäther in dicken, schiefwinkligen Prismen vom Schmp. 90—91° Beim Nitriren erhält man ein nicht krystallisirbares Mononitroderivat, dessen Phenylhydrazinverbindung aus Alkohol in langen, lebhaft rothen Nadeln vom Schmp. 212—213° krystallisirt. Bei der Darstellung des Paraxylylmethylketons entsteht neben diesem in nicht unerheblicher Menge Diparaxylylketon, welches bei langsamem Krystallisiren aus Alkohol in den Gyps ähnlichen Krystallen vom Schmp. 54° anschiesst. Sein Acetoxim krystallisirt aus Alkohol in Nadeln vom Schmp. 106°.

Foerster.

Physiologische Chemie.

Ueber die Bestimmung der mineralischen Stoffe des Ackerbodens und ihre Bedeutung für die Landwirthschaft, von Berthelot und G. André (*Compt. rend.* 112, 117—121). Wie eine genaue Bestimmung des Schwefels und Phosphors im Ackerboden nur in der Weise vorgenommen werden kann, dass man das Object im Sauerstoffstrom verbrennt unter Berücksichtigung der flüchtigen Pro-

ducte (vergl. *diese Berichte* XXI, Ref. 80), so lassen sich die Alkalien, Magnesia, Thonerde, Kalk und Eisenoxyd im Ackerboden bestimmen, wenn man zuvor die Kieselsäure durch Behandlung mit Flussäure resp. durch Schmelzen mit Kali entfernt hat. Durch kochende Mineralsäuren wird dem Erdboden, — selbst wenn er zuvor ausgeglüht war, — der volle Gehalt an Alkalien und Oxyden nicht entzogen. — Von der langsamen Wirkung der Atmosphärilien und der schnelleren Einwirkung der Mineralsäuren auf die Bestandtheile der Ackerkrume ist die Wirkung der Pflanzen durchaus verschieden: sie vermögen dem Boden die geringsten Spuren Phosphor, Schwefel, Kali und Eisen zu entziehen und entnehmen ihm erheblich grössere Mengen, als er an reine Mineralsäuren abzugeben vermag. Bei der Alkalibestimmung in Pflanzen muss man deshalb meist gleichfalls Flussäure zu Hilfe nehmen.

Gabriel.

Ueber Anwesenheit und Bedeutung des Schwefels in den Pflanzen, von Berthelot und G. André (*Compt. rend.* 112, 122 bis 125). Verfasser haben bei einer Reihe von Pflanzen (z. B. Sinapis alba) die Vertheilung des Schwefels auf die verschiedenen Pflanzentheile (Wurzel, Stamm, Blätter, Blüthen) und zwar vor, während und nach der Blüthe und während der Fruchtreife bestimmt, indem sie gleichzeitig seine 3 Verbindungsformen (Sulfat, flüchtige und nichtflüchtige organische Verbindung) berücksichtigten. Hierbei ergab sich u. A., dass Sinapis alba während der Blüthezeit den höchsten Schwefelgehalt und gleichzeitig das Maximum an organischen Schwefelverbindungen aufweist; viel Schwefel ist stets, mit Ausnahme der beginnenden Blüthezeit, in den Wurzeln und gegen Ende der Blüthezeit sowohl in den Wurzeln wie im Stamm enthalten. Die flüchtigen organischen Schwefelkörper treten stets in sehr geringer Menge und zwar nach vollendeter Blüthezeit auf; der nur geringe Betrag erklärt sich vielleicht durch eine erhebliche, weil beständig stattfindende Abgabe. Im Samen von Avena sativa ist wenig Sulfat und viel »organischer« Schwefel enthalten; das Umgekehrte ist bei der weissen Lupine der Fall. Einen Höchstbetrag an »organischem« Schwefel weisen während der Blüthe ausser Sinapis alba auch Camelina sativa, Tropaeolum majus, Allium cepa, Avena sativa und Lupinus albus auf; die schliesslich eintretende Verminderung des organischen Schwefels scheint theils mit seinem Uebergange in flüchtige Producte, theils mit seiner Reoxydation während der Fruchtreife zusammenzuhängen.

Gabriel.

Zur Geschichte der Stickstoffverbindungen in dem Pflanzenboden, von Berthelot und André (*Compt. rend.* 112, 189—195). Wie Verfasser früher (*diese Berichte* XX, Ref. 14) gezeigt haben, rührt das Ammoniak des Erdbodens von amidartigen Körpern her, welche

im Boden enthalten sind und durch Säuren, Alkalien und selbst Wasser mehr oder minder leicht unter Ammoniakabgabe zerfallen. Die amidartigen Stoffe sind entweder wahre Amide (Säureamide), welche verschieden leicht in Säure und Ammoniak zerfallen, oder Alkamide, d. h. Verbindungen von Säuren mit stickstoffhaltigen flüchtigen oder nichtflüchtigen Basen (resp. verwandten Körpern), welche bei der Spaltung flüchtige bezw. nicht flüchtige Stickstoffkörper geben. Verfasser haben zur Erkennung der im Boden vorhandenen Stickstoffverbindungen eine Bodenprobe mit Säuren und mit Alkalien unter verschiedenen Versuchsbedingungen behandelt, und den Stickstoff sowohl im Destillate, wie im wasserlöslichen und wasserunlöslichen Antheile des Rückstandes, und ausserdem den Kohlenstoff bestimmt. Es ergab sich, dass der ursprüngliche »unlösliche« Stickstoff der Huminsubstanzen durch andauernde Behandlung mit Alkalilauge oder durch abwechselnde Behandlung mit Alkali und Säure allmählich löslich und assimilirbar wird; wenn nun auch die Wirkungen der Vegetation mit derjenigen, welche von den genannten Agentien und unter obigen Versuchsbedingungen ausgeübt werden, sicherlich nicht identisch sind, so sind sie doch mit einander vergleichbar: bei der Vegetation treten nämlich als chemische Agentien die Erdalkalicarbonate, Kohlensäure und Pflanzensäuren auf, und die natürlichen Bedingungen vermögen, da sie andauernd obwalten, die Rolle der stärkeren aber nur kürzeren Wirkung des Alkalis und der Mineralsäuren zu übernehmen. Gabriel.

Neue Beobachtungen über die flüchtigen Stickstoffverbindungen aus dem Pflanzenboden, von Berthelot (*Compt. rend.* 112, 195—197). Verfasser theilt ähnliche Beobachtungen mit, wie sie bereits in *diesen Berichten* XXII, Ref. 700 angeführt worden sind. Bemerkenswerth ist, dass unter den innegehaltenen Bedingungen der Ammoniakstickstoff weit geringer war, als der in den übrigen flüchtigen Stickstoffverbindungen enthaltene Stickstoff. Letztere stellen anscheinend eine Art von Pflanzenptomaïnen dar und verdanken ihren Ursprung einer Vegetation von Mikroben oder niederen Pflanzen. Gabriel.

Versuche über die Synthese von Proteïnstoffen, von P. Schützenberger (*Compt. rend.* 112, 198—201). Nachdem die früheren analytischen Untersuchungen des Verfassers (*diese Berichte* XIX, Ref. 30 und XXI, Ref. 528) ergeben hatten, dass die Bildung einer Proteïnsubstanz (z. B. des Albumins) auf Grund ihrer Spaltung im grossen Ganzen nach der Gleichung:

$$C_2H_2O_4 + 2NH_3 + 3C_mH_{2m+1}NO_2 + 3C_nH_{2n-1}NO_2 - 8H_2O$$

$$\text{oder } C_{q+2}H_{2q-8}N_6O_{12}\,[q = 3m+n]$$

$$= C_{q+2}H_{2q-8}N_8O_8$$

aufgefasst werden kann, so zwar, dass, wenn $q = 28$, nahezu die bei der Elementaranalyse des Albumins beobachteten Zahlen sich berechnen, hat Verfasser nunmehr auf synthetischem Wege im Sinne obiger Reactionsgleichung, d. h. durch Wasserentziehung aus relativ einfachen Amidokörpern in der That complexere Substanzen mit den Eigenschaften der Proteïnstoffe erhalten. Zu dem Ende wurde ein inniges, trockenes Gemisch der Amidokörper $C_mH_{2m+1}NO_2$ und $C_nH_{2n-1}NO_2$ mit ca. 10 pCt. Harnstoff nach Zusatz von 1.5 Theilen Phosphorsäureanhydrid auf 125° erhitzt. Die Mischung wurde breiig und erstarrte zu einer nicht wesentlich gebräunten Masse, welche man mit wenig Wasser, dann mit viel Alkohol versetzte, wodurch eine Schmiere ausfiel, welche man mit Alkohol wusch, in Wasser löste, filtrirte, mit Baryt von Phosphorsäure und dann vom überschüssigem Baryt befreite; die Lösung lieferte beim Eindampfen eine amorphe, wasserlösliche, durch Alkohol in käsigen Klümpchen fällbare Substanz, welche im Verhalten grosse Aehnlichkeit mit den Peptonen zeigte. Sie gab Fällungen mit Tannin, Pikrinsäure, Sublimat, Mercurinitrat, Millon's Reagens, Jodjodkalium, Jodkaliumquecksilber, Phosphorwolframsäure (+ Salzsäure), Phosphormolybdänsäure, Bleiacetat und -subacetat, keine Fällung mit gelbem Blutlaugensalz (+ Essigsäure); sie färbte sich mit Kali und Kupfervitriol rosa, gab mit Salpetersäure eingedampft eine gelbe Masse, welche mit Ammoniak orangefarben wurde und beim Erhitzen sich plötzlich unter Bildung einer schwammigen Kohle zersetzte (Aehnlichkeit mit der Gelatine). Auf Platinblech verbrannt, entwickelte sie den eigenartigen Geruch nach verbrannten thierischen Stoffen.

Gabriel.

Chemische Theorie der Blutgerinnung, von Maurice Arthus und Calixte Pagès (*Compt. rend.* 112, 241—244). Gestützt auf die Arbeiten von Alexander Schmidt und Hammarsten, sowie auf eigene Beobachtungen, stellen Verfasser folgende Theorie der Blutgerinnung auf: unter dem gleichzeitigen Einfluss des Fibrinfermentes und von Kalksalzen zerfällt das Fibrinogen des Blutplasmas in 2 Körper: der eine (hypothetische) giebt eine unlösliche Kalkverbindung, das Fibrin; der andere bleibt gelöst im Serum (Globulin, bei 64° gerinnend).

Gabriel.

Ueber Huminsubstanzen, ihre Entstehung und ihre Eigenschaften, von F. Hoppe-Seyler (*Zeitschr. f. physiol. Chem.* 18, 66 bis 121). Die in der Natur vorkommenden Huminsubstanzen bilden sich bei der Zersetzung abgestorbener, feuchter Pflanzentheile, ohne Mitwirkung von Spaltpilzen und ohne wesentliche Betheiligung von Chlorophyll, vermuthlich aus Gerbstoffen und Kohlenhydraten, durch Wasserabspaltung. Bei der Methangährung mit Flussschlamm bilden

Cellulose und Holzgummi keine Huminsubstanzen; dagegen entstehen aus Cellulose beim Erhitzen mit Wasser auf 180 — 200°: Humin, Huminsäure, Furfurol, nichtflüchtige organische Säuren. Die früher beobachtete Bildung von Brenzcatechin und Protocatechusäure ist auf Alkali zurückzuführen, welches dem Glase entzogen war. Für Schmelzversuche von Huminsubstanzen mit Aetzkali wird empfohlen, die Substanzen mit der fünffachen Menge von Alkali und Wasser im Oelbade auf 200—250° zu erhitzen, bis die Gasentwicklung aufhört. Auf diese Weise behandelt giebt Cellulose bei Abschluss von Luft: Ameisensäure, Essigsäure, Oxalsäure, Protocatechusäure, wenig Brenzcatechin, Wasserstoffgas und wenig Methan, aber keine Huminsubstanzen. Verfasser theilt die Huminsubstanzen in 3 Gruppen: 1. in Alkali und Alkohol unlösliche, 2. in Alkali lösliche, in Alkohol unlösliche, 3. in Alkali und Alkohol lösliche, welche jedoch nach dem Verdunsten des Alkohols hierin unlöslich werden. Zu dieser Gruppe gehören die braunen Säuren, welche beim Schmelzen der 1. und 2. Gruppe mit Aetzkali entstehen, und welche Verfasser »Hymatomelansäuren« nennt. Neben diesen Säuren geben alle untersuchten Huminsubstanzen dieselben Zersetzungsproducte, wie Cellulose bei gleicher Behandlung. Das wesentliche Product, die Protocatechusäure, fehlt nur bei der Zersetzung der Azulinsäure und der Huminsubstanzen aus Furfurol. Alle stickstoffhaltigen Huminsubstanzen bilden beim Schmelzen mit Aetzkali Ammoniak. Am Schluss der Abhandlung bespricht Verfasser die physiologische Bedeutung der Huminsubstanzen für die Pflanzen und ihre Rolle bei der Bildung von Steinkohlen.

Krüger.

Zur Kenntniss der Kohlenhydrate im normalen Harn, von N. Wedenski (*Zeitschr. f. physiol. Chem.* 18, 122—127). Die Kohlenhydrate des normalen Harns werden durch Schütteln mit Natronlauge und Benzoylchlorid gefällt, aus 100 ccm Harn in Mengen von 0.138 bis 1.309 g der Benzoylverbindungen. Der Niederschlag ist stets ein Gemenge von Benzoësäureestern zweier Kohlehydrate, von denen das eine die Eigenschaften des Traubenzuckers, das andere die eines dextrinartigen Körpers zeigt, welcher vermuthlich mit dem thierischen Gummi Landwehr's identisch ist.

Krüger.

Ueber den Einfluss des Aethylalkohols auf den Stoffwechsel des Menschen, von H. Keller (*Zeitschr. f. physiol. Chem.* 18, 128—134).

Studien über die analytische Bestimmungsweise der Eiweisskörper mit besonderer Rücksicht auf die Milch, von John Sebelien (*Zeitschr. f. physiol. Chem.* 18, 135 — 180). Verfasser unterwirft die wichtigsten Methoden der quantitativen Eiweissbestimmung einer experimental-kritischen Prüfung. Nach der Methode von Ritthausen wird Caseïn vollständig gefällt. Die Methode von Storch

führt zu keiner vollständigen Fällung von Caseïn und Ovalbumin. Gerbsäure, selbst in grossem Ueberschuss zugesetzt, fällt Ovalbumin, Caseïn und Lactalbumin bei Gegenwart hinreichender Salzmengen vollständig; doch muss die Fällung in der Kälte geschehen und das Auswaschen des Niederschlages mit kaltem Wasser vorgenommen werden. Dagegen werden Peptone und Albumosen durch Gerbsäure höchst unvollständig gefällt; Pepton löst sich im Ueberschuss des Fällungsmittels. Phosphorwolframsäure fällt Eiweiss und Pepton vollständig (übereinstimmend mit Hirschler's Versuchen), Albumosen besser wie Gerbsäure. Was das Vorkommen von Pepton in Milch betrifft, so findet Verfasser dasselbe niemals, weder in Vollmilch und abgerahmter Milch, noch in saurer Milch, in Molken und im Colostrum. Dagegen gab süsse Milch, welche mit »fadenziehender Milch« inficirt war, nach einem Jahre starke Peptonreaction. Zur Trennung des Caseïns vom Lactalbumin fällt Verfasser das Caseïn durch Magnesiumsulfat und bestimmt im Filtrat das Lactalbumin mit Gerbsäure oder Phosphorwolframsäure. Durch Erhitzen ihrer mit Essigsäure angesäuerten Lösungen können weder Lactalbumin noch Ovalbumin vollständig coagulirt werden. Die Colostralmilch enthält Caseïn, Albumin und als wesentlichen Bestandtheil Globulin. Zur quantitativen Bestimmung von Eiweiss empfiehlt Verfasser an Stelle der Wägungen der Niederschläge die Bestimmung ihres Stickstoffgehaltes. Krüger.

Ueber die Chinäthonsäure, von Victor Lehmann (*Zeitschr. f. physiol. Chem.* 13, 181—186). Die von A. Kossel entdeckte, durch Paarung von Phenethol mit Glycuronsäure im Thierorganismus entstehende Chinäthonsäure, $C_{14}H_{18}O_8$, bildet bei zweistündigem Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure Paraoxyphenetol. Der Säure kommt demnach die Constitution zu: $C_6H_4 < \begin{matrix} OC_2H_5 \\ C_6H_9O_7 \end{matrix}$. Krüger.

Die physiologischen Wirkungen des Paraxanthins, von Georg Salomon (*Zeitschr. f. physiol. Chem.* 13, 187 — 195).

Ueber die antiseptische Wirkung der Gallensäuren, von Ph. Limbourg (*Zeitschr. f. physiol. Chem.* 13, 196 — 201). Verfasser bestätigt durch eine Anzahl von Versuchen die von Bidder und Schmidt ausgesprochene Vermuthung der antiseptischen Wirkung der Gallensäuren. Cholalsaures Natron ($^1/_4$ pCt. bis 1 pCt.) in einer Lösung von Witte'schem Pepton mit Pancreasinfus verzögert schon nach 24 — 48 Stunden den Zerfall des Peptons in Amidosäuren und Ammoniak. Krüger.

Analytische Chemie.

Neues Verfahren zur Bestimmung des im Wasser gelösten Sauerstoffes, von G. Linossier (*Bull. soc. chim.* [3] 5, 63—66). Der gelöste Sauerstoff wird durch Eisenoxydultartrat in alkalischer Lösung absorbirt, welches man tropfenweise zu dem mit Phenosafranin gefärbten Wasser zutreten lässt. Sobald der gelöste Sauerstoff verschwunden ist, bewirkt ein überschüssiger Tropfen der Eisenlösung Entfärbung. Bezüglich der eigenthümlichen Anordnung des Apparates und der Ausführung des Verfahrens muss auf das Original verwiesen werden. Schertel.

Ergänzende Bemerkung zu einem Verfahren des Nachweises freien Chlors und von Chloriden in Gegenwart von Bromiden und Jodiden, von G. Denigès (*Bull. soc. chim.* [3] 5, 66—68). Zum Nachweis des Chlors nach dem in *diesen Berichten* XXIII, Ref. 776 beschriebenen Verfahren eignet sich besonders eine Lösung von 40 g Phenol und 5 g Anilin in 1 L Wasser. Einige Cubikcentimeter dieses Reagens, nahe bis zum Sieden erhitzt, geben mit ganz geringen Mengen einer stark alkalischen Hypochloritlösung — wie sie sich an einem unten mit einem Knopfe versehenen und mit einer 30—40 procentigen alkalischen Lauge befeuchteten Glasstabe bildet, wenn derselbe in eine chlorhaltige Atmosphäre getaucht wird — unverzüglich eine schöne blaue Färbung. Schertel.

Pyrrol, ein Reagens für Aldehyde. Lepidin, $C_{10}H_9N$, ein Reagens für Holzstoff und eine Reihe von ätherischen Oelen, von Anton Ihl (*Chem. Ztg.* XIV, 1571). Nach den Erfahrungen des Verfassers ist von allen bekannten Lignireagentien eine alkoholische Pyrrollösung am empfindlichsten und selbst dem Phloroglucin vorzuziehen. Bei Gegenwart von Salzsäure bewirkt diese Pyrrollösung beim gelinden Erwärmen mit allen Aldehyden eine Rothfärbung. In ähnlicher Weise, jedoch weniger empfindlich, reagirt Lepidin. Freund.

Ueber einen neuen Apparat zur Methoxylbestimmung, von Leo Ehmann (*Chem. Ztg.* XIV, 1767). Die Bestimmung erfolgt nach dem bekannten, von Zeisel angegebenen Verfahren. Wegen der Einzelheiten des Apparates muss auf das Original verwiesen werden, welchem ein Holzschnitt beigefügt ist. Freund.

Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium der Bergakademie zu Clausthal von W. Hampe (*Chem. Ztg.* XIV, 1777—1780). 1. Arsengehalt eines Stangenphosphors. In einem Stangenphosphor, welcher zur Bereitung von phosphoriger Säure gedient hatte,

wurde ein Gehalt von 0.53 pCt. Arsen nachgewiesen. 2. **Verunreinigung der Flusssäure durch Aufbewahren in Hartgummigefässen.** Chemisch reine Flusssäure nimmt in Berührung mit Hartgummi organische Bestandtheile auf. Vor der Verwendung zur Eisenoxydulbestimmung in Silicaten muss solche verunreinigte Säure mit Permanganat bis zur schwachen Röthung versetzt werden, weil sonst die Titration des Oxyduls zu hoch ausfällt. 3. **Darstellung von arsenfreiem Schwefelwasserstoff.** Die Entwicklung wird mit Hilfe von reinem krystallisirten Schwefelnatrium und verdünnter Schwefelsäure vorgenommen und das Gas mit Wasser oder Sodalösung gewaschen. 4. **Entfernung von Salzsäure aus Chlorgas für analytische Zwecke.** Das Chlorgas wird mit einer concentrirten Lösung von Kaliumpermanganat gewaschen, bevor es die Trockenapparate passirt. 5. **Analyse eines Aluminiums.** Es wurden 93 pCt. Aluminium, 3 pCt. Silicium, fast 2 pCt. Eisen und 0.9 pCt. Kohlenstoff gefunden. Kupfer, Calcium, Blei und Antimon fand sich nur in kleiner Menge. 6. **Oxydation von Feingold durch elektrolytisch abgeschiedenen Sauerstoff.** Wenn man einen elektrischen Strom durch verdünnte Schwefelsäure leitet, bei Anwendung einer Anode von Feingold, so scheidet sich in geringer Menge ein braunes Pulver ab, welches nach dem Trocknen beim Erhitzen explodirt und ein wasserhaltiges Oxyd des Goldes vorstellt. 7. **Methoden zur Bestimmung von Schwefel in Handels- wie Werkbleien.** Das Blei wurde entweder im Chlorstrom verbrannt, und die in der Vorlage angesammelte Schwefelsäure mit Chlorbaryum gefällt, oder die Oxydation wurde durch Eintragen des Bleies in geschmolzenen Salpeter bewirkt. 8. **Eine eigenthümliche Erscheinung beim Versieden von Zinkvitriollauge.** Es wurde die Abscheidung von Halbschwefelkupfer beobachtet, dessen Auftreten durch die Einwirkung von in der Lauge vorhandenem Zinkthiosulfat auf Kupfersulfat sich erklären lässt. 9. **Eine spontane Explosion von (sogenanntem) Silbersuperoxyd.** Um die Ursache der Explosion von Silbersuperoxyd und womöglich die Constitution des letzteren zu ermitteln, wurde ein Quantum desselben bereitet, indem man eine zwanzigprocentige Lösung von Silbernitrat mittelst einer Bunsen'schen Tauchbatterie von 8 Elementen der Elektrolyse unterwarf. Als negativer Pol diente ein breiter, als positiver ein schmaler Platinspatel. An letzterem schieden sich bald nadelförmig an einander gereihte Octaëder von Silbersuperoxyd ab. Mit Wasser fein verrieben, entwickelt das Präparat Bläschen von Sauerstoff. Die abfiltrirte und im Exsiccator getrocknete Substanz ergab bei der Analyse Zahlen, aus denen sich schliessen lässt, dass das Präparat neben Silbersuperoxyd, AgO, halbsalpetersaures Silber, $(Ag_2O)_2N_2O_5$, enthielt. Die Entwicklung von Sauerstoff, welche das Präparat, wie erwähnt, beim Verreiben mit

Wasser zeigt, will Verfasser durch die Annahme erklären, dass sich bei der Elektrolyse auch gewisse Mengen von unlöslichem viertelsalpetersauren Silbersuperoxyd bilden. Letzteres würde sich dann folgendermassen zersetzen: $(AgO)_4N_2O_5 = (Ag_2O)_2N_2O_5 + 2O$. Eine solche Entwicklung von Sauerstoff hat jedenfalls die anfangs erwähnte Explosion eines gleich nach der Darstellung in ein Rohr eingeschmolzenen Präparates verursacht. Freund.

Einige Punkte in der Bestimmung von Kieselsäure in Silicaten durch Schmelzen mit Alkalicarbonat, von James P. Gilbert (*Analyst.* 1890, Bd. XV, 176—179, 187—179). Freund.

Ueber die Bestimmung des Nicotins bei Gegenwart von Ammoniak, von A. Pezzolata (*Gazz. chim.* XX, 780—798). Verfasser schlägt vor, die verschiedenen Mängel der bisherigen Methoden der Nicotinbestimmung durch Einführung einer neuen Methode zu beseitigen. Dieselbe beruht darauf, dass Nicotin, in 96 procentigem Alkohol gelöst, auf Lakmus oder Alizarin ohne Einwirkung ist; da ferner in so starkem Alkohol Ammoniumsulfat vollkommen unlöslich ist, so kann man mit Hülfe von alkoholischem Kali, welches Nicotin vollständig austreibt, nur die von Nicotin gebundene Menge Schwefelsäure und daraus die vorhandene Menge Nicotin leicht ermitteln. Man verfährt zur Bestimmung folgendermassen: durch Behandlung mit Magnesia und damit verbundene Destillation mit Wasserdampf scheidet man aus dem zu untersuchenden Taback das Ammoniak und Nicotin ab und fängt die übergehenden Basen in $^1/_{10}$ normaler Schwefelsäure auf. Den Ueberschuss von letzterer sättigt man, nachdem die Flüssigkeit auf 50 — 100 ccm abgedampft ist, genau mit Zehntelnormalalkali; bestimmt so die Gesammtmenge von Ammoniak und Nicotin und dampft zur Trockne ein. Den Rückstand nimmt man mit 60 ccm 98—99 procentigem Alkohol auf, welcher nur das Nicotinsulfat löst. Man titrirt nun unter Anwendung von Lakmus die entstandene Lösung unter lebhaftem Umrühren entweder mit alkoholischem oder mit wässrigem Alkali. Im ersten Falle fügt man nach Zusatz von 30 ccm Zehntelnormallösung 20 ccm 98 — 99 procentigen Alkohol hinzu und wiederholt diesen Zusatz nach jedem weiteren Verbrauch von 10 ccm Zehntelnormalalkali; im letzteren giebt man jene Menge für jeden verbrauchten halben Cubikcentimeter Normalalkali hinzu. Da Ammoniumsulfat sich beim Eindampfen zum Theil dissociirt, wird die im Abdampfrückstand nach obigem Verfahren ermittelte Schwefelsäuremenge etwas zu hoch ausfallen, mithin auch die daraus gefundene Menge des Nicotins. Um diesen Fehler zu vermeiden, bringt man eine, aus dem Ergebniss einer Versuchsreihe gefolgerte Correction an: Die Menge des beim Eindampfen unter den oben genannten Bedingungen sich dissociirenden Ammoniumsulfats beträgt nämlich 1.3 pCt.

des überhaupt davon vorhandenen Salzes. Will man diese Correction vermeiden, so kann man auch so verfahren, dass man nach Ermittelung der Gesammtmenge des Ammoniaks und Nicotins etwa soviel Normalschwefelsäure hinzugiebt, als zur Ueberführung der neutralen Sulfate in saure Sulfate nöthig ist, dann eindampft, die nachträglich zugesetzte Säure mit Normalalkali neutralisirt und nun mit soviel starkem Alkohol löst, dass man schliesslich eine Lösung in 96 bis 97 procentigem Spiritus erhält. Die zahlreichen, mit bekannten Mengen von Ammoniak und Nicotin nach diesem Verfahren ausgeführten Belegbestimmungen geben befriedigende Resultate, da das Maximum der Fehler, ± 0.8 pCt. des vorhandenen Nicotins, nur selten erreicht wird.

Foerster.

Bericht über Patente

von

Ulrich Sachse.

Berlin, den 29. Januar 1891.

Bergbau. F. H. Poetsch in Magdeburg. Neuerung an dem durch Patent 25015 geschützten Gefrierverfahren behufs Herstellung von Strecken und Tunnels in schwimmendem Gebirge. (D. P. 53654 vom 31. März 1889.) Das unter No. 25015[1]) patentirte Gefrierverfahren wird in der Weise ausgeführt, dass kalte Luft bis an die gegen das Tunnelinnere abgeschlossenen Arbeitsstösse geführt und die durch die Arbeitsstösse wieder erwärmte Luft abgesaugt wird, um dieselben zum Gefrieren zu bringen und das gefahrlose Herausbauen des Gebirges vor Ort sowie einen definitiven Ausbau des Tunnels zu gestatten.

Metalle. Fr. Burger in Hamburg. Verfahren zur Verhütung von Porenbildung im Golde. (D. P. 53401 vom 8. November 1889, Kl. 31). Um zu verhindern, dass beim Giessen des geschmolzenen Goldes sich Poren bilden, soll ½ g des folgenden Gemisches zu 100 g geschmolzenem Golde zugefügt werden. Diese Mischung wird hergestellt, indem man 100 g chemisch reines Zink mit 2 g reinem Blei und 2 g reinem Wachs zusammenschmilzt und die Masse in entsprechende Formen giesst.

---

[1]) Diese Berichte XXII, 3, 780.

C. Kiesel in Heilbronn. Herstellung von Gussformen. (D. P. 53431 vom 6. Februar 1890, Kl. 31.) Die Formen für Giessereizwecke werden dadurch hergestellt, dass dieselben aus einem bereits gebrannten, feuerfesten Thonkörper herausgearbeitet werden.

J. W. Stables in Batley, Yorkshire (England). Herstellung von metallenen Gegenständen mit irdenem Futter. (D. P. 53425 vom 6. December 1889, Kl. 31.) Die Herstellung von hohlen Gegenständen mit irdenem Futter geschieht in der Weise, dass das für sich zuvor geformte Futter als Kern für eine Gussform verwendet und das geschmolzene Metall darumgegossen wird.

H. A. Seegall in Berlin. Herstellung eines kupferhaltigen Elektrolyten. (D. P. 53196 vom 13. Februar 1889, Kl. 40.) Behufs Gewinnung eines kupferhaltigen Elektrolyten aus kupferhaltigen Materialien wird zunächst durch Auslaugung der betreffenden Materialien mit Eisenchlorid unlösliches Cuprochlorid erzeugt. Dieses wird dann von der Lösung abgetrennt und durch Zusatz eines Halogensalzes oder einer Halogensäure als Cuprochlorid unverändert gelöst.

Edmond de Cuyper in Peronnes-lez-Binche. Verfahren und Einrichtung zur Aufarbeitung der bei der Kupfergewinnung durch Chlorirung entstehenden Mutterlaugen. (D. P. 53261 vom 1. September 1889, Kl. 40). Die zur Syrupconsistenz eingedampften Laugen werden verglüht, wobei das beim Eindampfen aus dem Eisenchlorür gebildete Eisenoxychlorid in Salzsäure, Chlor und Eisenoxyd zerlegt wird. Die in dem Glühofen zurückbleibende Schmelzmasse setzt sich zusammen aus Eisenoxyd, Zinkoxychlorür, Natriumsulfat und Natriumchlorid. Die letzteren drei löslichen Bestandtheile werden herausgelöst und aus der erhaltenen Lauge das Zink mittelst Natriumcarbonat gefällt. In dem Filtrat wird das Chlornatrium durch Schwefelsäure in Sulfat übergeführt Zum Abdampfen der ursprünglichen Chlorirungslaugen dient ein Ofen, bei welchem eine Beschleunigung des Processes dadurch erzielt wird, dass neben der durch ein Rührwerk erzeugten beständigen Bewegung der Lauge heisse Luft gegen letztere gedrückt wird.

B. Roesing in Friedrichshütte, Oberschlesien. Verfahren zur Ausscheidung von Zink aus Zinkschaum, Legirungen u. dergl. durch Destillation. (D. P. 53277 vom 5. Februar 1890, Kl. 40). In einer kippbaren, vorgewärmten Birne wird der Zinkschaum mit geschmolzenem Eisen übergossen. Letzteres erwärmt den Zinkschaum bis auf oder über die Verdampfungstemperatur des Zinks, sodass letzteres sich vom Zinkschaum abtrennt und durch die Decke aus hocherhitztem geschmolzenem Eisen hindurch sich verflüchtigt.

Phönix, Actiengesellschaft für Bergbau und Hüttenbetrieb in Laar b. Ruhrort a. Rh. Kohlung von Eisen. (D. P. 53784 vom 16. November 1889, II. Zusatz zum Patent 47215[1]) vom 28. September 1888, Kl. 18.) Das in den Patenten 47215 und 51963[2]) (I. Zusatz) beschriebene Verfahren der Kohlung von Eisen wird dahin abgeändert, dass behufs Erzielung einer gleichartigen Zusammensetzung der gekohlten Blöcke das geschmolzene Metall mit dem zerkleinerten, in gleichbleibenden Mengen zugeführten Kohlungsstoff vor dem Eintritt in die Gussform oder während desselben vereinigt wird.

Phönix, Actiengesellschaft für Bergbau und Hüttenbetrieb in Laar b. Ruhrort a. Rh. Kohlung von Eisen. (D. P. 53791 vom 17. Januar 1890, III. Zusatz zum Patent 47215 vom 28. September 1888, Kl. 18; siehe vorstehend.) Durch dieses III. Zusatzpatent wird das Verfahren der Patente 47215 und 51963 dahin abgeändert, dass an Stelle der in diesen Patenten genannten Kohlungsmaterialien für Eisen (Koks, Graphit, Holzkohle) zerkleinerte, durch Ausglühen vom Wasser befreite Kohlungsmaterialen zur Benutzung gelangen.

C. Höpfner in Giessen. Verfahren zur elektrolytischen Gewinnung von Kupfer aus Lösungen unter Benutzung zweier getrennter Ströme von möglichst eisenfreien kupferchlorürhaltigen Halogensalzlaugen. (D. P. 53782 vom 2. März 1888, Kl. 40.) Von den beiden kochsalzhaltigen Kupferchlorürlaugenströmen wird der eine an den Anoden, der andere an den Kathoden vorbeigeführt, sodass an den Kathoden Kupfer und etwa vorhandenes Silber ausgefällt wird, während an den elektrolytisch unlöslichen Anoden eine zum Auslaugen von Erzen und Hüttenproducten geeignete Kupferchloridlösung gewonnen wird. Diese wird beim Auslaugen von Schwefelkupfererzen wieder zu Kopferchlorür reducirt, sodass der ursprüngliche Elektrolyt wieder hergestellt ist.

Metallbearbeitung. J. A. Bang und M. Ch. A. Ruffin in Paris. Verfahren und Vorrichtung zum Verzieren von Schwarzblechen und Eisenwaaren. (D. P. 53187 vom 6. Februar 1890, Kl. 7.) Das Beizen und Verzinnen wird in einem Raume bewirkt, welcher weder freien Sauerstoff, noch andere auf das Zinn einwirkende Gase enthält. Zu diesem Zwecke befinden sich die Beiz- und Zinnkessel in einem durch Glaswände abgeschlossenen Arbeits-

[1]) Diese Berichte XXII, 3, 517.
[2]) Diese Berichte XXIII, 3, 605.

raume, welcher mit durch Handschuhe verschlossenen Arbeitslöchern versehen ist und mit irgend einem indifferenten Gase angefüllt ist. Eine endlose Transportkette schafft die fertigen Bleche aus dem Arbeitsraume heraus.

B. Ch. Tilghmann in Philadelphia, Staat Pensylvanien, V. St. A. Verfahren und Werkzeug zum Schneiden oder Bearbeiten von Metallen unter Anwendung eines elektrischen Stromes. (D. P. 53 224 vom 10. Dezember 1889, Kl. 49.) Das zu bearbeitende Metallstück, sowie das Werkzeug werden mit der Elektricitätsquelle in leitende Verbindung gebracht, so dass die zu bearbeitende Stelle des Metallstückes unmittelbar der Hitze des elektrischen Glühbogens unterliegt und so eine leichtere Bearbeitung gestattet.

Metalloxyde. Gregory und Donald in London. Verfahren zur Darstellung von magnetischem Eisenoxyd. (D. P. 53 747 vom 23. October 1889, Kl. 12.) Gut zerkleinertes Eisen-Erz, z. B. Hämatit, wird in eine Retorte gebracht und diese mittelst Heizgases eines Gasentwicklers, das von aussen wirkt, bis zur Kirschrothgluth erhitzt, worauf ein in hohem Grade kohlenstoffhaltiges Gas in das Innere der Retorte eingelassen und ungefähr 4 bis 5 Stunden durch bezw. über das Erz geführt wird, bis dasselbe genügend desoxydirt ist. Wenn das ausströmende Gas sich entzündet, so ist die Behandlung des Erzes im Wesentlichen beendet. Durch Umrühren des Retorteninhalts oder durch Drehung der Retorte wird die Operation wesentlich beschleunigt. Das so erhaltene »magnetische Eisenoxyd« soll als Filtermaterial Verwendung finden. Dasselbe wurde bisher in der Weise dargestellt, dass man Eisenerze, mit kohlenstoffhaltigem Brennstoff gemischt, in einer Retorte erhitzte, worauf das gewonnene Product ausgewaschen, abgesiebt und getrocknet wurde.

Halogene. Pr. de Wilde und A. Reychler in Brüssel. Verfahren zur Darstellung von Chlor. (D. P. 53749 vom 27. October 1889 Kl. 75). In einem auf die nöthige Temperatur erhitzten, mit Eisenblech oder mit Gusseisen umgebenen thönernen Cylinder wird ein trockenes Gemenge von Magnesiumsulfat mit Magnesiumchlorid und Manganchlorür, oder von Magnesiumchlorid mit Manganchlorür abwechselnd zuerst bei sehr dunkler Rothglut mit heisser Luft (bezw. concentrirterem Sauerstoff) behandelt, bis die Chlorentwickelung nachgelassen, und nachher in demselben Apparat bei derselben oder einer etwas niedrigeren Temperatur durch vorgewärmtes Salzsäuregas unter Wasserdampf- und Chlorbildung zur ursprünglichen Zusammensetzung zurückgebracht. Hierbei kann das event. gebrauchte Magnesiumsulfat durch das Sulfat einer alkalischen

Erde, durch ein Phosphat, Arseniat, Borat oder Silicat der Magnesia oder einer alkalischen Erde, durch Thonerde oder ein Thonerdesilicat, durch Sand und überhaupt durch jede schwer schmelzbare, die Existenz des Magnesiamanganits oder des Manganoxydoxyduls nicht verhindernde Substanz ersetzt werden. Dasselbe Verfahren wird dadurch continuirlich gestaltet, dass die genannten Gemenge, bei Dunkelrothgluth mit Luft (bezw. concentrirterem Sauerstoff) und Salzsäuregas zusammen behandelt werden. — (Vergl. Patent 17050[1]) und 51450[2]).

Salzbergwerk Neu-Stassfurt in Löderburg bei Stassfurt. Verfahren zur Anreicherung der zur Regeneration des Braunsteins verwendeten Manganchlorürlösung an Chlorcalcium. (D. P. 53 756 vom 9. März 1890, Kl. 12.) Die Oxydation von Manganchlorür mittelst Kalk und Luft nach dem Weldon-Processe gelingt nur dann in hinreichender Weise, wenn auf 1 Molecül Manganchlorür 2—2.5 Moleküle Chlorcalcium zugegen sind. Es muss daher der regenerirte Braunstein vor der Verwendung stark mit Chlorcalciumlauge durchdrungen sein oder die aus dem regenerirten Braunstein und Salzsäure gebildete Manganchlorürlösung mit Chlorcalciumlösung vermischt werden, um dieses Verhältniss eintreten zu lassen. In beiden Fällen findet eine erhebliche Verdünnung der Manganchlorürlösung statt, wodurch die Oxydation vertheuert wird. Um diesen Uebelstand zu beseitigen, wird zur Condensation gasförmiger Salzsäure statt Wassers eine Chlorcalciumlösung von etwa 15 pCt., welche aus dem Braunsteinregenerationsprozesse entnommen wird, benutzt. Die gasförmige Salzsäure wird von der Chlorcalciumlösung absorbirt, und die so erhaltene salzsäurehaltige Chlorcalciumlösung dient nunmehr in der sonst üblichen Weise statt reiner Salzsäure zur Chlorentwickelung mittelst regenerirten Braunsteins.

Wasser. H. Ferguson in London. Vorrichtung zur Herstellung von Trinkwasser auf Seeschiffen. (D. P. 53397 vom 20. October 1889, Kl. 12.) Die Vorrichtung besteht, ähnlich der des Patentes 47219[3]) aus einem mittleren Verdampfer und einem denselben ringförmig umschliessenden Condensator nebst Filtrir- und Lüftungsvorrichtung für das destillirte Wasser. Um nur möglichst trockenen Dampf in den Condensator gelangen zu lassen, ein Umstand, der von Wichtigkeit ist, weil mit Seewasser beladener Dampf Trinkwasser von brakigem Geschmack liefert, ist auf den oberen Theil

[1]) Diese Berichte XV, 1, 399.
[2]) Diese Berichte XXIII, 3, 416.
[3]) Diese Berichte XXII, 3, 421.

des Verdampfers eine Haube aufgesetzt, von deren Decke ein eigenthümlich geformter Schirm herabhängt, welchen der Dampf nur auf mehrfach gewundenem Wege umgehen kann, um von mit gerissenem Seewasser befreit, aus dem Verdampfer in den Condensator abzuziehen.

P. A. Maignen in London. Vorrichtung zum Reinigen von Wasser und anderen Flüssigkeiten von festen Bestandtheilen. (D. P. 54037 vom 17. Februar 1889, Kl. 85.) Die Vorrichtung besteht aus einer an dem Boden offenen, in einen cylindrischen Bottich eingehängten conischen Kammer, welche mit eigenartig construirten Auffangekammern im Innern ausgerüstet ist, welche die Verunreinigungen aufhalten.

Nahrungsmittel. E. G. N. Salenius in Stockholm. Verfahren zur Gewinnung von Butter unmittelbar aus Milch in einer Schleudermaschine. (D. P. 53821 vom 29. October 1889 Kl. 45.) Man lässt in rotirende Gefässe unabgerahmte Milch oder Rahm einfliessen und durch die sich infolge der Centrifugalkraft bildenden inneren Schichten gereinigte und nöthigenfalls gekühlte Luft durch in die Schleudergefässe eingesetzte, mit nach dem Innern der Schleuder gerichteten Ausströmungsöffnungen versehene Kästen in der Richtung gegen die Drehachse der Schleuder blasen.

J. F. H. Gronwald u. E. H. C. Oehlmann in Berlin. Sterilisirungsapparat für Milch u. dergl. (D. P. 53778 vom 4. December 1889, Kl. 53.) In einen Behälter, welcher theilweise mit Wasser gefüllt ist und durch Dampf geheitzt wird, werden die mit Milch gefüllten Flaschen eingesetzt und die Verschlüsse lose aufgelegt, worauf der Behälter abgeschlossen und die Milch in den Flaschen durch Einströmen von Dampf in das Wasser und durch dadurch bedingtes Kochen des letzteren sterilisirt wird. Hierauf werden mittelst eines Druckstückes, das von Aussen mittelst Hebels bethätigt wird, sämmtliche Verschlüsse auf einmal bewirkt. Andererseits können auch die Flaschen im Apparat auf einen beweglichen Flaschenständer gestellt werden und mit diesem nach erfolgter Sterilisirung gegen den Obertheil des Apparates gedrückt werden, wodurch ebenfalls die Verschlüsse bewirkt werden.

Conservirung. Actien-Gesellschaft der vereinigten Arader- u. Csanader Eisenbahnen in Arad. Verfahren zum Schutze des Holzes gegen Fäulniss. (D. P. 53691 vom 11. Februar 1890, Kl. 38.) Neben den zum Tränken des Holzes zur Verhinderung der Fäulniss schon gebräuchlichen Metallsalzen (Kupfer-, Zink-, Eisen-Salze u. dergl.) wird eine Harzkreosotseife verwendet, welche man durch Verseifen eines Gemisches von Harz und rohem

Buchenholzkreosotöl mit Natronlauge herstellt. Die Harzkreosotseife, mit welcher man das Holz nach der Einwirkung der Metallsalze tränkt, fällt aus denselben innerhalb der Faser des Holzes unlösliche Salze.

R. Scholz in Lodz, Polen. Verfahren zum Imprägniren von Eisenbahnschwellen u. dergl. (D. P. 53854 vom 27. März 1890, Kl. 38.) Auf der Mitte der Schwellen schraubt man eine gusseiserne Büchse mit einem Dochte ein, welche mit Theeröl gefüllt wird und dasselbe in Folge der Wirkung des Dochtes dem Holzes allmälig mittheilt.

Fette, Seifen. Fr. N. Mackay in London. Ausfrierapparat für paraffinhaltige Mineralöle. (D. P. 53498 vom 6. März 1890, Kl. 23). Der Apparat besteht aus einem von einem Mantel umgebenen Cylinder, in dessen ringförmigem Mantelraum eine ihm stetig zugeleitete Kälteflüssigkeit, z. B. Ammoniak, durch Absaugen verflüchtigt wird. Hierdurch wird der Cylinderwandung so viel Wärme entzogen, dass sich im Innern des Cylinders Paraffin aus dem Mineralöl an der Wandung niederschlägt. Dieses wird durch eine Schabevorrichtung fortwährend entfernt und durch eine kleine Transportschnecke, welche gleichzeitig den Verschluss des unteren Cylinders bildet, aus dem Apparat entleert. Das Ammoniak wird, bevor es sich in den Mantelraum des Cylinders ergiesst, durch eine im oberen Theile des Mantels liegende Schlange geleitet, um es vorzukühlen und seinen Gegendruck auf die Compressionspumpen herabzumindern.

F. C. Glaser in Berlin. Verfahren zur Gewinnung von Glycerin aus Seifen-Unterlaugen. (D. P. 53500 vom 4. August 1889, Kl. 23). Von der einzudampfenden Glycerinflüssigkeit (Seifen-Unterlauge) wird ein Theil im kochenden, der andere im nicht kochenden Zustande erhalten, während die beiden Theile durch eine Absperrvorrichtung getrennt gehalten werden können. Die sich beim Eindampfen ausscheidenden Salze sinken aus dem oberen kochenden Theil in den darunter befindlichen, nicht kochenden Theil und können aus diesem, nach erfolgter Absperrung gegen den kochenden Theil, ohne erhebliche Verluste an Flüssigkeit entleert werden. Die nachzufüllende Glycerinflüssigkeit wird in den nicht kochenden Theil eingeführt, weil sonst das Glycerin in Folge plötzlicher Wasserdampfentwicklung überkochen würde. Wird das neue Verfahren bei einem mit conischem Boden versehenen Destillirapparat für Glycerin angewandt, so wird derselbe unten zweckmässig, mit zwei schräg gelagerten, cylindrischen Behältern für den nicht kochenden Theil des Glycerins verbunden, von denen jeder durch einen Schieber abgesperrt werden kann. Man kann dann abwechselnd den einen und den anderen Behälter entleeren, ohne gleichzeitig die Destillation zu unterbrechen.

Gebr. Lever in Port Sunlight bei Birkenhead, England. Verfahren zur Oelausziehung. (D. P. 53571 vom 26. Nov. 1889, Kl. 23). Als Lösungsmittel beim Ausziehen der Oele aus Früchten und Samen wird statt des vielfach zur Zeit verwendeten Schwefelkohlenstoffs, um dessen Nachtheile auszuschliessen, Tetrachlorkohlenstoff verwendet. Derselbe besitzt im Gegensatz zu ersterem einen angenehmen Geruch, seine Dämpfe sind angeblich nicht so gesundheitsschädlich und nicht leicht entzündlich und der Siedepunkt liegt noch so hoch, dass die Verluste durch Verdunstung bei gewöhnlicher Temperatur nur unerheblich sind. Ferner soll auch die Farbe des Oeles heller sein, während der Schwefelkohlenstoff zur Bildung dunkel gefärbter, schwefelhaltiger Metallverbindungen und dergl. Veranlassung geben soll.

J. Dawar in Cambridge und R. Redwood in Finchley, England. Verfahren und Apparat zum Destilliren von Mineralöl und ähnlichen Stoffen. (D. P. 53552 vom 31. August 1889, Kl. 23.) Das Verfahren dient besonders dazu, aus Petroleum-Rückstand oder rohem schwerem Petroleum dadurch leichteres, als Lampenöl verwendbares Petroleum zu gewinnen, dass man unter hohem Druck destillirt und dadurch eine Zersetzung der das Petroleum bildenden schweren Kohlenwasserstoffe in solche von geringerem specifischen Gewicht herbeiführt. Der Druck in den Retorten wird durch eingepresste Luft oder Kohlensäure hergestellt. Die Destillirvorlage ist dementsprechend luftdicht verschlossen und für hohen Druck eingerichtet. Das Destillat wird aus ihr von Zeit zu Zeit abgelassen und das frische, zu destillirende Oel mittelst einer Oeldruckpumpe in die Retorten eingeführt.

Berlin, den 12. Februar 1891.

Gespinnstfasern. J. H. du Vivier in Paris. Verfahren und Apparat zur Herstellung künstlicher Seide. (D. P. 52977 vom 7. März 1889, Kl. 29.) Das im Patent 38368 [1]) beschriebene Verfahren zur Herstellung künstlicher Seide wird in der Weise abgeändert, dass man das Pyroxylin oder die Nitrocellulose in Eisessig statt in einer Mischung von Aether und Alkohol auflöst und dieser Lösung Lösungen von Fischleim in Eisessig oder von Guttapercha in Schwefelkohlenstoff oder Ricinusöl zusetzt. Die aus diesen Stoffen hergestellte künstliche Seide wird mit einer Reihe von Bädern behandelt; nämlich einem neutralisirenden und bleichenden Bade aus Aetznatron, Soda

[1]) Diese Berichte XX, 3, 183.

oder Natriumbisulfit, einer Albuminlösung, einem sogenannten Coagulirungsbade, d. i. einer Lösung von Carbolsäure oder einem Quecksilbersalz, weiter einer Lösung eines Aluminiumsalzes zur Verminderung der Verbrennlichkeit und endlich einer die Oberfläche des Fadens glättenden Albuminlösung. Zur Nitrirung der Cellulose zu Pyroxylin dient ein Nitrirgefäss, welches zwecks innigerer Durchmischung des Inhalts gleichzeitig nach zwei Richtungen gedreht werden kann.

Schulze & Cie. in Schmölln, Sachsen-Altenburg. Trockenmaschine für Wolle, Baumwolle u. dergl. (D. P. 53841 vom 19. December 1889, Kl. 82.) Die zu trocknenden Stoffe werden in dünnen Schichten zwischen mehreren endlosen Siebtüchern, die mittelst rotirender Walzen in Bewegung gesetzt werden, durch einen Trockenraum abwechselnd auf- und abwärts geführt. Hierdurch wird der Trockenraum in mehrere Kammern getheilt, in deren einer sich ein Windrad befindet, welches einen Strom warmer Luft durch die auf der einen Seite derselben liegenden Schichten einsaugt und durch die auf der anderen Seite liegenden Schichten hindurch bläst.

Trockenvorrichtungen. C. Marget & Cie. in Zell, Wiesenthal. Trockenapparat mit verschiedener Drehrichtung der Transportschaufeln. (D. P. 53824 vom 22. Januar 1890, Kl. 82.) In einem cylindrischen Raum, der auf der unteren Hälfte mit einem Heizmantel umgeben ist, sind auf der durchgehenden, rotirenden Welle mehrere schräg gestellte Rührarme je auf einer Trommel so angeordnet, dass jede nächst liegende Trommel mit ihren Armen durch Vermittlung von conischen Rädern eine entgegengesetzte Drehrichtung hat. Hierdurch wird das Trockengut nicht nur getrocknet, sondern auch in Folge der Schrägstellung der Schaufeln nach der dem Aufgabetrichter entgegengesetzten offenen Seite des Trockenraumes befördert.

Photographie. J. Kratzenstein in Hamburg. Verfahren zur Herstellung von photographischen Vervielfältigungen mit Hülfe des elektrischen Lichtes. (D. P. 53446 vom 20. Oct. 1889, Kl. 57.) Die zu vervielfältigenden Bilder (Papier-, Glas- oder Gelatinenegative) werden um die Lichtquelle einer elektrischen Bogenlampe angeordnet. Biegsame Negative können hierbei über einen Glascylinder gelegt werden. Unbiegsame (Glas-) Negative werden zu einem Prisma zusammengestellt.

A. Feer in Lörrach. Verfahren zur Erzeugung von farbigen photographischen Bildern. (D. P. 53455 vom 5. Dec. 1889, Kl. 57.) Das zur Aufnahme des Bildes bestimmte Papier oder Gewebe wird mit einer wässerigen oder alkoholischen Lösung eines diazosulfosauren Salzes und eines Phenolalkali's bezw. eines salzsauren

oder freien aromatischen Amins imprägnirt, im Dunkeln getrocknet und dann vom Negativ bedeckt, dem Sonnen- oder elektrischen Lichte ausgesetzt. An den vom Licht getroffenen Stellen wird ein unlöslicher Azofarbstoff gebildet; nach der so erfolgten Entwicklung des Bildes werden die nicht vom Licht getroffenem Salztheile mit Wasser oder verdünnter Salzsäure ausgewaschen. Die Patentschrift nennt folgende Mischungen: 1) 25 g toluoldiazosulfosaures Natrium, 25 g β-Naphtol, 8 g Aetznatron, 1000 g Wasser. 2) 25 g ditolyltetrazosulfosaures Natrium, 20 g *m*-Phenylendiamin, 1000 g Wasser. 3) 25 g ditolyltetrazosulfosaures Natrium, 22 g Resorcin, 16 g Aetznatron, 1000 g Wasser. Ferner können folgende Lösungen 1) 30 g ditolyltetrazosulfosaures Natrium, 20 g Resorcin und 15 g festes kaustisches Natron in 1 L Wasser oder 2) 30 g ditolyltetrazosulfosaures Natrium, 25 g α-Naphtol und 7 g kaustisches Natron in 1 L Wasser oder 3) 30 g ditolyltetrazosulfosaures Natrium und 20 g Phenylendiamin in 1 L Wasser und zwar die Lösungen 1 und 2, und 2 und 3 zu gleichen Theilen gemischt zur Imprägnirung des Papieres benutzt werden.

Brenn- und Leuchtstoffe. G. Hargreaves, J. P. Scarton und E. W. Porter in Detroit, Michigan, V. St. A. Luft-Carburator. (D. P. 53454 vom 4. December 1889. Kl. 26.) Der Apparat besteht aus zwei Luftpumpen, welche gepresste Luft erzeugen, die in einen besonderen Carburator mit den Kohlenwasserstoffen (Gazolin u. dgl.) imprägnirt wird. Es sind mehrere Regulirvorrichtungen vorgesehen, u. a. eine solche, welche die Luftpumpen ausser Thätigkeit setzt, sobald der Gasometer genügend gefüllt ist.

E. Solvay und L. Seinet in Brüssel. Verfahren zur intensiven Vergasung von Brennstoff. (D. P. 53487 vom 15. August 1889. Kl. 26.) Das Verfahren besteht darin, Brennstoff beliebiger Art mittelst Wasserdampfs so zu verbrennen, dass man den erforderlichen Wärmezuschuss zum Theil durch Ueberhitzung des Wasserdampfes und zum Theil durch Zufuhr einer minimalen, ebenfalls überhitzten Luftmenge bewirkt und dabei die Ueberhitzung zum Theil durch die vom Gas mitgeführte Wärme und zum Theil durch Verbrennung eines noch heissen Theiles des Gases mittelst ebenfalls heisser Luft herbeiführt. Die Patentschrift beschreibt einen mit indirectem Regenerator ausgestatteten Brennschacht zur Vergasung des Brennstoffes und zur Ueberhitzung der Luft und des Wasserdampfes, die zur Vergasung des Brennstoffes dienen.

Organische Verbindungen, verschiedene. Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von Methylphenacetin. (D. P. 53753 vom 25. Februar 1890, Kl. 12.) Das neue am Stickstoff methylirte *p*-Acetphenetidin

wird durch Behandlung der Natriumverbindung des Phenacetins mit Methylhaloiden wie folgt erhalten:

p-Acetphenetidin wird in Xylol gelöst und zu der siedenden Lösung die berechnete Menge (1 Mol.) Natrium hinzugefügt. Das sich unter Wasserstoffentwickelung bildende Phenacetinnatrium scheidet sich alsbald in weissen Nadeln aus der Flüssigkeit ab und wird direct mit 1 Mol. Jodmethyl versetzt. — Die Umsetzung geht unter Bildung von Jodnatrium sofort vor sich. — Als Hauptreactionsproduct entsteht nach der Gleichung:

$$C_6H_4\begin{matrix}OC_2H_5\\ N<\begin{matrix}Na\\ CO\,CH_3\end{matrix}\end{matrix} + J\,CH_3 = C_6H_4\begin{matrix}OC_2H_5\\ N<\begin{matrix}CH_3\\ CO\,CH_3\end{matrix}\end{matrix} + J\,Na$$

Methylphenacetin, neben einer geringen Menge eines anderen, noch nicht charakterisirten, öligen Körpers. — Zur Isolirung des Methylphenacetins filtrirt man von Jodnatrium ab, destillirt im Dampfstrom zur Entfernung des Xylols, trocknet das zurückbleibende Oel und destillirt schliesslich unter gewöhnlichem Druck oder im Vacuum. — Bei 295—305° geht Methylphenacetin als farbloses Oel über, welches nach einigem Stehen erstarrt. Durch Ausbreiten auf Thonplatten oder durch Abpressen wird die krystallinische Masse von anhaftendem Oel (obiges erwähntes Nebenproduct) befreit und durch Umlösen in Aether bezw. Alkohol nochmals gereinigt und in Form farbloser Krystalle vom Schmelzpunkt 40° C. erhalten, welche in Wasser mässig, leicht in ätherischen Lösungsmitteln löslich sind. — Dieses Product soll zu pharmaceutischen Zwecken Verwendung finden.

Chemische Fabriks-Actien-Gesellschaft in Hamburg. Verfahren zur Darstellung von Cumaron und seinem Polymeren, dem Paracumaron. (D. P. 53792 vom 19. Januar 1890, Kl. 12.) Das Cumaron, ein Körper von der Zusammensetzung C_8H_6O, ist in dem Schwerbenzol (Solvent, Naphta), und zwar vorzugsweise in den zwischen 160—180° siedenden Antheilen desselben vorhanden und findet sich in diesen vermischt mit gewissen methylirten Benzolen, besonders den Cumolen. Zur Abscheidung des Cumarons löst man in dieser Fraction so viel Pikrinsäure warm auf, wie zur Bildung von Cumaronpikrat genügt, lässt erkalten und trennt die ausgeschiedenen Krystalle, welche das Cumaronpikrat sind und nach der Formel:

$$C_8H_6O - C_6H_3(NO_2)_3O$$

zusammengesetzt sind, auf irgend eine Weise von der Mutterlauge. Man trocknet sie und zerlegt sie in einem passenden Destillationsgefäss durch Einleiten von Wasserdampf für sich oder unter Zusatz

von verdünnten Alkalien, Ammoniak etc. Hierbei geht Cumaron über, während die Pikrinsäure bezw. das dem angewendeten Alkali entsprechende Salz derselben zu erneutem Gebrauche zurückbleibt. — Das Cumaron dient zur synthetischen Darstellung von Chrysen und ähnlichen Kohlenwasserstoffen (s. diese Berichte XXIII, 84), sowie zur Gewinnung einer schellackartigen Substanz, des Paracumarons, von gleicher Zusammensetzung wie das Cumaron, welches letztere auf Zusatz von concentrirten Mineralsäuren in das Paracumaron umgewandelt wird. Dieses dient für sich oder in seinen Auflösungen zu wasserdichtem Ueberzug von Holz, Papier etc. Zur Gewinnung des Paracumarons bedarf es nicht erst der Reindarstellung des Cumarons aus dem Pikrat, sondern es genügt, die cumaronhaltige Schwerbenzolfraction, von etwa 160 — 180° siedend, mit 10 pCt. oder mehr concentrirter Schwefelsäure (oder einer anderen Mineralsäure, wie Salzsäure etc.) tüchtig durchzuschütteln. Die nach kurzer Ruhe über der Säure sich absetzende Flüssigkeit wird durch Waschen mit Wasser und Alkali entsäuert und dann abdestillirt. Was zurückbleibt, ist das Paracumaron, das man in Form eines mehr oder weniger gefärbten, durchscheinenden Harzes von muschligem Bruch erhält.

C. F. Böhringer & Söhne in Waldhof bei Mannheim. Verfahren zur Darstellung von Dehydromethylphenylpyrazin. (D. P. 53834 vom 24. October 1889, Kl. 12.) Das Verfahren zur Darstellung von Dehydromethylphenylpyrazin besteht darin, dass das durch Condensation von β-Halogenpropionsäure bezw. deren Ester und Phenylhydrazin erhaltene Phenylpyrazin mittelst schwach wirkender Oxydationsmittel in Dehydrophenylpyrazin und letzteres durch Methylirung in das Dehydromethylphenylpyrazin übergeführt wird. Die Darstellung geschieht wie folgt: a) Bedient man sich der freien β-halogensubstituirten Propionsäure oder deren Salze, so werden äquivalente Mengen derselben (β-Brom-, β-Chlor-, β-Jodpropionsäure) und Phenylhydrazin in Lösung (Wasser, Alkohol, Benzol) so lange auf dem Dampfbad erwärmt, bis kein freies Phenylhydrazin mehr nachzuweisen ist. Durch Schütteln mit Wasser wird das gebildete Phenylpyrazin abgeschieden.

b) Bei Anwendung der Ester werden äquivalente Mengen Brompropionsäureester (oder β-Chlor- oder β-Jodpropionsäureester) und Phenylhydrazin in schwach alkalischer Lösung auf dem Dampfbad erwärmt, bis der Geruch des Esters verschwunden ist. Beim Eingiessen in kaltes Wasser scheidet sich das Phenylpyrazin als Oel ab. Zur Oxydation desselben behandelt man das Phenylpyrazin in kalter Chloroform- oder Benzollösung mit einem gelinde wirkenden Oxydationsmittel, wie Quecksilberoxyd; 20 g Phenylpyrazin werden in 500 g Chloroform gelöst und mit 32 bis 35 g trockenem Quecksilber-

oxyd geschüttelt. Durch Erhitzen des gebildeten Dehydrophenylpyrazins mit Jodmethyl und Holzgeist auf 100° wird schliesslich Dehydromethylphenylpyrazin erhalten. Es krystallisirt aus Chloroform in grossen Krystallen vom Schmelzpunkt 120°. Es ist in Wasser leicht löslich und besitzt stark basische Eigenschaften. Dem Dehydromethylphenylpyrazin kommen ausgezeichnete antipyretische Eigenschaften zu.

Lacke und Firnisse. L. Reisberger in München. Verfahren zur Herstellung von Terpentinölersatz. (D. P. 53936 vom 7. November 1889, Kl. 22.) Die Herstellung des Terpentinölersatzes geschieht wie folgt:

2 Gewichtstheile Petroleum des Handels werden mit 1 Gewichtstheil ätherischen Campheröls gemischt, wodurch eine leicht milchig getrübte Flüssigkeit entsteht, welche filtrirt werden muss. Auf dem Filter bleibt eine geringe Menge wachsartigen Stoffes (Vaselin) zurück.

Der in solcher Weise dargestellte Terpentinölersatz besteht aus einem Gemisch von zum grossen Theile mit dem Terebenten des französischen Terpentinöls identischen Kohlenwasserstoffen der Terpentinreihe und etwas Vaselin und steht auch bezüglich des specifischen Gewichtes dem französischen Terpentinöl sehr nahe, wie folgende Tabelle zeigt:

Specifisches Gewicht bei 15° C.
a) Petroleum des Handels 0.8224,
b) Campheröl, ätherisches, 0.9149,
c) Terpentinölersatz 0.8535,
d) Terpentinöl, französisches, 0.8660.

In Bezug auf die Feuergefährlichkeit ist die genannte Mischung dem Terpentinöl vorzuziehen und übertrifft die bisher bekannten Terpentinölsurrogate, wie Petroleum, Naphta etc. durch ihre leichte Trockenfähigkeit, weshalb sie in der Lack- und Farbenfabikation, z. B. als Verdünnungsmittel für Oelfarben, gute Verwendung findet. Vor dem Petroleum selbst hat sie den Vorzug, dass durch den Zusatz von Campheröl der dem Petroleum anhaftende unangenehme Geruch verdeckt wird.

Farbstoffe. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung von Diamidodiphenylmethan. (D. P. 53937 vom 27. November 1889, Kl. 22.) Durch Behandlung von Formaldehyd mit Anilin entsteht das Anhydroformaldehydanilin $C_6H_5N = CH_2$ (siehe diese Berichte XVIII, 3300), das durch Erhitzen mit Anilin und salzsaurem Anilin in ein Diphenylmethanderivat, und zwar in Diamidodiphenylmethan $CH_2 < \begin{matrix} C_6H_4 . NH_2 \\ C_6H_4 . NH_2 \end{matrix}$

übergeführt wird. Das Diamidodiphenylmethan ist von Bedeutung, weil es ausserordentlich leicht in Triphenylmethanderivate übergeführt werden kann. Letztere sollen zunächst als Rosanilinfarbstoffe in den Handel kommen. Beispiel: 50 Theile Anhydroformaldehydanilin werden auf dem Wasserbad unter Rühren mit 70 Theilen salzsaurem Anilin und überschüssigem Anilin erhitzt. Die Masse wird allmählig dickflüssig. Nach ca. 12 Stunden wird alkalisch gemacht, das überschüssige Anilin abgetrieben. Das zurückbleibende Oel erstarrt zu einem Krystallkuchen von Diamidodiphenylmethan. Dieses wird aus Benzol umkrystallisirt; es krystallisirt aus Benzol in derben Krystallen, aus Wasser in silberglänzenden Blättchen, die auffallend dem Benzidin gleichen und bei 87° schmelzen. Selbstverständlich kann man die Operation auch in der Weise ausführen, dass man durch Einleiten von Formaldehyd in Anilin das Anhydroformaldehydanilin erzeugt und durch weitere Einwirkung des Anhydroformaldehydanilins auf das überschüssige Anilin die Bildung des Diamidodiphenylmethans veranlasst.

Doer (diese Berichte V, 796) stellt diesen Körper aus Diphenylmethan durch Nitriren und Reduciren des Nitroproductes dar.

Ueber Anhydroformaldehydanilin siehe B. Tollens, diese Berichte XVII, 652 und ibid. XVIII, 3300. G. Lösekann, Chemiker-Zeitung, 1889, S. 1089 und J. Tröger, Journ. für prakt. Chem., 36, 226, auch Reed, ibid. 35, 319.

Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin. Verfahren zur Darstellung rother, Baumwolle direct färbender Farbstoffe aus Diamidophenyltolyl. (D. P. 53986 vom 6. December 1888, Kl. 22.) Ersetzt man in den Patenten 28753[1]), 35615[2]), 39096[3]), 41095[4]), 41362[5]), 43125[6]), 40954[7]), 41761[8]), 42771[9]) und 43169[10]) die daselbst genannten Basen Benzidin und Tolidin durch Diamidophenyltolyl (Patent 52839[11])) und combinirt die daraus erhaltene Tetrazoverbindung mit den in den obigen Patenten genannten Naphtylaminsulfosäuren oder den Alkylderivaten derselben, so entstehen rothe

[1]) Diese Berichte XVII, 3, 453.
[2]) Diese Berichte XIX, 3, 473.
[3]) Diese Berichte XX, 3, 273.
[4]) Diese Berichte XXI, 3, 70.
[5]) Diese Berichte XXI, 3, 70.
[6]) Diese Berichte XXI, 3, 324.
[7]) Diese Berichte XXI, 3, 71.
[8]) Diese Berichte XXI, 3, 72.
[9]) Diese Berichte XXI, 3, 269.
[10]) Diese Berichte XXI, 3, 382.
[11]) Diese Berichte XXIII, 3, 781.

Azofarbstoffe, welche die Baumwolle direct färben. Als Beispiele nennt die Patentschrift die Darstellung der Farbstoffe aus Diamidophenyltolyl und 1. Naphtionsäure, 2. β-Naphtylaminsulfosäure von Brönner, 3. Naphtionsäure und α-Naphtolsulfosäure, 4. β-Naphtylamindisulfosäure R- und β-Naphtylaminsulfosäure (Brönner), 5. Methyl-β-naphtylamin-δ-sulfosäure. Die Farbstoffe 1 und 2 färben Baumwolle im Seifenbade direct roth, No. 3 braunviolett, No. 5 blauroth; für No. 4 ist die Farbe nicht angegeben. Das Diamidophenyltolyl wird in der Weise dargestellt, dass man aus o-Toluidin, Nitrobenzol und Aetznatron zuerst ein Condensationsproduct darstellt, welches sich durch alkalische Reductionsmittel in Benzolhydrazotoluol überführen lässt. Letzteres geht mit Säuren durch moleculare Umlagerung in Diamidophenyltolyl über. Nach dem Patent-Anspruch sind folgende Combinationen geschützt: 1 Mol. der aus dem Diamidophenyltolyl dargestellten Tetrazoverbindung combinirt mit:

1. 2 Mol. Naphtionsäure,
2. 1 Mol. Naphtylamindisulfosäure (Patent 40571 [1]) + 1 Mol. Naphtionsäure.
3. 1 Mol. β-Naphtylamindisulfosäure R + 1 Mol. β-Naphtylamin-β-monosulfosäure (Brönner),
4. 1 Mol. Naphtionsäure + 1 Mol. α-Naphtolsulfosäure (Neville & Winther),
5. 2 Mol. β-Naphtylaminmonosulfosäure (Brönner),
6. 2 Mol. Aethyl-β-naphtyl-δ-monosulfosäure,
7. 2 Mol. α-Naphtylamin-α-sulfosäure (Laurent),
8. 2 Mol. β-Naphtylamin-γ-sulfosäure (Dahl),
9. 2 Mol. α-Naphtylamin-δ-disulfosäure (Patent 40571),
10. 2 Mol. β-Naphtylamindisulfosäure R,
11. 1 Mol. Naphtionsäure + 1 Mol. β-Naphtylamin-β-sulfosäure (Brönner),
12. 1 Mol. Naphtionsäure + 1 Mol. β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure,
13. 1 Mol. β-Naphtylamin-β-monosulfosäure + 1 Mol. β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure,
14. 1 Mol. β-Naphtylamindisulfosäure R + 1 Mol. β-Naphtylamin,
15. 1 Mol. β-Naphtylamindisulfosäure R + 1 Mol. Naphtionsäure,
16. 1 Mol. α-Naphtylamin-δ-disulfosäure + 1 Mol. β-Naphtylamin,
17. 1 Mol. α-Naphtylamin-δ-disulfosäure + 1 Mol. α-Naphtylamin,
18. 2 Mol. β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure,
19. 1 Mol. β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure + 1 Mol. Aethyl-β-naphtylamin-δ-monosulfosäure.

---

[1]) Diese Berichte XX, 3, 667.

A. Leonhardt & Co. Anilinfarben- und Chemische Fabrik in Mühlheim (Hessen.) Verfahren zur Darstellung grüner Azinfarbstoffe. (D. P. 54087 vom 24. December 1889, Kl. 22.) Nach dem Patent 40886 [1]) geht das Dioxynaphtalin von Ebert und Merz vom Schmelzpunkt 186° C. (diese Berichte IX, 609) durch Erhitzen mit Anilin, besonders bei Gegenwart von Salzsäure, in ein Diphenylnaphtylendiamin (Schmelzpunkt 163° C.) über (vergl. auch diese Berichte XX, S. 1371), aus welchem durch Combination mit salzsaurem Nitrosodimethylanilin ein blauer Farbstoff entsteht. Bei diesem Verfahren lässt sich das Anilin durch andere aromatische Amine ersetzen.

Nach vorliegender Erfindung lässt sich das isomere Dioxynaphtalin vom Schmelzpunkt 216° C., welches aus β-Naptol-β-sulfosäure durch Schmelzen mit Kali entsteht (Liebig's Annalen 1887, 241, S. 369), derselben Behandlung wie obiges Dioxynaphtalin vom Schmelzpunkt 186° C. unterworfen, in ein neues Diphenylnaphtylendiamin (Schmp. 210° C.) und weiter in Combination mit Nitrosodimethylanilin in einen grünen Farbstoff überführen, welcher sich durch grosse Echtheit gegen Licht und Seife auszeichnet und einer ausgedehnten Anwendung in der Baumwollfärberei und Druckerei fähig ist. Auch bei diesem Verfahren können statt Anilin andere aromatische Amine zur Verwendung kommen. Beispiel: 30 kg Dioxynaphtalin werden mit 25 kg salzsaurem Anilin und 70 kg Anilin mehrere Stunden auf ca. 170° C. erhitzt, bis alles Dioxynaphtalin verschwunden ist. Man giesst die Schmelze hierauf in angesäuertes Wasser ein, digerirt einige Zeit in der Wärme und filtrirt alsdann das abgeschiedene Diphenylnaphtylendiamin ab. 30 kg dieses Productes werden mit ca. 50 kg salzsaurem Nitrosodimethylanilin und 120 l Spiritus unter Rühren am Rückflusskühler im Wasserbade digerirt, bis das Nitrosodimethylanilin verschwunden ist. Der so gebildete Farbstoff scheidet sich zum Theil bereits in der Flüssigkeit aus. Nach dem Verdünnen mit Wasser wird er vollends ausgesalzen, abfiltrirt und getrocknet. Wendet man in dem angegebenen Beispiel statt Anilin Toluidin, Xylidin u. s. w. an, so entstehen bei der Combination mit Nitrosodimethylanilin ganz ähnliche Farbstoffe, welche indessen in ihren Eigenschaften keine Vortheile vor dem einfachsten Farbstoff dieser Gruppe, dessen Darstellung oben beschrieben wurde, voraus haben.

Berlin, den 26. Februar 1891.

Zuckerindustrie. A. Weber in New-York, V. St. A. Glühofen zur Herstellung von Knochenkohle. (D. P. 53380 vom 31. Juli 1889, Kl. 89.) Der Ofen ist nach Art der Schatten'schen

[1]) Diese Berichte XX, S. 756.

Oefen zur Regenerirung der Knochenkohle gebaut. Im Anschluss an die stehenden Retorten, welche in einer gemeinsamen Grundplatte gelagert sind und von einer gemeinsamen Feuerung beheizt werden, befinden sich die Kühlrohre, aus welchen die geglühten und gekühlten Knochenkohlen mittelst Schieber periodisch abgelassen werden, um mittelst einer Schnecke der Zerkleinerungsvorrichtung zugeführt zu werden. Der Kopf jeder Retorte ist in zwei Abtheilungen getheilt, deren eine zur Ableitung der Destillationsgase, deren andere zur Einführung der Knochen dient.

C. Steffen in Wien und R. Racy-Maeckers in Tirlemont, Belgien. Nutschbatterie zur Gewinnung von weissem Zucker aus Rohzucker. (D. P. 53313 vom 18. Mai 1889; Zusatz zum Patent 31486 vom 1. Juni 1884, Kl. 89.) Der Apparat besteht aus mehreren Gruppen von Zuckerbrodformen, welche gruppenweise durch gemeinschaftliche Zu- und Ableitungsrohre für Decksyrup in der Weise verbunden sind, dass letzterer den Zucker in den Gruppen nacheinander durchdringt und so systematisch von der anhaftenden Melasse befreit. Da die Leitungsrohre von der letzten zur ersten Gruppe zurückkehren, so findet ein vollständiger Kreislauf wie in einer Diffusionsbatterie für Zuckerrübenschnitzel statt.

Fr. Demmin in Berlin. Einrichtung an Zuckercentrifugen zum systematischen Decken von Zuckermassen. (D. P. 53408 vom 19. December 1889; Zusatz zum Patent 50412[1]) vom 13. Februar 1889, Kl. 89.) Zwischen den Zuckercentrifugen und den Sammelgefässen für den abgeschleuderten Syrup wird eine Steuerungsvorrichtung eingeschaltet. Dieselbe besteht aus einer Reihe von Dreiweghähnen (bezw. Schiebern), deren Durchgangsöffnungen, wenn die Verbindung zum Zufliessen oder Abfliessen des Syrups hergestellt ist, einen directen geraden Rohrstrang bilden. Auf diese Weise wird verhindert, dass Reste von Decksyrup in der Steuerungsvorrichtung verbleiben und dadurch die Syrupe von verschiedenem Reinheitsgrade sich theilweise wieder vermischen.

Gährungsgewerbe. P. C. Rousseau, M. de la Baume und J. de Chantéras in Paris. Verfahren zur Reinigung alkoholischer Flüssigkeiten. (D. P. 53495 vom 31. Juli 1889, Kl. 6). Den zu reinigenden alkoholischen Flüssigkeiten wird neutrales Kaliumtartrat oder Kaliumnatriumtartrat, darauf Natrium- oder Barymhyposulfit zugesetzt, worauf die Flüssigkeit vom Niederschlage getrennt und rectificirt wird.

A. J. Bondy in Gara Munteni, Rumänien. Combinirter Maischebrenn- und Rectificirapparat. (D. P. 53 443 vom 26. September 1889, Kl. 6.) Ein Maischebrennapparat ist derart mit

[1]) Diese Berichte XXIII, 3, 261.

einem Rectificationsapparat verbunden, dass die aus ersterem kommenden Spiritusdämpfe den Rohspiritus behufs seiner Rectification in der Blase der Rectificationscolonne erwärmen und der bei der Rectification abfallende Lutter in den Maischedestillirapparat fliesst. —

J. Traube und G. Bodländer in Hannover. Verfahren zur Trennung von Gemischen des Aethylalkohols und Wassers von Fuselöl und sonstigen in Spiritus enthaltenen Verunreinigungen. (D. P. 53486 vom 6. December 1888. Zusatz zum Patent 41207 [1]) vom 20. Februar 1887, Kl. 6). Anstatt gemäss dem Hauptpatent die Schichtenbildung durch einen Zusatz von Salzen, z. B. Potasche, oder durch Temperaturerhöhung hervorzurufen, werden dieselben nach diesem Zusatzpatent in der Weise erzeugt, dass man nach jedesmaligem Entfernen der oberen Schicht ausser dem Zusatz von Potasche auch noch Wasser und Alkohol in solchem Verhältniss zugiebt, wie diese drei Componenten in der oberen Schicht enthalten sind, damit die Concentration der unteren Schicht nicht verändert, insbesondere der Alkoholgehalt für die Destillation nicht zu gering wird. Da nun die derart erhaltenen Schichten immer reiner werden, so benutzt man dieselben nach der Ordnung ihrer Reinheit für die später folgenden Abscheidungen zur Erzeugung neuer Schichten an Stelle des oben angeführten Zusatzes von Salz, Wasser und Alkohol. Die jedesmaligen ersten Schichten werden als besonders unreine aus dem Betriebe zur eventuellen weiteren Verwerthung bezw. Reinigung entfernt, und zur Erzeugung der letzten Schichten wird reiner Sprit und Potaschlösung angewendet. Zur Ausführung des Verfahrens dient eine Reihe systematisch verbundener Behälter.

E. Schleifenheimer in Berka a. d. Ilm. Quellstock für Getreide. (D. P. 53497 vom 21. Februar 1890, Kl. 6.) Der Quellstock von cylindrischer Form mit conischem Boden ist mit einer durchlochten, durchlochte Arme tragenden Rührwelle versehen, welche als Luftzuführrohr dient und zugleich den Verschluss des Ablassstutzens im konischen Boden des Quellstocks bildet.

K. Jänecke in Berlin. Gegenstrom-Flüssigkeitskühler. (D. P. 53564 vom 16. März 1890, Kl. 6.) Der Kühler besteht aus einer, im Zickzack abwärts verlaufenden, offenen Rinne, welche auf drei Seiten ihres Querschnitts von der in entgegengesetzter Richtung fliessenden, sie umspülenden Kühlflüssigkeit gekühlt wird.

J. Hradil in Altdöbern, Nieder-Lausitz. Verfahren zur Gewinnung von reinem Spiritus. (D. P. 53672 vom 19. October 1889. Kl. 6.) Um die Bildung von Nebenproducten bei der alkoho-

[1]) Diese Berichte XX, 3, 757.

lischen Gährung der Maische zu verhindern, werden der letzteren Stearinsäure oder andere aus Fetten bereitete Säuren mit oder ohne Zusatz von gerbstoffhaltigen Materialien hinzugefügt.

J. Frommel und B. Hoff in Jarosslau, Galizien. Destillir- und Rectificationsapparat. (D. P. 53700 vom 3. Mai 1889, Kl. 6.) Neben dem Maischedestillirapparat werden ein oder mehrere Cylinder aufgestellt, welche durch Netze in Zwischenräume getheilt und mit hart gebrannten, von Kanälen in beliebiger Weise durchzogenen Läuterungskörpern gefüllt werden. Auf der grossen Oberfläche dieser Körper findet eine starke Verdichtung der aus der Maische kommenden Spiritusdämpfe statt, wodurch dieselben unter Ersparung von Kühlwasser dephlegmirt und rectificirt werden.

F. Wrede in Flensburg. Maschine zur Herstellung milchsäurehaltiger Würze. (D. P. 53559 vom 3. Januar 1890, Kl. 6.) Die in einem cylindrischen, mit Heizmantel versehenen Gefässe gedämpften, stärkemehlhaltigen Stoffe werden in die Maischmaschine gebracht, daselbst mit Malzwürze durchmischt und unter Einhaltung einer bestimmten Temperatur dem Milchsäuregährungsprocess unterworfen. Unter der Maischmaschine befindet sich ein Kühlgefäss mit Kühlwerk und unter diesem eine Seihevorrichtung zur Trennung der milchsäurehaltigen Würze von den Trebern.

Metalle. L. Pszczolka in Graz. Erzeugung von Flusseisen auf saurem oder basischem Herde. (D. P. 53795 vom 31. Januar 1890, Kl. 18.) Bei der Erzeugung von Flusseisen auf saurem oder basischem Herd aus Abfällen (Schrott) werden behufs theilweisen oder gänzlichen Ersatzes des Roheisens kohlenstoff- oder kohlenstoff- und stickstoffhaltige Materialien, z. B. Graphit, Anthracit, Koks, Steinkohle, Braunkohle, Holzkohle, Holz, gedarrtes Holz, Sägespäne, Theer und Theerrückstände dem Einsatze zugeschlagen.

Thonwaaren. J. S. Rigby und A. Macdonald in Liverpool, County of Lancester (England). Verfahren zur Verwerthung von Kalkschlammrückständen aus Zucker- und anderen Fabriken. (D. P. 53601 vom 30. November 1888, Zusatz zum Patent 47071[1]) vom 13. Juli 1888, Kl. 80.) Nach der Behandlung der Kalkschlammrückstände mit Kohlensäure (Patent 47071) verbleibt dem erhaltenen Calciumcarbonat noch ein Gehalt an Schwefel oder Schwefelverbindungen, welche dasselbe zur Herstellung von Cement ungeeignet machen. Zur Entfernung des Schwefels wird die unreine Calciumcarbonatmasse mit einer grösseren Menge Kalk gemischt, als wie sie dem in derselben enthaltenen Schwefel entspricht. Diese

[1]) Diese Berichte XXII, 3, 364.

Mischung behandelt man dann unter Umrühren mit Dampf, bis der Schwefel sich mit dem Kalk verbunden hat. Die löslichen Salze werden ausgelaugt und durch den gewaschenen Rückstand behufs Oxydation noch vorhandener Schwefelverbindungen Luft geleitet. Zur Entfernung des etwa gebildeten Gypses wird zu der Masse ein Ueberschuss von Alkalicarbonatlösung gegeben, worauf der Kalkschlamm wiederum gut gewaschen wird. Die so behandelte Masse wird mit fein zertheiltem Thon oder dergl. in den zur Cementerzeugung geeigneten Verhältnissen gemengt und gebrannt.

A. van Berkel in Berlin. Verfahren zur Herstellung von Magnesiumcarbonat. (D. P. 53952 vom 26. März 1889, Kl. 80.) Einem Gemenge von pulverisirtem Flussspath und Schwefelsäure wird nach einiger Zeit eine wässerige Lösung von Magnesiumsulfat zugesetzt. Sobald Flusssäuredämpfe auftreten, wird Magnesit zugegeben, in Folge dessen neben schwefelsaurem Kalk und schwefelsaurer Magnesia Fluormagnesium entsteht. Durch Zusatz von Wasser erhält man einen brauchbaren Magnesiacement.

B. N. Oble in Reinbeck und E. Hotop in Berlin. Brennofen mit Trockeneinrichtung unterhalb des Ofenraumes. (D. P. 53616 vom 22. December 1889, Kl. 80.) Unterhalb des kanalförmigen Ofenraumes sind Kammern hergerichtet, in denen das Vortrocknen der zu brennenden Steine durch Abhitze der Brennkammern erfolgt. Diese wird zum Theil durch das Mauerwerk der Kammern übermittelt, zum Theil wird die über dem Brennkanal sich ansammelnde Wärme durch besondere Kanäle in die Trockenkammern geleitet; ausserdem gelangt hierher, durch eigenartig angelegte Kanäle, die Abhitze der abgebrannten in Abkühlung stehenden Ofenabtheilungen.

R. Niendorf in Görlitz. Verfahren zum Garbrennen des Brenngutes in Kammer- und Ringöfen von der Decke des Ofens aus. (D. P. 53960 vom 21. November 1889, Kl. 80.) Um die Befeuerungsweise von Kammer- und Ringöfen zu vereinfachen, werden transportable oder stationäre Feuerungsanlagen über dem Ofen angebracht, so dass das Brenngut von der Decke des Ofens aus gargebrannt wird. Diese Feuerungsanlagen sind sowohl zur Erzeugung directer Flamme, wie auch zur Gasfeuerung geeignet. Bei Gaskammeröfen hat der Brenner seinen Standort nebst der Feuerung unmittelbar über der zu brennenden Kammer. Bei Ringöfen werden unter den für den Eintritt der Flamme von oben bestimmten, an der Decke der Kammern befindlichen Heizlöchern zur besseren Vertheilung der Flamme hohle, mit seitlichen Schlitzen versehene Heizschächte aufgeführt. In diesen Heizschächten sind Plättchen oder

Steine derart aufgestellt, dass dieselben während des Brennens von oben durch die Heizlöcher mittelst Schürhaken umgekippt werden können, damit das Brenngut etagenmässig gargebrannt werden kann.

F. Wallbrecht in Hannover. Darstellung porzellanartiger Thonwaaren unter Benutzung von Chloriden. (D. P. 54210 vom 28. September 1888. Kl. 80.) Behufs Herstellung durchweg porzellanartiger Thonwaaren werden die rohen Thone mit Chlornatrium, Chlorkalium oder Chlormagnesium gemischt, und die aus dieser Mischung geformten Gegenstände in feuchtem Zustande gebrannt.

A. Schaaf in Halle a./Halle. Trockenkasten. (D. P. 54246 vom 5. März 1890. Kl. 80.) Der schräg von oben nach unten gerichtete Trockenkasten wird einerseits von dem Gang, von welchem aus das Trockengut in den Kasten gebracht wird, andererseits von dem Gang begrenzt, welcher für die Austragung der getrockneten Waaren bestimmt ist und gleichzeitig den Zutritt frischer Trockenluft vermittelt. Der Kasten ist nach beider Seiten offen. Die Länge der offenen Seiten richtet sich nach den Eigenschaften des zu trocknenden Materials und nach der verfügbaren Wärmemenge. Der Kasten kann sich geradlinig ausdehnen oder sich auch in gekrümmter Linie um einen Ringofen herumziehen. Die Sohle des Kastens geht an ihrem unteren Ende in sanftem Bogen aus der schiefen Eben in eine wagrechte über. Der Kasten ist durch Lagebretter in einzelne schlauchartige Parthien getheilt, welche die gleiche Neigung und eine ähnliche Ueberführung in die Horizontale haben, wie die Kastensohle und ihre Unterstützung und Versteifung durch vertikale Wände erhalten. Auf diese Weise werden lauter einzelne Schlote, Zellen oder Lutten gebildet, in welchen sich das Trockengut gleitend abwärts, die Trockenluft demselben entgegen nach aufwärts bewegt. Die zu trockenden Stücke liegen auf Tafeln oder Brettern und rutschen mit diesen auf der Rutschbahn des Trockenkastens herab. Da wo die geneigte Sohle in die Horizontale übergeht, befindet sich die Anlage für die Wärmequellen. Als solche dienen Rohre, durch welche directer oder Rückdampf, heisse Gase, heisses Wasser u. dergl. sich bewegen. Die Vertheilung der von einer unterhalb liegenden Wärmequelle aufsteigenden Trockenluft in die einzelnen Zellen oder Schlote wird mittelst Durchlöcherung der Lagebretter oder Zwischenböden bewirkt. Zur Hemmung und Leitung der Luftströmungen dienen dann noch bewegliche Vorhänge.

Organische Verbindungen, verschiedene. Badische Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen a./Rh. Verfahren zur Darstellung von Naphtolsulfamidsulfosäure. (D. P. 53934 vom 31. März 1889, Kl. 22.) Wird das Natronsalz der im Patent

52724 [1]) beschriebenen »Zeta-Naphtoldisulfosäure« oder ζ-Säure in Ammoniakflüssigkeit eingetragen, so löst es sich darin alsbald auf unter Bildung einer neuen Verbindung, welche aus der Lösung durch vorsichtiges Eindampfen, besser durch Zusatz von Alkohol und Aether abgeschieden werden kann. Diese Verbindung bildet kleine Prismen oder Nadeln, oder ein krystallinisches Pulver, und ist in Wasser sehr leicht, in Alkohol schwerer löslich. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{10} H_{11} N_2 S_2 O_6 Na + 3H_2 O$. Sie ist das Natriumammoniumsalz der Zeta-Naphtolsulfamidsulfosäure. Dieselbe bildet auch andere Salze, z. B. das Baryum-, Magnesium-, Blei-, Zink- und Dinatriumsalz. Ihr saures Natronsalz $C_{10} H_8 NS_2 O_6 Na + H_2 O$ scheidet sich aus der nicht verdünnten kalten Lösung des erst beschriebenen Natriumammoniumsalzes bezw. der direct erhaltenen Auflösung der ζ-Säure in concentrirtem Ammoniak, auf Zusatz von verdünnter Salzsäure und event. noch Kochsalz in Nadeln ab. — Statt das Ammoniak in wässriger Lösung auf die ζ-Säure einwirken zu lassen, kann man es auch in anderer Form, z. B. in alkoholischer Lösung oder als Gas verwenden. Die neue Säure vereinigt sich mit Diazoverbindungen zu Farbstoffen. —

L. Cassella & Co. in Frankfurt a./M. Verfahren zur Darstellung von Dehydrothio-*p*-Toluidin. (D. P. 53938 vom 10. Dezember 1889, Kl. 22). Nach dem Verfahren des Patentes 35790 [2]) erhält man bekanntlich das Dehydrothio-*p*-Toluidin in sehr mangelhaften Ausbeuten und stark verunreinigt mit anderen Basen, namentlich auch mit solchen, welche bei der Alkylirung sich als untauglich zur Bildung der Thioflavine erwiesen haben. — Ein für letzteren Zweck sehr geeignetes Basengemenge erhält man, wenn man die Einwirkung des *p*-Toluidins auf Schwefel bei Temperaturen über 180° C. bis ca. 210° unter Zusatz von Naphtalin oder eines ähnlich wirkenden Verdünnungsmittels vornimmt und dabei die Schwefelmenge gegenüber der Angabe des Patentes 35790 verdoppelt. — Es gelingt auf diese Weise sowohl die Bildung des Merz & Weith'schen Thio-*p*-Toluidins, als der Primulinbase, fast vollständig zu vermeiden. Das letztere Product, welches bekanntlich (Patent 50525 [3]) beim Schmelzen von 1 Aequivalenten Schwefel, jedoch ohne Naphtalinzusatz, gebildet wird, ist chemisch scharf von dem bei vorliegendem Verfahren resultirenden verschieden, indem die neue Base in starker Säure (z. B. 50 pCt. Schwefelsäure) und in Alkohol vollkommen löslich ist. Das erzielte Product besteht zum grössten Theil (ca. 70 pCt.) aus dem Dehydro-

[1]) Diese Berichte XXIII, 3, 715.
[2]) Diese Berichte XIX, 3, 639.
[3]) Diese Berichte XXIII, 3, 219.

thiotoluidin (vom Schmelzpunkt 191° C). Der Rest besteht aus Basen, welche in ihren Eigenschaften letzterem Körper gleichen, jedoch amorph sind. — Das Napthalin bewirkt in diesem Verfahren nicht nur einen gleichmässigen und sicheren Verlauf der Reaction als Verdünnungsmittel und Regulator der Temperatur, welche 210° C. nie überschreitet, es wirkt auch als Reinigungsmittel, indem es der gelösten Schmelze alle Verunreinigungen entzieht.

Berlin, den 12. März 1891.

Farbstoffe. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen der Phtaleïngruppe aus Dioxybenzoylbenzoësäure und Substitutionsproducten derselben. (D. P. 54085 vom 9. August 1889. Kl. 22.) Wird ein 1 Theil Fluorescein mit 2 bis 3 Theilen Natronhydrat und 1 Theil Wasser auf 130 bis 135° C. erhitzt, bis eine mit Wasser verdünnte Probe nur noch sehr geringe Fluorescenz zeigt, so ist das Fluorescein gespalten in Resorcin und Dioxybenzoylbenzoësäure nach der Gleichung:

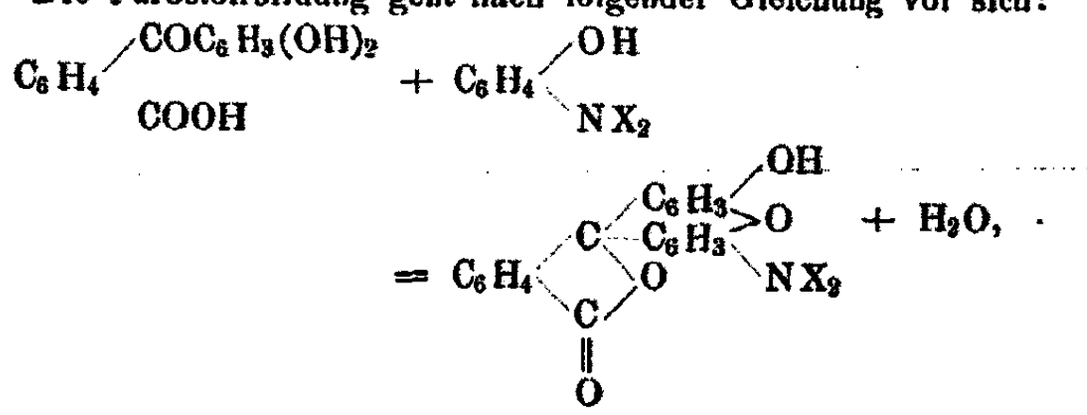
$$C_{20}H_{12}O_5 + 5NaOH$$

$$= C_6H_4 \begin{cases} CO\,C_6H_3(ONa)_2 \\ COONa \end{cases} + C_6H_4(ONa)_2 + 3\,H_2O$$

Die alkalische Schmelze wird in Wasser gelöst und mit Säure versetzt, wobei sich die Dioxybenzoylbenzoësäure ausscheidet und in bekannter Weise gewonnen wird. — Wird 1 Molekül Dioxybenzoylbenzoësäure in der vierfachen Menge Eisessig gelöst, mit 2 Molekülen Brom versetzt, so scheidet sich nach einigem Stehen durch Verdünnen mit Wasser die Monobrombenzoylbenzoësäure aus; durch Behandlung von 1 Molekül Dioxybenzoylbenzoësäure in gleicher Weise mit 4 Molekülen Brom erhält man die Dibromdioxybenzoylbenzoësäure. — Diese Dioxybenzoylbenzoësäuren geben nun beim Zusammenschmelzen mit *m*-Amidophenol oder dessen Alkylderivaten in Gegenwart von Condensationsmitteln (Salzsäure, Schwefelsäure, Chlorzink, Antimonchlorür u. a.) Farbstoffe. — In gleicher Weise, wie aus den Fluoresceïnen durch Substitution im Phtalsäure- oder Resorcinrest die verschiedenen Rhodamine durch Anwendung substituirter *m*-Amidophenole entstehen, lassen sich durch Anwendung von im Phtalsäure- oder Resorcinrest substituirten Dioxybenzoylbenzoësäuren und von in der Amidogruppe substituirten *m*-Amidophenolen zahlreiche Farbstoffe darstellen, von denen einige technischen Werth besitzen. — Mit dem steigenden Moleculargewicht der in die Amidogruppe eingeführten Atomgruppen steigt der Farbton von Orange zum Violett und nimmt zugleich die basische Natur der Körper ab. — Sowohl die Amidowasser-

stoffe als der Hydroxylwasserstoff lassen sich durch Behandlung der Farbstoffe mit Alkylhalogenen unter Druck austauschen gegen Alkyl. Da jedoch hierbei je nach der Menge des angewendeten Alkylhalogens und der Dauer der Einwirkung desselben ein Gemenge von mehr oder minder vollständig alkylirten Körpern entstehen, ist dieser Weg zur Darstellung der alkylirten Farbstoffe nicht vortheilhaft. Man geht deshalb besser von den alkylirten *m*-Amidophenolen aus und condensirt dieselben direct mit Dioxybenzoylbenzoësäuren.

Die Farbstoffbildung geht nach folgender Gleichung vor sich:



$$C_6H_4\begin{matrix}COC_6H_3(OH)_2\\COOH\end{matrix} + C_6H_4\begin{matrix}OH\\NX_2\end{matrix} = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C\left\langle\begin{matrix}C_6H_3\left\langle\begin{matrix}OH\\O\\NX_2\end{matrix}\right.\\C_6H_3\end{matrix}\right.\\C\left\langle\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right.\end{matrix}\right. + H_2O,$$

worin X bedeuten kann Wasserstoff oder Alkylradicale. — Wie folgende Zusammenstellung zeigt, stehen die Farbstoffe in der Mitte zwischen Fluorescein und den Rhodaminen:

$C_{20}H_{10}O_3(OH)_2$ Fluorescein,

$C_{20}H_{10}O_3\begin{matrix}OH\\NX_2\end{matrix}$ neuer Farbstoff,

$C_{20}H_{10}O_3(NX_2)_2$ Rhodamin.

Im Allgemeinen stehen die Farbstoffe dem Fluorescein näher als den Rhodaminen und werden die Färbe-Eigenschaften durch Eintritt saurer Substituenten, wie Brom, bedeutend erhöht. — Aus der folgenden Tabelle ist die der Faser durch die verschiedenen Combinationen ertheilte Färbung ersichtlich:

	Farbstoff aus:	Färbung der Faser
1.	25 kg Dioxybenzoylbenzoësäure und 14 kg Dimethyl-*m*-amidophenol	roth Orange
2.	34 kg Monobromdioxybenzoylbenzoësäure und 14 kg Dimethyl-*m*-amidophenol	blau Ponceau
3.	40 kg Dibromdioxybenzoylbenzoësäure und 14 kg Dimethyl-*m*-amidophenol	gelb Ponceau
4.	25 kg Dioxybenzoylbenzoësäure und 16 kg Diäthyl-*m*-amidophenol	roth Orange
5.	34 kg Monobromdioxybenzoylbenzoësäure und 16 kg Diäthyl-*m*-amidophenol	blau Ponceau
6.	25 kg Dioxybenzoylbenzoësäure und 20 kg Monophenyl-*m*-amidophenol	carmoisin.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von Baumwolle direct färbenden gelben Azofarbstoffen aus den geschwefelten Condensationsproducten des *p*-Toluidins. (D. P. 53935 vom 28. April 1889, Kl. 22.) Das Verfahren zur Darstellung dieser Gruppe neuer Farbstoffe ist im Allgemeinen folgendes:

Man lässt die Diazoverbindungen der sogenannten Thio-*p*-Toluidine [D. P. 35790] [1]) bezw. ihrer Sulfosäuren in eine essigsaure Lösung der Thio-*p*-Toluidinsulfosäuren bezw. des Primulins einlaufen, lässt mehrere Tage bei 20 — 30° stehen und erwärmt allmählich auf 60 — 80° und erhält so lange bei dieser Temperatur, bis sich eine Probe nach dem Aufkochen in Soda mit rein gelber Farbe löst. Es wird dann aufgekocht, mit Soda neutralisirt und der Farbstoff auf übliche Weise isolirt. — Beispiel: Farbstoff aus Thio-*p*-Toluidin vom Schmelzpunkt 191° und dessen Sulfosäure.

31 kg des bei 191° schmelzenden Thio-*p*-Toluidins werden in Form ihres schwefelsauren Salzes mit ca. 10 kg Nitrit bei 30 — 40° diazotirt. Die erhaltene Diazoverbindung wird in eine essigsaure Lösung von 25 kg Thio-*p*-Toluidinsulfosäure (dargestellt durch Sulfiren des bei 191° schmelzenden Thio-*p*-Toluidins mit rauchender Säure) eingetragen. Es entsteht zunächst ein schmutzig grauschwarzer Niederschlag; unter fortwährendem Rühren wird die Temperatur auf 20 bis 30° erhöht und nach 2 Tagen auf 60—70° gesteigert. Die schmutzig schwarze Farbe des Niederschlages geht allmählich in ein reines Orange über. Löst sich eine Probe nach dem Aufkochen in Soda mit rein gelber Farbe, so wird die ganze Masse zum Kochen erhitzt, mit Soda neutralisirt und auf übliche Weise der Farbstoff durch Aussalzen isolirt. Derselbe färbt ungebeizte Baumwolle schön grüngelb. Auf der Faser kann er nicht diazotirt werden.

Ersetzt man in diesem Beispiel das Thio-*p*-Toluidin vom Schmelzpunkt 191° durch die unten aufgeführten Componenten, die Sulfosäure des Thio-*p*-Toluidins vom Schmelzpunkt 191° durch das sogenannte Primulin, so erhält man folgende Resultate:

1) Thin-*p*-Toluidin, Schmelzpunkt 191°, auf Primulin, etwas rothstichiges Gelb;
2) Sulfosäure des Thio-*p*-Toluidins, Schmelzpunkt 191°, auf Sulfosäure des Thio-*p*-Toluidins vom Schmelzpunkt 191°, schönes, klares Grüngelb;
3) Sulfosäure des Thio-*p*-Toluidins, Schmelzpunkt 191°, auf Primulin, grüngelb;

[1]) Diese Berichte XIX, 3, 639 u. XXII, 422 ff., 3, 877; XXIII, 3, 219.

4) Primulinbasis auf Sulfosäure des Thio-*p*-Toluidins vom Schmelzpunkt 191°, grüngelb;
5) Primulinbasis auf Primulin, rothstichiges Gelb;
6) Primulin auf die Sulfosäure des Thio-*p*-Toluidins vom Schmelzpunkt 191°, gelb;
7) Primulin auf Primulin, gelb.

L. Cassella & Co. in Frankfurt a. M. Verfahren zur Darstellung eines rothen Diazofarbstoffs. (D. P. 54084 vom 28. Juli 1889, Kl. 22.) Die β-Naphtol-γ-disulfosäure [Patent 36491] [1]) vereinigt sich mit Tetrazodiphenyl nur bis zur Bildung eines Productes, welches dem von Schultz [2]) beschriebenen Zwischenkörper analog ist und eine freie Diazogruppe enthält, selbst wenn man zwei Aequivalente oder mehr dieser Säure mit einem Aequivalent Tetrazodiphenyl zusammenbringt. Lässt man hierauf nach dem Verfahren des Patentes 40954 [3]) ein Aequivalent Phenol einwirken, so bildet sich ein Azofarbstoff, der infolge seiner trüben Farbe und grossen Unbeständigkeit keinen Werth besitzt. Wenn man jedoch das basische Natronsalz dieses Körpers mit ätherschwefelsauren Salzen oder Halogenalkylen oder Benzylchlorid behandelt, so erhält man gegen Säuren und Alkalien gänzlich unempfindliche, prachtvoll gelbrothe Farbstoffe, welche die technisch neue Eigenschaft besitzen, ungebeizte Baumwolle wie Wolle und Seide in saurem, neutralem oder alkalischem Bade echt roth zu färben. Durch diese hervorragenden Eigenschaften sind diese neuen Farbstoffe allen bisher dargestellten rothen Benzidinfarben weit überlegen, deren Säure-Unechtheit sich aus ihrer basischen Natur als Naphtylaminderivate erklärt, während aus den Naphtolen und deren Sulfosäuren bisher nur violett bis blau färbende Derivate erhalten werden konnten.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung direct färbender Azofarbstoffe aus Diamidoditoluylenoxyd. (D. P. 54154 vom 12. Mai 1889, Zusatz zum Patent 51570 [4]) vom 24. April 1889, Kl. 22.) In dem Patent 51570 ist eine Reihe neuer, äusserst werthvoller Tetrazofarbstoffe beschrieben, welche sich von dem Diamidodiphenylenoxyd ableiten. Die sich von dem nächst höheren Homogen des Diamidodiphenylenoxyds, dem Diamidoditoluylenoxyd, welches sich nach dem Patent 50140 [5]) leicht

[1]) Diese Berichte XIX, 3, 802.
[2]) Diese Berichte XVII, 461.
[3]) Diese Berichte XXI. 3, 71.
[4]) Diese Berichte XXIII, 3, 442.
[5]) Diese Berichte XXIII, 3, 130.

aus der Orthotolidindisulfosäure durch Verschmelzen mit kaustischem Alkali erhalten lässt, ableitenden Farbstoffe färben blauer als die entsprechenden Tolidinfarbstoffe, sind jedoch etwas gelber als die Diamidodiphenylenoxydfarbstoffe. Das Verfahren zur Darstellung dieser Gruppe direct ziehender Farbstoffe lehnt sich naturgemäss an das aller direct färbenden Farbstoffe, im Speciellen an das des Haupt-Patentes an. Der Farbstoff aus 1 Mol. Diamidoditolylenoxyd + 2 Mol. α-Naphtylamin färbt stumpf blauroth; derselbe wird durch Sulfiren wasserlöslich gemacht. Der aus 1 Mol. Diamidoditolylenoxyd + 2 Mol. α-Naphtylaminmonosulfosäure (Neville-Winther) erhaltene Farbstoff färbt blauer als der entsprechende Tolidinfarbstoff, welcher im Handel unter dem Namen Benzopurpurin 4 B bekannt ist. Bei Ersetzung der α-Naphtionsäure (Neville-Winther) durch die unten aufgeführten Amidosäuren erhält man folgende Resultate:

α-Naphtylaminmonosulfosäure (Clève) lebhaftes Braunroth, — β-Naphtylamin-β-monosulfosäure lebhaftes Roth, — β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure feuriges Blauroth, — α-Naphtylamindisulfosäure (Dahl) lebhaftes Roth.

Der Farbstoff aus 1 Molekül Diamidoditolylenoxyd + 2 Moleküle α-Naphtolsulfosäure ($\alpha_1 - \alpha_2$) färbt röther als der entsprechende Farbstoff aus Tolidin, das sogenannte Azoblau.

Bei Anwendung der unten aufgeführten Componenten erhält man mit:

Salicylsäure gelb,

β-Naphtolmonosulfosäure (Schaeffer) bordeaux,

α-Naphtoldisulfosäure (Patent 45776[1])) röthlichblau,

β-Naphtoldisulfosäure R röthlichblau,

Dioxynaphtalinsulfosäure S aus α-Naphtoldisulfosäure S (Patent 40571[2])) grünblau,

Dioxynaphtalinmonosulfosäure G aus G-Salz (Patent 3229[3])) blau.

Der Farbstoff aus 1 Molekül Diamidoditolylenoxyd + 1 Molekül α-Naphtylaminmonosulfosäure (Clève), und 1 Mol. α-Naphtolmonosulfosäure (Piria) färbt bordeauxartig.

Bei Ersetzung der oben angewendeten Naphtionsäure bezw. Naphtolsulfosäure durch die unten aufgeführten Componenten gelangt man zu folgenden Resultaten:

---

[1]) Diese Berichte XXI, 3, 917.
[2]) Diese Berichte XX, 3, 667.
[3]) Diese Berichte XII, 1, 144 und 2, 2108.

	α-Naphtylamin-monosulfosäure (Neville-Winther)	Salicylsäure	α-Naphtol-monosulfo-säure (α_1—α_2)
m-Tolulylendiaminsulfosäure .	roth	orange	braun
α-Naphtylaminmonosulfosäure (Clève)	lebhaft blauroth	rothorange	bordeaux
β-Naphtylaminmonosulfosäure (Delta-Säure)	lebhaft blauroth	rothorange	bordeaux
α-Naphtylamindisulfosäure (Dahl)	blauroth	gelborange	bordeaux
β-Naphtylamindisulfosäure R .	lebhaft roth	gelborange	bordeaux
Phenol	gelbroth	gelb	braun
Dioxynaphtalinmonosulfosäure G aus G-Salz, Patent 3229 .	rothbraun	braun	bordeaux
Dioxynaphtalinmonosulfosäure S aus α-Naphtoldisulfosäure S des Patentes 40571	rothbraun	gelb	bordeaux

L. Durand, Huguénin & Co. in Basel (Schweiz.) Verfahren von Gallocyaninfarbstoffen. (D. P. 54114 vom 22. September 1889, Kl. 22.) Durch Einwirkung von salzsaurem Nitrosodimethylanilin auf die bisher noch nicht dargestellten Gallonaphtylamide (Condensationsproducte von Tannin mit α- und β-Naphtylamin) erhält man Farbstoffe, die den in Patent 19580[1]) beschriebenen Gallocyaninen ähnlich sind. Die Bildung dieser Farbstoffe erfolgt am besten, indem man ungefähr gleiche Theile Gallonaphtylamid und salzsaures Nitrosodimethylanilin in weingeistiger oder essigsaurer Lösung so lange auf dem Wasserbade erwärmt, bis reichliche Krystallisation des Farbstoffes und Umschlag der Färbung des Lösungsmittels in Roth das Ende der Reaction anzeigen. Der gebildete Farbstoff kann auf gewohnte Weise durch Filtriren und Auswaschen rein erhalten werden; derjenige aus α-Naphtylamin ist ist etwas löslicher als der aus β-Naphtylamin, und giebt ersterer mehr rothviolette Nüance beim Ausfärben, während der letztere einen blaueren Ton erzeugt. Zwecks ihrer Anwendung werden beide mit Natriumbisulfit in die Doppelverbindung übergeführt. Die Nitrosoverbindungen anderer tertiärer aromatischer Amine und die Chlorchinonimide geben in ähnlicher Weise mit den Gallonaphtylamiden Farbstoffe, welche aber den obengenannten hinsichtlich ihrer Eigenschaften nachstehen; ebenso erhält man mit den substituirten Amidoderivaten, die durch Condensation von Catechin mit Anilin, Toluidin, Xylidin, α- und β-Naphtylamin hergestellt werden, den Gallocyaninen ähnliche, aber weniger lebhafte Farbstoffe.

[1]) Diese Berichte XV, S. 2645 und XXII, 3, 45 u. 851 und XXIII, 3, 309.

Färben. Fr. Erban und L. Specht in Marienthal, Nieder-Oesterreich. Verfahren zum Färben und Drucken mittelst alkalischer Lösungen des Alizarins und ähnlicher Farbstoffe. (D. P. 54057 vom 4. Februar 1890, Kl. 8). Das Gewebe wird zuerst mit der alkalischen Lösung des Alizarins (oder Purpurin, Coeruleïn, Alizarinschwarz, Anthracenbraun, Alizaringelb, Alizarinorange, Alizaringrau) und hierauf mit der Beize imprägnirt, bezw. mit verdickten Beizen bedruckt, oder aber zuerst mit Beize imprägnirt und dann bedruckt und schliesslich zur Entwicklung des Farblackes gedämpft. Bisher war das Alizarin beim Färben in der Farbflotte nicht gelöst, sondern nur fein suspendirt enthalten, und die Ausfärbung ging daher nur langsam und unter Benutzung mehrerer Vorbereitungsmaschinen und theurer Fixationsmittel, wie phosphorsaures Natron oder Wasserglas, von statten, während das neue Verfahren diese Hülfsmittel entbehrlich machen soll.

Fette und Oele. C. A. Köllner in Neumühlen bei Kiel. Apparat zum Reinigen von dickflüssigem Oel und Maschinenfett. (D. P. 54046 vom 22. Februar 1890, Kl. 23.) Der Apparat schliesst sich an den dem Erfinder unter No. 22124 geschützten Apparat an. Die das Filtrirmaterial zusammenhaltenden Siebplatten sind jetzt in einem kastenartigen Gefässe zwischen verticalen Platten mit Führungsrippen derart eingeschoben, dass das Oel aus dem Kasten seitlich durch das Filtrirmaterial hindurchfiltrirt und das Filtrat aus den Zwischenräumen durch Oeffnungen im Boden des Kastens in einen unter demselben liegenden Sammelbehälter abfliesst. Bei dieser Einrichtung kann man viele sehr grosse Filterflächen benutzen und das Oel bei geringer Drucksäule äusserst langsam durch die Filterflächen hindurchdringen lassen. Um das Filtrirmaterial, als welches jetzt Heusamen, Kleie oder Keime, Spitzen und Bärtchen von Getreide angewandt werden, je nach dem Verlauf der Filtration zusammenpressen oder auflockern zu können, dient ein auf- und niederschraubbarer Keil, welcher gegen Keilflächen an den Siebplatten wirkt oder auch eine drehbare verticale Stange mit excentrischen Seitenflächen, welche durch eine Sperrvorrichtung in ihrer jeweiligen Stellung gesichert wird. Bei Verwendung des Filters zur Reinigung von neuem Oel kann das ausgebrauchte Filtermaterial zur Herstellung von Oelkuchen dienen.

Brenn- und Leuchtstoffe. J. H. Ferguson in Liverpool. Retortenofenanlage zur Erzeugung von Leuchtgas. (D. P. 53929 vom 1. April 1890. Kl. 26.) Mittelst dieser Anlage soll eine rationellere Ausführung der Verfahren der Patente 44634 [1]) und 48247 [2])

[1]) Diese Berichte XXI, 3, 869. [2]) Diese Berichte XXII, 3, 784.

insofern bewirkt werden, als damit eine nach Qualität und Quantität gleichbleibendere Gasproduction erzielt werden soll. — Die von aussen in gewöhnlicher Weise beheizten Gasdestillirretorten sind in einem Retortenofen angeordnet. Aus den Retorten gelangen die Gase durch eine Kammer in eine zweite Retorte, in welcher sie wieder erhitzt werden. Diese Retorte liegt in einem besonderen Raume, welcher mit dem Retortenofen durch in ihrem Querschnitt regulirbare Feuerzüge in Verbindung steht und durch die aus demselben abziehenden Feuergase erhitzt wird. Von der zweiten Retorte gelangt das Gas alsdann durch ein Kühlrohr nach dem bekannten hydraulischen Verschluss. Die Erhitzung der zweiten Retorte, in welcher die Wiedererhitzung des in den Destillirretorten entwickelten Gases stattfindet, kann bei dieser Anordnung nach Belieben regulirt werden. Die geeigneteste Temperatur hierfür ist 550—700° C., da bei derselben ein Ueberhitzen und eine Zersetzung des Gases vermieden wird.

H. Eckelund in Jönkepöng. Ofen zum continuirlichen Verkohlen. (D. P. 53617 vom 5. Januar 1890, Kl. 10.) Der Ofen besteht aus drei über einander angeordneten, durch Wölbungen und Schiebethüren von einander getrennten Räumen, von denen der obere zum Trocknen und Vorwärmen des Materials, der mittlere zum Verkohlen und der untere zum Löschen des verkohlten Materials dient.

L. Zwillinger in Wien. Verfahren und Apparat zur Darstellung harter Schwarzkohle unter gleichzeitiger Gewinnung von Nebenproducten. (D. P. 53776 vom 12. September 1889, Kl. 10.) Auf ca. 90° erwärmte comprimirte Luft wird in einen besonderen, mit Regenvorrichtung versehenen Behälter mit Wasserdampf beladen, in einem Ueberhitzer auf ca. 400 erhitzt und dann durch ein perforirtes Rohr in das von aussen erhitzte, zu verkohlende Material (Holz, Torf, Braunkohle, Knochen, Schlempe) gepresst. Auf diese Weise gelingt es, das Verkohlungsmaterial in dem 800—1200 kg fassenden Verkohlungscylinder in 5—6 Stunden zu verkohlen.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin S, Stallschreiberstr. 45/46.

Referate

(zu No. 6; ausgegeben am 13. April 1891.)

Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

Ueber die Dichtigkeit des Stickstoffs und des Sauerstoffs nach Regnault und die Zusammensetzung der Luft nach Dumas und Boussingault, von A. Leduc (*Journ. de Phys.* 1891, 37). Verfasser macht von Neuem auf die bekannte Thatsache aufmerksam, dass zwischen den Beobachtungen von Regnault über die Dichtigkeit des Stickstoffs, des Sauerstoffs und der Luft, und zwischen den Beobachtungen von Dumas und Boussingault über die Zusammensetzung der Luft ein Widerspruch besteht. Horstmann.

Ueber die Spectren der Alkalien, von H. Kayser und C. Runge (*Sitzungsber. Berl. Akad.* 1890, 599). Die Verfasser theilen in kurzem Auszug die Schlüsse mit, welche sie aus ihren Beobachtungen über die Spectren der Alkalien ziehen konnten und versprechen weitere Mittheilungen über die alkalischen Erden.

Horstmann.

Beobachtungen über Elektrolyse, von F. Braun (*Sitzungsber. Berl. Akad.* 1890, 1211, vergl. auch *Ann. Phys. Ch. N. F.* **42**, 450). Orientirende Versuche über merkwürdige Zersetzungsvorgänge, die, von Lichterscheinungen begleitet, auftreten, wenn der elektrische Strom in gewissen Lösungen (namentlich Silbernitrat) durch eine capillare Spalte geht. Ausführliche Untersuchungen sollen eine Erklärung der Erscheinung vorbereiten. Horstmann.

Ueber die explosive Welle, über die charakteristischen Daten der Explosion und die Fortpflanzungsgeschwindigkeit in festen und flüssigen Körpern, speciell in Methylnitrat, von Berthelot (*Compt. rend.* **112**, 16). In festen und flüssigen Explosivstoffen lassen sich die regelmässigen Fortpflanzungserscheinungen

nicht beobachten, die in Gasen gefunden worden sind. Die Geschwindigkeit erscheint abhängig von der Festigkeit der einschliessenden Röhren; je schwieriger dieselben zerrissen werden, desto schneller pflanzt sich die Entzündung fort. Es ist aber wahrscheinlich nicht möglich, Röhren herzustellen, welche die Explosion aushalten ohne zu zerreissen, da das Volum der mächtigen Explosivstoffe in der Regel kleiner ist, als das Volum der Zersetzungsproducte, wenn diese zur Flüssigkeit comprimirt wären. In Methylnitrat, in Stahlröhren eingeschlossen, pflanzte sich die Entzündung mit einer Geschwindigkeit von ca. 2100 m fort. Horstmann.

Einfluss des Covolums der Gase auf die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Explosionserscheinungen, von Vieille (*Compt. rend.* 112, 43). Da sich die Dichtigkeit der Gase einem Grenzwerthe nähert, wenn der Druck bis ins Unendliche wächst, so muss der Explosionsdruck, und daher auch die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Explosion, ohne Grenzen wachsen, wenn die Dichtigkeit des Explosivstoffs jener Grenzdichte der Zersetzungsproducte sich nähert. Horstmann.

Ueber die Leitfähigkeit organischer isomerer Säuren und ihrer Salze, von D. Berthelot (*Compt. rend.* 112, 46). **Ueber die Leitfähigkeit organischer isomerer Säuren und ihrer Salze**, von W. Ostwald (*ebenda* 229). **Antwort auf die Note des Herrn Ostwald**, von D. Berthelot (*ebenda* 230). **Ueber die Basicität organischer Säuren nach ihrer Leitfähigkeit. Ein- und zweibasische Säuren**, von D. Berthelot (*ebenda* 1, 287). **Ueber die Leitfähigkeit dreibasischer organischer Säuren. Neue Charakteristik der Basicität**, von D. Berthelot (*ebenda* 335). **Ueber die Leitungsfähigkeit der organischen Säuren und ihrer Salze**, von W. Ostwald (*ebenda* 388). **Antwort auf die vorangehende Note von Ostwald**, von D. Berthelot (*ebenda* 390). D. Berthelot beschäftigt sich mit der elektrischen Leitfähigkeit der Säuren, während dieselben succesive durch Alkali neutralisirt und übersättigt werden. Aus den Aenderungen des Leitvermögens, verglichen mit dem der Bestandtheile, schliesst er auf den Zustand der gelösten Salze und auf die Basicität der betreffenden Säuren. Der Prioritätsstreit mit Ostwald hat weiter kein Interesse. Horstmann.

Ueber eine Prioritätsreklamation zu Gunsten des Herrn de Chancourtois bezüglich der Zahlenverhältnisse der Atomgewichte, von Lecoc de Boisbaudran und A. de Lapparent (*Compt. rend.* 112, 77). B. de Chancourtois hat bereits 1862, also 2 Jahre vor Newlands, die Elemente nach ihren Atomgewichten auf einer Schraubenlinie angeordnet, um dadurch die numerischen

Beziehungen derselben und die entsprechenden Analogien in den Eigenschaften darzustellen. Ein Theil der Originalzeichnung ist in verkleinertem Maassstab in der vorliegenden Note abgedruckt.

Horstmann.

Ueber das chemische Gleichgewicht zwischen Chlorwasserstoff und Wasserstoff gegenüber den Metallen, I. Kupfer, von Ribalquine (*Bull. Akad. Petersburg, Mèlanges phys. et chim.* XIII, 119). Chlorwasserstoff reagirt schon bei 100° mit feinvertheiltem Kupfer und wird bei dieser Temperatur allmählich vollständig zu Wasserstoff reducirt. Die entgegengesetzte Reaction (von Wasserstoff mit Kupferchlorür) macht sich erst gegen 230° bemerklich. Von dieser Temperatur an aufwärts führen beide Reactionen zu identischen Zuständen des chemischen Gleichgewichts. Der Grenzzustand ist z. B. erreicht, wenn bei 270° 90—91 pCt., bei 310° 85—86 pCt., oder bei 440° 64,3—66,6 pCt. des gesammten Wasserstoffs frei, und der Rest als Chlorwasserstoff vorhanden ist.

Horstmann.

Das thermische Potential für verdünnte Lösungen, von Ed. Riecke (*Zeitschr. physikal. Chem.* VII, 97, vergl. auch *Ann. Phys. Ch. N. F.* 42, 483). Verfasser zeigt, wie man die bekannten Sätze über das thermodynamische Verhalten verdünnter Lösungen aus der Potentialtheorie nach Gibbs ableiten könne. Seine Entwicklungen unterscheiden sich von denen Planck's nur in formaler Hinsicht.

Horstmann.

Nachträgliche Bemerkungen zu dem Aufsatze über specielle Fälle von Gleichgewichtserscheinungen eines aus mehreren Phasen zusammengesetzten Systemes, von Ed. Riecke (*Zeitschr. physikal. Chem.* VII, 115). In dem angeführten Aufsatze (vergl. *diese Berichte* XXIV, Ref. 62) war übersehen worden, dass der flüssige und der feste gelbe Phosphor unter den Bedingungen, unter welchen sie zur Beobachtung kommen, wahrscheinlich in labilem Zustande sich befinden. Eine Grenzkurve, die stabile Gleichgewichtszustände darstellt, existirt daher nur zwischen rothem Phosphor und Phosphordampf.

Horstmann.

Ueber die Dissociationsgesetze in Gasen, von J. A. Swarts (*Zeitschr. physikal. Chem.* VII, 120). Die Arbeit bezweckt die Ableitung der Dissociationsgesetze in Gasen unter Mitberücksichtigung von Volum und Attraction der Moleküle.

Horstmann.

Ueber die Beziehungen zwischen der Dispersion und der chemischen Zusammensetzung der Körper, nebst einer Neuberechnung der Atomrefractionen, von J. W. Brühl (*Zeitschr. physikal. Chem.* VII, 140). Ein Auszug des Verfassers selbst soll in den Berichten erscheinen.

Horstmann.

Die Dampfspannungen des Kupferkaliumchlorids und seiner Lösungen, von J. G. C. Vriens (*Zeitschr. physikal. Chem.* VII, 194). Verfasser hat die Untersuchungen Meyerhoffer's (vgl. *diese Berichte* XXIII, Ref. 265) durch ausführliche Messungen über die Dampfspannung der betheiligten Systeme vervollständigt. Seine Resultate sind in befriedigender Uebereinstimmung mit dem theoretisch zu erwartenden Verhalten. Horstmann.

Einige Erweiterungen, Bemerkungen und Berichtigungen zu meiner Abhandlung: Gedanken über eine vielleicht vorhandene Möglichkeit, Moleculargewichte der Metalle nach zwei neuen Methoden zu bestimmen, von V. von Türin (*Zeitschr. physikal. Chem.* VII, 221). Vergl. *diese Berichte* XXIII, Ref. 374. Horstmann.

Ueber das α-Monobromnaphtalin, von B. Walter (*Ann. Phys. Ch.* N. F. 42, 511). Das Monobromnaphtalin besitzt neben andern für optische Zwecke schätzenswerthen Eigenschaften eine sehr vollkommene Durchlässigkeit für ultraviolette Strahlen. Horstmann.

Ueber Hydrazinhydrat und die Halogenverbindungen des Diammoniums, von Th. Curtius und H. Schulz (*Journ. f. prakt. Chem.* 42, 521—549). Das Hydrazinhydrat, $N_2H_4 . H_2O$, durch Destillation des Hydrazinsulfats mit Kalilauge dargestellt, (vergl. *diese Berichte* XXII, Ref. 134), siedet unter 739.5 mm Druck bei 118.5° und hat bei 21° das spec. Gew. 1.0305. Das Moleculargewicht des Hydrazinhydrats ist bei 100° im Vacuum = 50, entsprechend der Formel $N_2H_4 . H_2O$; bei 170° unter gewöhnlichem Druck ist das Hydrat im Zustand vollständiger Dissociation als Diamid und Wasser; bei höherer Temperatur nimmt die Moleculargrösse merkwürdiger Weise wieder zu, obwohl bei Temperaturen von 300—400° unter gewöhnlichem Druck die Zahl 50 nicht wieder erreicht wird; bei noch höheren, in Versuchen im Bleibad erreichten, nicht gemessenen Temperaturen wurden aber in der Nähe von 100 liegende Zahlen erhalten. In wässriger Lösung zeigt das Hydrazinhydrat annähernd die Moleculargrösse 68, entsprechend der Zusammensetzung $N_2H_4 . 2 H_2O$. Ein Vergleich des Verhaltens des Hydrazinhydrats gegen Indicatoren mit demjenigen des Ammoniaks ergab, dass alle gebräuchlichen Indicatoren mit Ausnahme des Phenolphtaleïns ebenso scharf anzeigen, wie beim Ammoniak. Bezüglich des freien Diamids, N_2H_4, wird die frühere Erfahrung, dass dasselbe bei gewöhnlicher Temperatur ein penetrant riechendes Gas ist, bestätigt. Weitere Versuche sind mit dieser Verbindung noch nicht angestellt worden. Halogendiammoniumsalze mit 2 Aequivalenten Säure bilden sich vorzugsweise, wenn man wässrige Hydrazinlösungen neutralisirt und zuerst auf dem Wasserbad, dann über Kali verdunsten lässt; Brom- und Joddiammoniumsalze mit einem

Aequivalent Säure bilden sich, wenn man die freien Halogene auf alkoholische Hydrazinlösung wirken lässt, wobei ein Theil des Hydrazins zersetzt wird, und dann mit Aether fällt. Die Jodwasserstoffsäure bildet kein Dijodhydrat. Die Salze mit 2 Aequivalenten Säure sind in Wasser leicht löslich, in Alkohol fast unlöslich; diejenigen mit 1 Aequivalent Säure sind in Wasser und warmem Alkohol leicht löslich. In Aether und Benzol sind beide Arten von Salzen unlöslich. Die Salze mit 2 Aequivalenten Säure krystallisiren im regulären System. Trihydrazinbijodhydrat, $N_6H_{12}.2HJ$, entsteht, wenn man zu einer Lösung von Hydrazinhydrat in wenig Alkohol nur so lange Jod fügt, bis eine reichliche Ausscheidung von weissen Krystallen eingetreten ist. In wässriger Lösung mit Jodwasserstoffsäure eingedampft, geht das Salz in das Diammoniummonojodid über. Die Molecargrösse der Halogendiammoniumverbindungen ist in wässriger Lösung bei den Monohalogeniden, dem Difluorid und Sulfat gleich der Hälfte, bei den übrigen Dihalogeniden gleich dem Viertel und bei dem Trihydrazinbijodhydrat gleich dem Fünftel der einfachsten Formel. Den Schluss der Abhandlung bilden Speculationen über die Constitution des Hydrazinhydrats. Schotten.

Bemerkungen, das Atomgewicht des Wismuths betreffend, von R. Schneider (*Journ. f. prakt. Chem.* 42, 553—565). Eine Besprechung der Kritik, welche Classen (*diese Berichte* XXIII, 938) an den Untersuchungen Dumas', Marignac's und Schneider's geübt hat. Verfasser hat übrigens die Ueberzeugung nicht gewinnen können, dass die von Classen gefundene Zahl 208.90 (O = 16) der Wahrheit näher liegt, als der vom Verfasser und von Marignac beobachtete Werth 208.07, für welchen unbedenklich die runde Zahl 208 gesetzt werden könne. Schotten.

Hrn. R. Schneider zur Antwort, von A. Classen (*Journ. f. prakt. Chem.* 43, 133—138). Verfasser kritisirt wiederholt die Arbeitsweise Schneider's und tadelt, dass derselbe in seinen »Bemerkungen« neues experimentelles Material nicht gebracht habe. Schotten.

Ein Beitrag zur Geschichte des Ultramarins, von J. Heintze (*Journ. f. prakt. Chem.* 43, 98—105). Nach kritischen Erörterungen über die ersten Herstellungen des Ultramarins theilt der Verfasser seine in einem langjährigen erfolgreichen Grossbetrieb der Ultramarindarstellung gesammelten Erfahrungen mit. Schotten.

Photographie in natürlichen Farben, von G. Lippmann (*Compt. rend.* 112, 274—275). Dem Verfasser ist es gelungen, eine farbige Photographie des Spectrums zu erzeugen. Dies Ziel wurde erreicht durch eine »zusammenhängende« empfindliche Schicht, hinter

welcher sich eine spiegelnde Fläche befand. Unter einer »zusammenhängenden« versteht Verfasser eine Schicht, welche nicht einmal mikroskopisch sichtbare Körnungen aufweist, und wenn Körner vorhanden sind, so muss ihre Grösse verschwindend sein gegenüber der Länge einer Lichtwelle. Eine solche Schicht ist durchsichtig mit schwach bläulicher Opalescenz. Als Träger der lichtempfindlichen Stoffe Brom- und Chlorsilber dienten Albumin, Collodium und Gelatine. Die trockene Platte wurde, während die empfindliche Seite mit einer Quecksilberschicht in Berührung war, belichtet; Exposition, Entwickelung und Fixirung geschahen so, wie bei der Herstellung eines schwarzen Negativs des Spectrums; im vorliegenden Falle entstand aber ein farbiges Bild, und zwar zeigte die Platte in durchfallendem Lichte die entsprechenden Complementärfarben, im reflektirten die natürlichen Farben. Zur Entwickelung und Verstärkung dienten, wie üblich, saure Flüssigkeiten, zur Fixirung Natriumhyposulfit, worauf nach sorgfältigem Waschen die Farben dem stärksten elektrischen Lichte widerstanden. — Das Auftreten der Farben wird dadurch erklärt, dass das in die Kammer fallende Licht mit dem vom Quecksilber reflektirten interferirt; die durch dunkle Minima von einander getrennten hellen Maxima erzeugen in der empfindlichen Schicht dünne, reflektirende Silberschichten, welche um eine halbe Wellenlänge des einfallenden Lichtes von einander getrennt sind und somit bei der Reflektion die einfallende Farbe wieder ergeben. Die sichtbaren Farben entsprechen denjenigen der Seifenblasen, sind aber stärker und glänzender, wenigstens für den Fall, dass die entstandenen Schichten gut reflectiren. — Hieran knüpft Edm. Becquerel (pag. 275) einige Bemerkungen über sein photochemisches, auf Anwendung des Silbersubchlorürs beruhendes Verfahren zur Herstellung farbiger Photographien (1848). Gabriel.

Ueber Verbindungen des Ammoniaks mit Chloriden, von Joannis (*Compt. rend.* 112, 337—339). Durch Auflösen von Chlornatrium in verflüssigtem Ammoniak bei — 10° und Verdunstenlassen des Ueberschusses bei — 30° erhielt Verfasser eine Verbindung $NaCl + 5NH_3$, welche folgende Dissociationsspannungen zeigte:

Bei — 24.0°	777 mm
» — 20.8°	892 »
» — 17.5°	1074 »
» — 15.0°	1305 »
» — 10.0°	1777 »
» — 7.0°	2130 »

Aus Chlorbaryum wurde auf ähnliche Weise $BaCl_2 + 8NH_3$ erhalten, welches bei 0° resp. 28.4° die Spannung 541 resp. 1850 mm zeigte. Chlorkalium verband sich selbst bei — 72° nicht nachweislich mit Ammoniak. Gabriel.

Ueber die Löslichkeit des Weinsteins, von Ch. Blarez (*Compt. rend.* 112, 434—435). Es lösen sich bei t^0 in 100 Th. Wasser: $0.351 + 0.00151\,t + 0.00055\,t^2$ (oder nahezu $0.369 + 0.000569\,t^2$). In verdünnten Chlorkaliumlösungen ist die Löslichkeit $= 0.369 - 0.000569\,t^2 - K$ (K = Chlorkaliummenge); dieser Ausdruck gilt etwa bis zu der Concentration, in welcher die Mengen Weinstein und Chlorkalium gleich sind; steigert man letzteres über den Betrag, welcher an Weinstein bei der betreffenden Temperatur vom Wasser gelöst werden könnte, so ist die gelöste Weinsteinmenge $= 0.0489 = \frac{0.000005216\,t^3}{\sqrt{K}}$ (K = Kaliummenge im angewandten Chlorkalium). — Weinstein ist bei gewöhnlicher Temperatur völlig unlöslich in einer Mischung von 100 Th. Alkohol (90°), 900 Th. Wasser, 4 Th. Kaliumsulfat und 2 Th. Weinsäure.

Gabriel.

Ueber die Färberei der Baumwolle, von Léo Vignon (*Compt. rend.* 112, 487—489). Nachdem thermochemische Beobachtungen gezeigt hatten, dass Baumwolle im Gegensatz zur thierischen Faser nur sehr schwachen chemischen Charakter besitzt (*diese Berichte* XXIII, Ref. 555 und *Compt. rend.* 1890), hat Verfasser untersucht, ob die chemische Trägheit der Baumwolle mit ihrer geringen Verwandtschaft zu Farbstoffen in ursächlichem Zusammenhange steht. Er erhitzte deshalb Baumwolle mit 4 Th. Chlorcalciumammoniak oder Ammoniak (von 22°) mehrere Stunden resp. Tage auf 100—200°, wodurch sie Stickstoff (1.05—2.86 pCt.) aufnahm: eine derartig vorbereitete Baumwolle zeigte nun in der That bei der calorimetrischen Prüfung sehr deutlich basische Eigenschaften und nahm beträchtliche Mengen saurer Farbstoffe auf.

Gabriel.

Ueber das Atomgewicht des Osmiums, von Karl Seubert (*Lieb. Ann.* 261, 257—272). Verfasser hat seine Versuche zur Atomgewichtsbestimmung des Osmiums, welche im Mittel die Zahl 191 ergeben hatten (*diese Berichte* XXI, 1839), mit reichlicherem Material und geeigneten Apparaten zum Abschluss gebracht. Er bediente sich wiederum der beiden Doppelsalze Kalium- und Ammoniumosmiumchlorid. Die Aufschliessung des Osmiums verläuft, wie sich zeigte, besonders glatt, wenn das Gemisch des Metalls mit den Chloralkalien unmittelbar vor der Aufschliessung im Chlorstrom nochmals im Wasserstoffstrom reducirt wird, da anderenfalls flüchtige Producte (u. A. Ueberosmiumsäure) in reichlicherer Menge auftreten. Am leichtesten und fast völlig kann man Osmium mit Chlornatrium im Chlorstrom aufschliessen: aus der Lösung des so erhaltenen Natriumsalzes wurde durch Fällen mit Salmiak bezw. Chlornatrium das gewünschte Ammonium- bezw. Kaliumdoppelsalz erzeugt und durch Umkrystallisiren aus heissem

Wasser gereinigt. Das angewandte Verfahren war das bereits früher (l. c.) beschriebene; nur wurde die Bestimmung des Osmiums im Ammoniumosmiumchlorid derart vorgenommen, dass man das Salz mit Wasserstoff reducirte, aus dem hinterbliebenen Gemisch von Osmium und Chlorkalium das letztere unter Ueberleiten von Wasserstoff in einem Platinrohr durch zwei Gebläseflammen verflüchtigte und das Metall direct zur Wägung brachte. (Siehe Zeichnung des Apparates im Original.) Als wahrscheinlichster Werth berechnet sich aus den Analysen des Kaliumsalzes das Atomgewicht des Osmiums im Mittel zu 190.3. (Maximum 191.1, Minimum 189.85.) (Bei den Analysen des Ammoniumsalzes, welche keine gegenseitige Controlle gestatteten und fast sicher infolge eines Oxychloridgehaltes des Salzes zu hohe Werthe ergaben, wurde im Mittel 190.76 gefunden.) Vergl. d. folg. Ref.

Gabriel.

Die Atomgewichte der Platinmetalle, von Karl Seubert (*Lieb. Ann.* 261, 272—279). Auf Grund der von dem Verfasser und von Anderen berichtigten Atomgewichte (vgl. d. vorangeh. Referat) ist die Reihenfolge der Platinmetalle und Edelmetalle Gold und Silber im natürlichen System die folgende geworden:

Ru	Rh	Pd	Ag
101.4	102.7	106.35	107.66
Os	Jr	Pt	Au
190.3	192.5	194.3	196.7

welche schon zuvor von der Theorie auf Grund des chemischen Verhaltens dieser Elemente vorausgesagt und angenommen worden war. (Vergl. *diese Berichte* XXI, 1839.)

Gabriel.

Das Atomgewicht des Chroms, von C. Meineke (*Lieb. Ann.* 261, 339—371). I. Analyse des chromsauren Silbers. Für die Neubestimmung des Atomgewichtes des Chroms wählte Verfasser, nach dem Vorgange von Berlin (*Journ. f. prakt. Chem.* 38, 145) Silberverbindungen und zwar Ag_2CrO_4 und $Ag_2CrO_4 + 4NH_3$ (aus letzterem kann das erste leicht hergestellt werden). Ueber die Darstellung der Salze s. d. Original. Zur Bestimmung von Chlorsilber und Chromoxyd wurde das betr. Salz mit Alkohol und Salzsäure zerlegt, das Chlorsilber abfiltrirt, das in Lösung gebliebene Silber (welches Berlin nicht beachtet hatte) mit Schwefelwasserstoff gefällt und (meist) als Sulfat gewogen, und im Filtrat das Chromoxyd nach Entfernung der freien Säure mit Ammoniak gefällt. Das gefundene Verhältniss von $AgCl : Cr_2O_3$ gewann an Wahrscheinlichkeit durch eine (jodometrische) Bestimmung des Sauerstoffs im angewandten Chromat: es ist dann die Summe $(Ag_2O)_2 + Cr_2O_3 + O_3$, in welche sich $2\,Ag_2CrO_4$ ohne Verluste theilt, festgestellt. Unter Zugrundelegung von $O = 15.96$, $Cl = 35.37$, $Ag = 107.96$ ergaben

9 Gewichtsbestimmungen im Mittel Cr = 51.99 (52.12—51.92), die jodometrische Analyse lieferte im Mittel Cr = 52.02. (Beide Methoden ergaben als Summe der Einzelbestimmungen beim Silberchromat 100.014.)

II. Die Analyse von Kalium- und Ammoniumdichromat wurde zur Atomgewichtsbestimmung in der Weise ausgeführt, dass man ihre jodometrischen*) Werthe und ausserdem beim Ammoniumsalz das Chromoxyd ermittelte: es ergab sich im Mittel 51.91 bezw. 51.99 bezw. 51.94. — 28 von den gesammten 36 Berechnungen ergaben Werthe zwischen 52.00—51.90. Die äusserst zuverlässigen 21 jodometrischen Bestimmungen im Kalium- und Ammoniumbichromat stimmen mit den gesammten Mittelwerthen sehr genau überein und ergeben Cr = 51.94.

III. Aus dem kritischen Rückblicke auf ältere Atomgewichtsbestimmungen des Chroms sei nur angeführt, dass die neueste Bestimmung von Rawson (*diese Berichte* XXII, Ref. 433) zur Zahl 52.061 geführt hat, welche nach Berechnung auf wirkliches Gewicht sich auf etwa 51.98 ermässigen dürfte.

Gabriel.

The Coefficient of mineral condensation in Chemistry, von T. Sterry Hunt (*Americ. Chem. J.* 12, 565—586). Verfasser deutet einen Weg an, die Moleculargrösse chemischer Verbindungen in dem physikalischen Zustande, in welchem sie uns entgegentreten, in allen den Fällen, in welchen weder die Dampfdichte noch Raoult's Verfahren in Anwendung kommen kann, aus dem specifischen Gewichte und dem Aequivalentgewichte zu ermitteln. Die Abhandlung gestattet keinen Auszug.

Schertel.

*) Veranlasst durch die Veränderlichkeit der Jodlösungen und die Unbequemlichkeit der Jodwägungen hat Verfasser statt des Jodes vortheilhaft Kaliumbijodat als Urmass angewandt: dies Salz löst sich, entgegen älteren Angaben, schon in 18.63 (18.66) Th. Wasser bei 17° und hat die Dichte 3.955; seine wässerige Lösung ist unbegrenzt haltbar. Es setzt sich um nach der Gleichung: $KHJ_2O_6 + 10KJ + 11HCl = 11KCl + 6H_2O + 12J$. Vermischt man Jodkalium- und Kaliumbijodatlösung ohne Säurezusatz, so wird nach der Gleichung: $6KHJ_2O_6 + 5KJ = 11KJO_3 + 6J + 3H_2O$ pro 1 Mol. Bijodat nur 1 Jod abgeschieden: mit dieser Reaction lässt sich die Reinheit des Salzes feststellen.

Organische Chemie.

Nitrirung der Oxybenzoësäuren durch salpetrige Säure, von A. Deninger (*Journ. f. prakt. Chem.* 42, 550—553). Von 100 g Salicylsäure erhält man ungefähr 85 g *a-m*-Nitrosalicylsäure ($COOH:OH:NO_2 = 1:2:5$), Schmp. 228°, wenn man mit 130 g Natriumnitrit und 150 g Wasser verrührt und hierzu langsam 1.2 L Schwefelsäure, spec. Gew. 1.52, nicht über 15° warm, unter Umrühren zugiebt, nach vier Stunden auf 50°, und nach einigen weiteren Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Andererseits erhält man von 100 g Salicylsäure 70—80 g *v-m*-Nitrosalicylsäure, Schmp. 144°, wenn man mit 170 g Natriumnitrit, 150 g Wasser und 1 L Schwefelsäure, spec. Gew. 1.52, von 60° Wärme verrührt und wenn die Masse jetzt noch nicht roth geworden ist, noch ca. 100 ccm englische Schwefelsäure hinzufügt. Aus 100 g *p*-Oxybenzoësäure erhält man 120 g *m*-Nitro-*p*-oxybenzoësäure bei Anwendung von 200 g Nitrit, 200 g Wasser, 1 L Schwefelsäure (1.52) von 40° Wärme und weiterem Erwärmen auf dem Wasserbad. Schotten.

Zur Indigosynthese aus Anilidoessigsäure, von L. Lederer (*Journ. f. prakt. Chem.* 42, 565—567). Verfasser bemerkt, dass seine Indigosynthese bereits im November 1890 von der Firma Böhringer & Söhne in Waldhof erworben worden sei und ferner, dass er auf die Bearbeitung dieses Gebietes nicht verzichte. Des Weiteren kritisirt Verf. die von Heumann (*diese Berichte* XXIII, 3044) vertretene Auffassung von dem Verlauf der Phenylglycin-Indigosynthese. Schotten.

Ueber die Bildung von propionsaurem Zink durch Einwirkung von Kohlendioxyd auf Zinkäthyl, von R. Schmitt (Vorläufige Mittheilung, *Journ. f. prakt. Chem.* 42, 568—569). Beim Erhitzen von Zinkäthyl mit flüssiger Kohlensäure im Autoclaven auf 150—160° bildet sich reichlich propionsaures Zink; daneben Diäthylketon und Zinkcarbonat. Die Reaction verläuft in demselben Sinne, wenn man den Autoclaven mit Zink und Jodäthyl beschickt und flüssiges Kohlendioxyd bei 160—180° einwirken lässt. Schotten.

Ueber Nitro- und Amidoderivate des β-Naphtoläthyläthers, von Fr. Gaess (*Journ. f. prakt. Chem.* 43, 22—38). Bei der Nitrirung des β-Naphtoläthyläthers nach der Methode von Wittkampf (*diese Berichte* XVII, 393) wurde neben der Bildung des loc. cit. beschriebenen α_1-β_1-Nitronaphtoläthyläthers, Schmp. 103—104°, die Bildung zweier Isomerer beobachtet, des β-β_1-Nitronaphtoläthyl-

äthers, Schmp. 114°, welchem ein bei 90—91° schmelzender, bei 330° siedender Amidoäther entspricht, und des α_1-β_1-Nitroäthers, Schmp. 72—73°, mit dem bei 67° schmelzenden und bei 315° siedenden Amidoäther. Der α_1-β_1-Nitroäther liefert bei der weiteren Nitrirung einen bei 144—145° und einen bei 215° schmelzenden Dinitronaphtoläthyläther; der β-β_1-Nitroäther liefert den von Gräbe und Drewe beschriebenen Dinitroäther, Schmp. 144°; der bei 72—73° schmelzende Mononitroäther liefert den bei 215° schmelzenden Dinitroäther.

Schotten.

Quantitative Untersuchung von Reductionsprocessen, von K. Elbs (*Journ. f. prakt. Chem.* 48, 39—46). Ein elektrischer Strom aus 2—4 Bunsenelementen durchfliesst ein Galvanometer und einen Zersetzungsapparat, welcher mit einer Lösung der zu reducirenden Substanz gefüllt ist; die Anode ist durch eine Thonzelle von der Kathode geschieden und diese mit einer einfachen Vorrichtung zum Auffangen und Messen des entwickelten Wasserstoffes umgeben. Die Differenz zwischen der aus der Stromstärke berechneten und der aufgesammelten Menge Wasserstoff giebt an, wieviel Wasserstoff in dem betreffenden Zeitabschnitt zum Zwecke der Reduction verbraucht worden ist. Mit Hülfe der beschriebenen Vorrichtung reducirte Verfasser nitrirte Phenole in angesäuerter wässriger oder verdünnt alkoholischer Lösung und zieht aus den Ergebnissen den Schluss, dass *o*-Nitrophenol am leichtesten reducirt wird, dann *p*-Nitrophenol, *o*-*p*-Dinitrophenol, schliesslich Pikrinsäure, deren Reductionsfähigkeit unter gleichen Umständen etwa halb so gross ist, wie diejenige des *o*-Nitrophenols.

Schotten.

Ueber Halogenderivate des β-Naphtylamins, von A. Claus und O. Philipson (*Journ. f. prakt. Chem.* 48, 47—61). Verfasser finden im Gegensatz zu einer Angabe von Cosiner (*diese Berichte* XIV, 60), dass das 1-Brom-β-Naphtylamin mit Schwefelsäure und Salzsäure gut krystallisirende Salze und mit Platinchlorid ein gut krystallisirendes Doppelsalz bildet. Die Diacetylverbindung krystallisirt aus Alkohol in Tafeln, Schmp. 105°. Wässrig-alkoholisches Ammoniak verwandelt sie in der Wärme in die Monoacetylverbindung. Letztere wird in kalter Chloroformlösung durch Brom leicht in die Acetverbindung des 1, 6-Bibrom-β-Naphtylamins übergeführt; das durch Kochen der alkoholischen Lösung mit Salzsäure entacetylirte Bibromnaphtylamin schmilzt bei 121°. Die beiden Körper sind identisch mit den von Lawson (*diese Berichte* XVIII, 2424) beschriebenen. Auch das Diacetylbibromnaphtylamin, Schmp. 180°, wird durch Kochen mit alkoholischem Ammoniak zunächst in das Monoacetylderivat übergeführt. Bei der Oxydation mit Salpetersäure (1.13) im Rohr liefert das Bibromnaphtylamin die β-Bromphtalsäure, Schmp.

168°; bei der Behandlung mit salpetriger Säure in alkoholischer Lösung das 1, 6-Bibromnaphtalin, Schmp. 61°. Aus dem Bibromdiazonaphtalin wurden ferner die folgenden Körper dargestellt: Bibromnaphtalindiazochlorid-platinchlorid; 1.2.6-Tribromnaphtalin, Schmp. 118°; 1.6-Bibrom-2-Chlornaphtalin, Schmp. 104—105°; 1.6-Bibrom-2-Cyannaphtalin, Schmp. 178°; 1.6-Bibrom-2-Naphtoësäure, Schmp. 245°; 6-Brom-1.2-Naphtochinon, Schmp. 150°, und dessen Hydrochinon. Das oben beschriebene Bibromnaphtylamin nimmt in einer Chloroformlösung ein weiteres Atom Brom auf; das resultirende 1.3(?)6-Tribrom-β-naphtylamin, Schmp. 143°, liefert bei der Oxydation mit Salpetersäure ebenfalls β-Bromphtalsäure. Die dem Bibromnaphtylamin analoge Bichlorverbindung auf demselben Wege herzustellen, ist nicht gelungen; beim Chloriren des in Chloroform gelösten Chloracetnaphtalids wurde das Tetrachloradditionsproduct des Chloracetnaphtalids, Schmp. 140 bis 145°, erhalten; indessen entsteht 5.8-Bichlor-β-Naphtylamin, Schmp. 96°, beim Chloriren des β-Naphtylamins, wenn dasselbe in dem 50fachen Gewicht kalter 80procentiger Schwefelsäure suspendirt ist. Dieses Bichlornaphtylamin liefert bei der Behandlung mit salpetriger Säure in alkoholischer Lösung das 1.4-Bichlornaphtalin, Schmp. 68°; bei der Oxydation mit Salpetersäure die 3.6-Bichlorphtalsäure, Schmp. 183°. Beim Ersatz der Amidogruppe durch Chlor entsteht das 2, 5, 8-Trichlornaphtalin, Schmp. 69°. Schotten.

Ueber *m*-Nitro-*p*-amidophenol und einige seiner Derivate, von H. Hähle (*Journ. f. prakt. Chem.* 48, 62—75). Beim Eintragen von Diacetyl-*p*-amidophenol in kalte rauchende Salpetersäure bildet sich das *m*-Nitrodiacetyl-*p*-amidophenol, Schmp. 146—147°, welches durch Säuren und Alkalien leicht in *m*-Nitro-*p*-amidophenol, Schmp. 148°, übergeführt wird. Dasselbe bildet mit Basen und Säuren gut krystallisirende Salze. Bei der Reduction entsteht das zuerst von Köhler (*diese Berichte* XVII, 326) beschriebene *m*-*p*-Diamidophenol. Bei der Substitution der Amidogruppe durch Jod nach dem Verfahren von Schmitt (*diese Berichte* I, 68) entsteht glatt *m*-Nitro-*p*-jodphenol, Schmp. 156°. Von Derivaten des letzteren werden beschrieben *m*-Nitro-*p*-jodphenetol, Schmp. 63.5°, Sdp. 320°, und *m*-Nitro-*p*-jodphenylacetat, Schmp. 107.5°.

Schotten.

Zur Kenntniss der Guanamine, von C. Haaf (*Journ. f. prakt. Chem.* 48, 75—85). Die von Nencki (*diese Berichte* VII, 776 und 1584; IX, 228) aufgefundene Bildung der Guanamine beim Erhitzen der Salze des Guanidins mit einbasischen Fettsäuren auf 220—230° lässt sich wegen der ausgezeichneten Krystallisationsfähigkeit derselben zum Nachweis und zur Bestimmung flüchtiger Fettsäuren verwerthen

(vergl. *Journ. f. prakt. Chem.* 17, 126). Von neuen Guanaminen sind jetzt die folgenden dargestellt worden: Propioguanamin, $C_5H_9N_5$, krystallisirt aus Wasser in wohl ausgebildeten Pyramiden von quadratischem Habitus; ziemlich leicht löslich in heissem Wasser, noch leichter in Alkohol. Es bräunt sich beim Erhitzen gegen 300°, ohne zu schmelzen. Mit Säuren bildet es gut krystallisirende Salze. Oenanthoguanamin, $C_9H_{17}N_5$, krystallisirt aus Wasser, in welchem es nur wenig löslich ist, in rhombischen Tafeln und Stäbchen, Schmp. 130°. — Während aus den Guanidinsalzen der Fettsäuren mit 1 bis 7 Kohlenstoffatomen als Hauptproduct die zugehörigen Guanamine erhalten werden, ist dies bei den nächst höheren Fettsäuren, der Capryl- und Caprinsäure, nicht mehr der Fall. Bei dem Versuch der Darstellung des Guanamins der Caprinsäure entstand als Hauptproduct das Pelargonsäureamid, $C_9H_{19}NO$ (*diese Berichte* VI, 1252). Am Schluss der Abhandlung sind die Krystallformen der bisher bekannt gewordenen Guanamine abgebildet und erläutert. Schotten.

Ueber einige Oxyketone aus Fettsäuren und Phenolen, von A. Goldzweig und A. Kaiser (*Journ. f. prakt. Chem.* 48, 86—98). Propionylphenol, $HO.C_6H_4.CO.C_2H_5$, durch Erhitzen von 2 Th. Chlorzink, 1 Th. Propionsäure und 1.5 Th. Phenol hergestellt, krystallisirt aus Wasser in farblosen Nadeln oder kurzen rhombischen Prismen, Schmp. 148°; löslich in 2900 Th. Wasser von 15° und in 30 Th. Wasser von 100°; sehr leicht löslich in Alkohol und in Aether; reducirt ammoniakalische Silberlösung; ist gegen Säuren und Alkalien ziemlich beständig; liefert mit Kali geschmolzen Phenol und *p*-Oxybenzoësäure. Von rauchender Salpetersäure wird das Propionylphenol in Dinitropropionylphenol, Schmp. 180°, übergeführt. Mit Phenylhydrazin vereinigt sich das Keton zu einer krystallisirten, aber unbeständigen Verbindung. Propionylresorcin krystallisirt aus Wasser in rothgelben Nadeln, Schmp. 95°. Es wird durch Eisenchlorid dunkelroth gefärbt; die Stellung der Seitenketten ist daher wahrscheinlich $OH:OH:COC_2H_5 = 1:3:4$. Propionylhydrochinon schmilzt bei 92°. Aus Brenzcatechin und Propionsäure ein Keton herzustellen, ist nicht gelungen. Propionyl-α-naphtol, Schmp. 81°, liefert mit Phenylhydrazin und mit Diazobenzolchlorid gut krystallisirende Verbindungen; ebenso das Butyryl-α-naphtol, Schmp. 78°, und das Isobutyryl-α-naphtol, Schmp. 79°. Vergl. auch *diese Berichte* XXII, Ref. 746, u. XXIII, Ref. 43 u. 188. Schotten.

Bemerkungen zu der Abhandlung von J. U. Nef[1]: Ueber die Constitution des Benzochinons, von F. Kehrmann (*Journ. f. prakt. Chem.* 43, 106—110). Die Auffassung der Anilsäuren als

[1]) Diese Berichte XXIII, Ref. 691.

Dihydroxylverbindungen ist schon vor Nef vom Verfasser (*diese Berichte* XXIII, Ref. 109) und neuerdings von Nietzki und Rechberg (*diese Berichte* XXIII, 1211) vertreten worden. Verfasser kritisirt dann die Beweisführung Nef's für die Richtigkeit der Fittig'schen Chinonformel. Schotten.

Ueber Indigodarstellung mittels Phenylglycins, von K. Heumann (*Journ. f. prakt. Chem.* 48, 111—112). Verfasser hebt hervor, dass seine Annahme von der Entstehung eines Leukokörpers in der Phenylglycinalkalischmelze neuerdings auch von Biedermann und Lepetit (*diese Berichte* XXIII, 3289) bestätigt worden sei. Schotten.

Zur Indigosynthese aus Anilidoessigsäure, von L. Lederer (*Journ. f. prakt. Chem.* 48, 303—304). Persönliche Bemerkungen als Entgegnung auf obige Mittheilung und auf einige in derselben enthaltene gleichfalls persönliche Bemerkungen. Schotten.

Ueber eine aus Pflaumenpektin entstehende Zuckerart, von R. W. Bauer (*Journ. f. prakt. Chem.* 48, 112). Pflaumenpektin lieferte bei der Inversion mit verdünnter Schwefelsäure einen sich mit Phenylhydrazin zu einer optisch inactiven, bei 156° schmelzenden Verbindung vereinigenden Zucker, den der Verfasser für Arabinose hält, weil Xylosazon zwar denselben Schmelzpunkt, aber nicht dasselbe Verhalten gegen polarisirtes Licht zeigt. Schotten.

Ueber eine neue Bildungsweise aromatischer Carbonsäuren, von H. Frey und M. Horowitz (*Journ. f. prakt. Chem.* 48, 113—124). Lässt man Essigsäure (80 g) mit Chlorzink (80 g) und Toluol (40 g) unter allmählichem Zusatz von Phosphoroxychlorid (40 g) am Rückflusskühler gelinde kochen (ein bis zwei Stunden), bis die ursprünglich vorhandenen zwei Schichten sich unter reichlicher Chlorwasserstoffentwicklung zu einer grünlich-schwarzen Masse vereinigt haben, so hat sich neben *p*-Methyltolylketon *p*-Toluylsäure gebildet und zwar mit einer Ausbeute von 30 — 35 pCt. Unterbricht man den Process schon etwa 10 — 15 Minuten nach dem Dunkelgrünwerden des Kolbeninhaltes, zu einem Zeitpunkt, in welchem die Chlorwasserstoffentwickelung noch sehr lebhaft ist, so ist die Ausbeute an Säure geringer, an Keton grösser. Ausser Chlorwasserstoff entwickelt sich bei der Reaction Chlormethyl. Bei Anwendung von Propionsäure an Stelle von Essigsäure bilden sich in geringer Menge *p*-Aethyltolylketon und ebenfalls *p*-Toluylsäure. Bei Anwendung von Essigsäure und *m*-Xylol in den Gewichtsverhältnissen $ZnCl_2 : C_2H_4O_2 : C_8H_{10} : POCl_3 = 1.5 : 1 : 0.75 : 1$ erhält man neben etwa 10 pCt. *o-p*-Xylylsäure, Schmp. 122°, gut 25 pCt. Dimethylacetophenon. Aus *p*-Xylol wurde unter Einhaltung derselben Bedingungen *o-m*-Xylylsäure, Schmp. 132°; aus *o*-Xylol-

m-p-Xylylsäure, Schmp. 163°, erhalten. Aus dem käuflichen, nicht in die Isomeren zerlegten Xylol wurde einmal eine bei 118°, aus einem anderen Xylol eine bei 97° schmelzende Xylylsäure gewonnen. Die Bildung von Mesitylensäure oder von Xylylsäure 1 : 2 : 3 wurde niemals beobachtet. *m*-Xylol und Buttersäure lieferten Xylylpropylketon und *o-p*-Xylylsäure, Schmp. 122°; Cymol und Essigsäure wenig Cymolcarbonsäure, Schmp. 62°.

Schotten.

Beiträge zur Kenntniss des Cochenille-Carmins, I., von F. Lafar (*Journ. f. prakt. Chem.* 43, 130 — 133). Der untersuchte Farbstoff, als Carminnakarat bezeichnet, war ein feines, lockeres, in Ammoniak vollkommen lösliches Pulver. Bei 110° verlor er mit 15.5 pCt. Wasser bedeutend an Feuer und gewann das letztere auch in einer mit Wasserdampf gesättigten Atmosphäre nicht wieder. Der Gehalt an Stickstoff betrug 3.49 pCt., entsprechend 23.26 pCt. proteïnartiger Substanz; der Gehalt an Schwefel betrug 0.40 pCt. In den folgenden Tabellen sind die Resultate denjenigen von Liebermann, nach dessen Methoden (*diese Berichte* XVIII, 1969) Verfasser arbeitete, gegenüber gestellt:

Wasserhaltiges Carmin	L.	Verf.
Wasser	17 pCt.	15.5 pCt.
Asche	7 »	6.87 »
Stickstoffhaltige Substanz .	20 »	23.26 »
Farbstoff (a. d. Differenz) .	56 »	54.37 »

Entwässertes Carmin	L.	Verf.
Asche	8.1 pCt.	8.14 pCt.
Stickstoffhaltige Substanz .	24.7 »	27.60 »
Farbstoff	67.2 »	64.26 »

In der vom Verfasser untersuchten Carminasche entfallen auf 1 Mol. Al_2O_3 2.044 Mol. ($CaO + MgO$), in der von Liebermann untersuchten auf 1 Mol. Al_2O_3 1.972 Mol. ($CaO + MgO$). Für den Farblack von Türkischroth hat seiner Zeit (*diese Berichte* VIII, 980) Kopp das Verhältniss gleich 1 : 2 ermittelt.

Schotten.

Zur Kenntniss der gemischten fettaromatischen Ketone und ihrer Oxydation durch Kaliumpermanganat (Fortsetzung) von A. Claus (*Journ. f. prakt. Chem.* 48, 138—147). Ueber die bei der Oxydation des *p*-Cymylmethylketons neben anderen Producten (*diese Berichte* XXIV, Ref. 159) entstehende *p*-Cymylcarbonsäure wird später eingehend berichtet werden. Aus dem Aethyl-*m*-Xylylketon, Sdp. 238 — 239°, entsteht bei der Oxydation mit beschränkten Mengen Permanganat in genügend verdünnter Lösung die *m*-Xylyl-*α*-ketoncarbonsäure, neben wenig *m*-Xylylcarbonsäure, niemals aber die *β*-Ketoncarbonsäure. Die frühere Angabe des Verfassers (*diese Berichte* XIX, 3183), dass bei der Oxydation des *p*-Xylylmethylketons die *o-m*-Di-

methylbenzoylessigsäure entstehe, wird jetzt dahin berichtigt, dass das Oxydationsproduct die *p*-Xylyl-ketoncarbonsäure ist; die loc. cit. angegebenen Analysen waren aus einer grossen Anzahl von weniger stimmenden Analysen ausgewählt. Schotten.

Zur Kenntniss des Cetylalkohols, von A. Claus und F. von Dreden (*Journ. f. prakt. Chem.* 43, 148—153). Verfasser gelangen zu der Ueberzeugung, dass der von Friedau und von Dollfus (*Lieb. Ann.* 88, 23; 181, 287) als Product der Einwirkung von Chromsäure auf Cetylalkohol beschriebene Cetylaldehyd mehr oder weniger unreiner Cetylalkohol gewesen ist, was auch schon Krafft (*diese Berichte* XIII, 1416) vermuthet hatte. Cetylaldehyd entsteht bei dieser Oxydation überhaupt nicht, sondern neben unverändertem Cetylalkohol wird die gleiche Menge Palmitinsäure erhalten. Bei der Chlorirung des Cetylalkohols in Chloroformlösung bildet sich Cetylchloral, $C_{16}H_{29}Cl_{12}O$, ein hellgelbes, dickflüssiges Oel, welches sich mit 1. Mol. Wasser zu einem krystallisirten Hydrat vereinigt. Eine Verbindung des Chlorals mit 1 Mol. Alkohol konnte nicht in deutlichen Krystallen gewonnen werden. Weitere Mittheilungen über das Cetylchloral sollen später folgen. Bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Cetylalkohol wurde wesentlich Cetylnitrat erhalten und bei energischerer Einwirkung Pimelin-, Sebacin- und Korksäure. Die Untersuchung eines Nitroderivates der Palmitinsäure wird noch fortgesetzt. Schotten.

Synthetische Pyridinbasen der β-Reihe, von C. Stoehr (*Journ. f. prakt. Chem.* 43, 153—156). Bei der synthetischen Darstellung des β-Methylpyridins aus Glycerin und Ammoniumsulfat entstehen als Nebenproducte Pyridin und β-Aethylpyridin. Das β-Methylpyridin hat sich als vollkommen identisch mit der aus Strychnin, bezw. Brucin hergestellten Base erwiesen; Sdp. 144—145° corr.; spec. Gew. bei 0° = 0.9751, bezogen auf Wasser von 4°; Schmp. des Platinsalzes 201—202°. Das aus Glycerin erhaltene β-Aethylpyridin ist gleichfalls mit dem aus Brucin erhaltenen identisch; Sdp. 165° corr. Schotten.

Ueber eine neue Classe von organischen Basen, von C. Stoehr (vorläufige Mittheilung, *Journ. f. prakt. Chem.* 43, 156—160). Bei der Einwirkung von Ammoniaksalzen auf Glycerin entstehen neben den Pyridinbasen Homologe des Diamins von der allgemeinen Formel $C_nH_{n-4}N_2$. Die eine der bis jetzt untersuchten Basen, $C_6H_8N_2$, ist eine wasserklare, stark lichtbrechende, bei 153.5—154° (corr.) siedende Base vom spec. Gew. 1.0079 bei 0°, bezogen auf Wasser von 4°, in Wasser in jedem Verhältniss, und zwar unter Erwärmung, löslich. Der Geruch erinnert gleichzeitig an den der höheren Pyridin-

basen und denjenigen des Nicotins. Chlorhydrat, Gold-, Platin- und Quecksilbersalz sind gut krystallisirt, ebenso die Verbindung mit Jodmethyl. Das zweite Glied der Reihe, $C_8H_{12}N_2$, dem ersten gleichend, siedet bei 178.5° corr.; spec. Gew. 0.9852. Schotten.

Hydratation von Kohlenwasserstoffen der Aethylenreihe unter dem Einfluss organischer Säuren, von S. Miklaschewsky (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1890 [1], 495—506). Durch die Untersuchungen von Butlerow ist bekannt, dass Isobutylen und Heptylen unter dem Einfluss verdünnter Mineralsäuren, theils unter Aufnahme der Elemente des Wassers in die entsprechenden Alkohole übergehen, theils sich polymerisiren. Aehnlich wirken verdünnte organische Säuren. Beim Behandeln von flüssigem Isobutylen mit einer 5—10 procentigen wässerigen Lösung von Oxalsäure bei 35—40° entsteht allmählich Trimethylcarbinol; Trimethyläthylen geht bei 100° innerhalb weniger Tage in Dimethyläthylcarbinol über; käufliches Amylen lieferte ebenfalls Dimethyläthylcarbinol. Tetramethyläthylen wurde bei 100° nur langsam in Dimethylisopropylcarbinol umgewandelt. Propyläthylen und Diisobutylen zu hydratisiren gelang selbst bei 200° nicht. Schwächer als Oxalsäure reagirte mit den Kohlenwasserstoffen Ameisensäure, noch schwächer Essigsäure; Polymerisation der Kohlenwasserstoffe konnte in keinem Fall wahrgenommen werden. Grosset.

Oxydation der Diallyloxalsäure durch Kaliumpermanganat, von S. Fokin (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1890 [1], 522—535). Zu einer neutralen Lösung von diallyloxalsaurem Kalium wurde unter Kühlung eine 1 procentige Chamäleonlösung (2—3 Atome Sauerstoff) hinzu getröpfelt und nach 24 Stunden filtrirt. Aus dem eingedampften und dann mit Schwefelsäure schwach übersättigten Filtrat wurden durch Destillation und darauffolgendes Ausschütteln mit Aether Ameisensäure und unangegriffene Diallyloxalsäure entfernt und dann die vom Aether getrennte, wässerige Lösung, nach dem Eindampfen, mit Alkohol behandelt. Aus der alkoholischen Lösung wurde durch $PbCO_3$ Oxalsäure entfernt, das Filtrat vom Bleioxalat durch Einleiten von Schwefelwasserstoff von Blei befreit und das Filtrat vom Schwefelblei eingedampft und dann mit Alkohol unter Zusatz von etwas Aether versetzt. Nach dem Verdunsten der alkoholischen Lösung hinterblieb ein syrupförmiges Gemenge zweier Körper, der Lactonsäure $C_7H_{10}O_6$ und des Tetraoxylactons $C_8H_{14}O_6$, zu deren Trennung sich folgender Weg als der geeignetste erwies: Man sättigt die wässerige Lösung des Syrups mit $BaCO_3$ und dampft die Lösung bis zur beginnenden Krystallisation ein; auf Zusatz von Alkohol und zuletzt von etwas Aether fällt das Baryumsalz der Lactonsäure heraus. Das Filtrat vom Nieder-

schlage behandelt man noch mehrere Male in derselben Weise mit $BaCO_3$. In den letzten Filtraten findet sich das Tetraoxylacton. Das Baryumsalz zerlegt man durch Oxalsäure und stellt zur völligen Reinigung der Säure das Calciumsalz dar. Die aus dem Calciumsalz durch Oxalsäure abgeschiedene freie Säure $CO_2H . CH_2 . \underset{\underset{CO}{|}}{C}(OH) . CH_2 . \underset{\underset{O}{|}}{CH} . CH_2 . OH$ stellt einen dicken, gelben Syrup dar. Das aus der freien Säure und Baryumcarbonat dargestellte Baryumsalz entspricht nach dem Trocknen bei 120° der Formel $Ba(C_7H_9O_7)_2$, während durch Einwirkung von Baryumhydroxyd auf die Säure das Salz der hydratisirten Säure, $BaC_7H_{10}O_7$ (bei 120°), entsteht; auf die gleiche Weise wurde das Calciumsalz $CaC_7H_{10}O_7$ (bei 120° getr.) erhalten. Das Tetraoxylacton $CH_2(OH) . CH(OH) . CH_2 . \underset{\underset{CO}{|}}{C}(OH) . CH_2 . \underset{\underset{O}{|}}{CH} . CH_2OH$ ist ebenfalls ein Syrup; sein Geschmack ist süss. Durch Behandeln mit den entsprechenden Hydroxyden wurden die Salze $Ca(C_8H_{15}O_7)_2 + 2H_2O$ und $Ba(C_8H_{15}O_7)_2$ (bei 120° getr.) erhalten. Das Calciumsalz ist deutlich krystallisirt; hierin, sowie namentlich in dem Umstande, dass das Lacton nicht im Stande ist, basische Salze der allgemeinen Formel $Me^{II}C_8H_{12}O_6$ und $Me_3^{II}(C_8H_{13}O_7)_2$ zu bilden, sieht Fokin den Beweis, dass sein Körper nicht identisch, sondern isomer ist mit dem von Bulitsch (siehe *diese Berichte* XX, Ref. 205) durch Einwirkung von Salpetersäure auf Diallyloxalsäure erhaltene Tetraoxyoctolacton.

Grosset.

Oxydation des Chinolins durch Chamäleon, von A. Golenkin und A. Klepikow (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1890 [1], 535 bis 548). Vor einigen Jahren beobachtete Ljubawin, dass käufliches »synthetisches« Chinolin bei der Oxydation mittelst Chamäleonlösung ausser Chinolinsäure und Oxalsäure noch drei andere, nicht näher untersuchte Säuren lieferte, von denen eine in gelben glänzenden Blättchen krystallisirte, die bei 168° schmolzen. Auf Veranlassung von Ljubawin wiederholten Golenkin und Klepikow die Oxydationsversuche mit reinem, aus Anilin, Nitrobenzol, Glycerin und Schwefelsäure nach der Methode von Skraup dargestelltem Chinolin. Nach den Beobachtungen der Verfasser eignet sich zur Abscheidung des sauren Chinolinsulfats am besten eine Lösung von Chinolin in 95 procentigem Alkohol. Bei der Oxydation dieses Chinolins mit Chamäleonlösung liess sich unter den Oxydationsproducten ausser Chinolinsäure keine andere nicht flüchtige Säure entdecken, gleichgültig ob die Oxydation in der Wärme oder in der Kälte ausgeführt worden war. Es muss daher angenommen werden, dass das Chinolin Ljubawin's kein einheitliches Product war.

Grosset.

Zur Kenntniss der isomeren Bromaniline, von A. Niemirowski (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1890 [1], 482 — 488). Die Messung einiger Constanten der drei isomeren Monobromaniline ergab folgende Werthe:

	o-Derivat	*m*-Derivat	*p*-Derivat
Schmp. . . .	29.6°	16.8°	62°
Sdp.	138-141° bei 48-53 mm	173-175° bei 97-102 mm	
Neutralisationsw.	6.827 Cal.	5.788-7.658 Cal.	7.058 Cal.
Lösungswärme .	— 4.896 »	— 4.895 Cal.	— 5.100 »
Lösungswärme d. Hydrochlorids.	— 4.160 »	— 3.807 »	—

Die angegebenen Neutralisationswärmen verstehen sich für C_6H_7N fl + HCl fl = C_6H_7N . HCl fl. Die Lösungswärmen beziehen sich auf die Reaction der festen Bromaniline mit Wasser; die Lösungswärme des flüssigen *m*-Derivats beträgt 2.090 Cal.

Grosset.

Die specifischen Gewichte einiger isomerer Säuren, von S. Tanatar und H. Tschelebijew (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1890 [1], 548 — 549). Die Beobachtungen finden sich in folgender Tabelle wiedergegeben:

	Fumarsäure	Maleïnsäure	Bernsteinsäure	Isobernsteinsäure
Spec. Gew.	1.625	1.590	1.554	1.455
Schmp.	oberhalb 200°	130°	180°	130°

	sym.-Dimethylbernsteinsäure	
	fumaroïde Form	maleïnoide Form
Spec. Gew.	1.314	1.339
Schmp.	192°	123°.

Grosset.

Ueber das Verhalten der Oxalkylderivate des Dimethylanilins, von Edouard Grimaux (*Compt. rend.* 112, 290 — 292). Dimethyl-*m*-phenetidin, $N(CH_3)_2 . C_6H_4 . OCH_3$ (1 : 3), giebt mit Chlorkohlenoxyd und Chloraluminium einen schönen Blaufarbstoff (wahrscheinlich $CCl[C_6H_3N(CH_3)_2OCH_3]_3$), während aus Dimethylanilin unter denselben Bedingungen ein Violett entsteht. Aus dem Dimethyl-*m*-phenetidin bilden sich ferner gefärbte Substanzen, wenn man es mit Phtalsäureanhydrid, Chloroform (und Natron), Benzaldehyd oder Benzotrichlorid zusammenbringt. Dimethyl-*o*-phenetidin (Sdp. 210 — 212°) giebt unter denselben Bedingungen keine Farben.

Gabriel.

Ueber Cerosin, einen neuen Bestandtheil der Cerealien, von C. Tanret (*Compt. rend.* 112, 293 — 295). Roggenmehl wird mit Alkohol von 50° ausgezogen, die kolirte Lösung mit 2 Volumen Alkohol von 94° versetzt, vom Gummi abfiltrirt und der nach dem Ver-

jagen des Alkohols verbliebene Rückstand mit Barytwasser versetzt, bis auf weiteren Zusatz ein nur vorübergehender Niederschlag entsteht. Nun wird filtrirt und zur Lösung ein grosser Ueberschuss von heissem, starkem Barytwasser hinzugegeben bis zur Bildung eines bleibenden Niederschlags. Nach dem Erkalten filtrirt man die Fällung ab, wäscht sie mit Barytwasser aus und zerlegt sie mit Kohlensäure. Das nach dem Verdunsten der filtrirten Lösung verbleibende Cerosin wird in 60° Alkohol durch die nöthige Menge Schwefelsäure von den Spuren Baryt (0.5 pCt.) befreit und dann mit 95° Alkohol niedergeschlagen. Bei 110° getrocknet, hat es die Formel $(C_6H_{10}O_5)_4$ und verwandelt sich an der Luft in $(C_6H_{10}O_5, H_2O)_4$; es ist amorph, weiss, fast geschmacklos, sehr leicht in Wasser, leicht in verdünntem, kaum in 95° Alkohol löslich, erweicht bei 145°, schmilzt völlig erst gegen 160°, hat die Dichte 1.62 und die Drehung $[\alpha]_D = -36°$ (unbeeinflusst von der Lösungsdauer und der Temperatur). Das Cerosin reducirt weder Fehling'sche Lösung, noch vergährt es mit Bierhefe, noch wird es von Diastase verändert. Es hydratisirt sich durch sehr verdünnte Säuren, auch durch Wasser bei 100° und verwandelt sich dabei in ein Gemisch, welches zu $^3/_4$ aus Lävulose, zu $^1/_4$ aus einer schwach rechtsdrehenden Glycose besteht. $C_{24}H_{36}Ba_2O_{20}$ verwandelt sich durch Wasser in $C_{24}H_{36}BaO_{20}$. Andere Salze sind: $C_{24}H_{38}CaO_{20}$; $C_{24}H_{36}Pb_2O_{20}$, $C_{24}H_{34}Pb_3O_{20}$, $C_{24}H_{28}O_{20}(C_2H_3O)_{12}$ und $C_{24}H_{24}O_{20}(C_2H_3O)_{16}$. Cerosin giebt mit Jod keine Färbung und wird durch Salpetersäure ohne vorangehende Bildung von Schleimsäure in Oxalsäure verwandelt. — Auch in Weizen und in der Gerste wurde Cerosin aufgefunden.

Gabriel.

Ueber die Bildung der isopurpursauren Salze, von Raoult Varet (*Compt. rend.* 112, 339—341). Nach Hlasiwitz reagiren Cyankalium und Pikrinsäure auf einander unter Bildung von isopurpursaurem Kalium, $C_6H_3N_3O_7 + 3KCN + 3H_2O = CO_2 + NH_3 + 2KOH + C_8H_4KN_5O_6$. Verfasser hat statt des Cyankaliums andere Cyanide angewandt und Folgendes gefunden: Cyankupfer, -quecksilber und -silber geben mit Pikrinsäure und Pikraten keine Isopurpursäure, während mit Cyanzink aus Ammoniumpikrat isopurpursaures Ammonium, und aus Pikrinsäure ein Gemisch von isopurpursaurem Ammonium und isopurpursaurem Zink erzeugt wird.

Gabriel.

Die Umwandlung der Stärke in Dextrin mittelst Buttersäurefermentes hat A. Villiers (*Compt. rend.* 112, 435—437) bewerkstelligt, indem er Kartoffelstärkekleister mit Bacillus amylobacter bei 40° 2—4 Tage stehen liess, bis die Jodstärkereaction ausblieb. Das mit Alkohol fällbare Dextrin war ein Gemisch, welches Drehungen von + 156 bis 207° 5' und Reductionsvermögen von 28.9—5 zeigte,

und zwar entsprach der stärksten Drehung die schwächste Reduction. Die Dextrine gaben mit Jod eine Rothfärbung, welche mit sinkender Drehung abnahm und schliesslich ganz verschwand. Gabriel.

Ueber *n*-Butylaminbasen, von A. Berg (*Compt. rend.* **112**, 437—439). Verfasser hat ein Gemisch von 1 Mol. Ammoniak (in gesättigter wässriger Lösung) und 1 Mol. *n*-Butylchlorid mit einer zur völligen Lösung eben ausreichenden Menge Alkohol versetzt und im verschlossenen Gefässe ca. 10 Stunden auf 120° erhitzt; dabei entstanden 4 Th. *n*-Butylamin auf 7 Th. Di-*n*-butylamin und 1 Th. Tri-*n*-butylamin. Das Goldsalz des Di-*n*-butylamins bildet lange Nadeln und schmilzt trocken gegen 170°, in Wasser dagegen unter 100°. Gabriel.

Einige Alkalisalze des Erythrits hat de Forcrand (*Compt. rend.* **112**, 484—487) durch Vermischen concentrirter Lösungen von Erythrit und von Alkalihydrat und darauf folgendes Verdunsten über Phosphorsäure erhalten, nämlich $C_4H_9NaO_4$, $2H_2O$ in zerfliesslichen Krystallen, welches bei 110—115° im Wasserstoffstrom $1\frac{1}{2}H_2O$ verliert und bei 135° nach etwa 12 Stunden wasserfrei wird; ferner $C_4H_9KO_4$, H_2O, welches sein Wasser erst bei 140—150° im Wasserstoffstrom in 20 Stunden verliert. Gabriel.

Ueber ein pflanzliches Hämatin: Aspergillin, das Pigment der Sporen von Aspergillus niger, von Georges Linossier (*Compt. rend.* **112**, 489—492). Der genannte schwarze Farbstoff wird den Sporen durch längere Digestion mit schwach ammoniakhaltigem Wasser entzogen und aus der Lösung durch schwach überschüssige Salzsäure in amorphen Flocken niedergeschlagen: getrocknet stellt er ein schwarzes Pulver dar und ähnelt in seinem Verhalten dem Hämatin. Er löst sich in alkalischen Flüssigkeiten mit rothbrauner Farbe, nicht in Mineralsäuren, dagegen in essigsäurehaltigem Alkohol; das Absorptionsvermögen dieser Lösung für die verschiedenen Strahlen wächst in der Richtung vom Roth zum Violett. Beim Verbrennen riecht das Aspergillin nach verbranntem Horn und hinterlässt Eisenoxyd. Die Farbe der Lösung geht durch Natriumhyposulfit in ein Goldgelb über, welches an der Luft schnell wieder braun wird: das Aspergillin übt deshalb im Pflanzenorganismus vermuthlich respiratorische Wirkungen aus. Gabriel.

Ueber die Einwirkung von Anilin auf Arsenchlorür und Arsenbromür, von Richard Anschütz und Heinrich Weyer (*Lieb. Ann.* **261**, 279—297). Anilin und Arsentrichlorid geben bei directer Einwirkung nach H. Schiff (*Zeitschr. für Chem.* 1863) $AsCl_3 . 3C_6H_7N$ und in benzolischer Lösung nach W. Landau (*Inaug.-Diss. Berlin* 1888) $AsCl_3, 4C_6H_7N, H_2O$. Die Verfasser erhielten dagegen unter Anwendung sorgfältig getrockneten Aethers oder Chloro-

forms Arsenanilidodichlorid; $As.NH.C_6H_5.Cl_2$, welches in der intensiv gelben Flüssigkeit gelöst bleibt, während sich Anilinchlorhydrat ausscheidet. Aus der gelben, filtrirten Flüssigkeit setzen sich nach dem Verjagen des Lösungsmittels und beim Verweilen im Vacuum über Phosphorsäure Krystallkrusten ab, aus welchen nach 4—5maligem Umkrystallisiren aus trockenem Aether das Dichlorid in gelben Krusten oder als gelbes Krystallpulver vom Schmp. 87—88° erhalten wird; es löst sich leicht in warmem, trockenem Aether und Chloroform, schwer in Benzol und wird an feuchter Luft fast augenblicklich unter Weissfärbung in Salzsäure, Arsenigsäure und salzsaures Anilin zerlegt. Während bei der Darstellung des Dichlorids Arsenchlorür stets im Ueberschuss ist, erhält man aus Arsenchlorür und überschüssigem Anilin in trockenem Aether Arsendianilidomonochlorid, $As(NHC_6H_5)_2Cl$, welches sich in Krystallen abscheidet, wenn man die über dem ausgeschiedenen Anilinchlorhydrat stehende, farblose Lösung sofort nach beendeter Reaction abgiesst und stehen lässt. Weitere Mengen werden aus den Mutterlangen gewonnen und durch Umkrystallisiren aus anilinhaltigem Aether gereinigt. Das Monochlorid ist fast gar nicht in kaltem, besser in heissem Aether und Chloroform, nicht in Benzol, leicht in Anilin löslich, schmelzt bei 127—128° und ist empfindlich gegen Feuchtigkeit, wenn auch nicht so sehr wie das Dichlorid. Letzteres wird in ätherischer Lösung durch Anilin in Monochlorid verwandelt. — Anilin und Arsentribromid geben unter analogen Bedingungen ebenfalls ein Mono- und ein Dibromid. Das Arsenanilidodibromid, $AsBr_2NHC_6H_5$, bildet gelbe Kryställchen vom Schmp. 111—113°; es wird in ätherischer Lösung durch Natriumäthylat resp. -methylat in Arsenanilidodimethyl- resp. -äthylester, $(RO)_2AsNHC_6H_5$, übergeführt, welche unter geringem Zerfall bei 159—162° resp. 178—181°, und unzersetzt bei 55° resp. 78° unter 12 mm Druck sieden, und ebenso wie die Bromide gegen Wasser ungemein empfindlich sind. Das Monobromid, $As(NHC_6H_5)_2Br$, bildet gute, anscheinend rhombische Krystalle, röthet sich an der Luft und zerfällt bei 170—180°. — Die Verbindung $As(NHC_6H_5)_3$, deren Bildung H. Schiff annahm, konnten Verfasser nicht darstellen. Landau's Verbindung, $AsBr_3.4C_6H_7N.H_2O$, erwies sich als Anilinbromhydrat; Verfasser bezweifeln daher, dass Landau die Reactionen zwischen primären oder secundären Basen und Arsentribromid richtig aufgefasst hat. — Verfasser geben schliesslich folgende Siedepunktstabelle:

	11 mm	760 mm		11 mm	760 mm
$AsCl_3$	25°	133°	PBr_3	57°	175°
$SbCl_3$	102°	233°	$AsBr_3$	89°	220°
$BiCl_3$	264°	üb. 360°	$SbBr_3$	143°	275°
			$BiBr_3$	278°	üb. 360°.

Gabriel.

Beiträge zur Kenntniss der Diäthylcarbobenzonsäure, von Richard Anschütz und Wilhelm Berns; I. Abhdlg. (*Lieb. Ann.* 261, 298—309). Die Diäthylcarbobenzonsäure, welche nach Limpricht und Schwanert und Zagoumenny aus alkoholischem Kali und Desoxybenzoïn gemäss der Gleichung $3C_{14}H_{12}O + 2C_2H_6O = 2C_{14}H_{14}O$ (Toluylenhydrat) $+ H_2O + C_{18}H_{18}O_2$ entsteht, besitzt in der That die Formel $C_{18}H_{18}O_2$: denn die von den Verfassern (*diese Berichte* XX, 1393) vorbehaltlich aufgestellte Formel $C_{16}H_{16}O_2$ stützt sich auf die Analyse einer Säure, welche destillirt und dadurch schwach zersetzt war. Die Säure ist keine Carbonsäure, da sie sich nur in concentrirter Kalilauge, nicht in Ammoniak und Alkalicarbonat löst. Sie giebt mit Alkohol und Salzsäure einen Aethyläther, $C_{20}H_{22}O_2$, vom Sdp. 207—209° unter 11 mm Druck. Durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor lagert sie sich in Isodiäthylcarbobenzonsäure (aus Alkohol in Prismen vom Schmp. 132—134°) um, welche offenbar identisch ist mit der Säure, die L. und S. aus Diäthylcarbobenzonsäure mit Salz- oder Schwefelsäure erhalten haben. — Kocht man Diäthylcarbobenzonsäure 3 Tage lang mit Salpetersäure (d = 1.18), neutralisirt dann die Lösung und säuert mit Salzsäure an, so kann mit Aether eine bei 120° schmelzende Substanz $C_{18}H_{16}O_3$ ausgeschüttelt werden. — Zagoumenny's Diäthylbenzoësäure, welche bei der Kalischmelze aus Diäthylcarbobenzonsäure entsteht und wesentlich bei 176.5° (15 mm Druck, 198° Badtemperatur) übergeht, wird zu Benzoësäure oxydirt, ist also eine Phenylvaleriansäure: ihr Aethylester siedet bei 144—146° (15 mm), ihr Chlorid bei 129—131° (11 mm), ihr Anilid bildet rhombische Krystalle vom Schmp. 101—102°; sie ist verschieden von der Benzyläthylessigsäure, $C_2H_5CH_2CH(C_2H_5)CO_2H$, welche bei 172—174° (13 mm) siedet, ein Chlorid vom Sdp. 145—150° (24 mm) und ein monosymmetrisches Anilid vom Schmp. 88—89° liefert.

Gabriel.

Ueber eine Benzidindisulfonsäure, von H. Limpricht (*Lieb. Ann.* 261, 310—338.) Die Disulfonsäure wurde nach der in *diesen Berichten* (XXI, 3419) angegebenen Methode bereitet; ihre Lösung in Natronlauge liefert, wenn man sie mit Natriumnitrit und dann unter Kühlung mit Schwefelsäure versetzt, allmählich rothe bis röthlichgelbe Krystalle, welche ausser der Diazoverbindung noch Benzidindisulfonsäure und Tetrazoverbindung enthalten. Beim Kochen der Diazoverbindung mit Wasser wird Oxamidodiphenyldisulfonsäure, $(NH_2)(SO_3H)C_6H_3 . C_6H_3 . (OH)SO_3H$, erhalten, deren Baryumsalz mit 7—8 H_2O krystallisirt. Kocht man die Diazosäure mit Kupferbromid- oder Bromwasserstofflösung, so entsteht Bromamidodiphenylsulfonsäure (ihr Baryumsalz ist wasserhaltig). Hydrazinamidodiphenyldisulfonsäure, $(NH_2)SO_3H . C_6H_3 . C_6H_3 .$

$(SO_3H).N_2H_3$, wird in nicht reinem Zustande durch Reduction des Diazokörpers mit Zinnchlorür in hellgelben Krystallen gewonnen, giebt ein Barytsalz mit $4H_2O$ und geht beim Kochen mit Kupfervitriollösung in Amidodiphenyldisulfonsäure über, deren Barytsalz mit $4H_2O$ krystallisirt. Die Tetrazoverbindung, $(-C_6H_3.\begin{matrix}N\\SO_3\end{matrix}\!\!\diagdown N)_2 + 2H_2O$, solide Krystalle oder lange Nadeln, wird durch saure Zinnchlorürlösung zu Dihydrazindiphenyldisulfonsäure, $C_{12}H_{14}N_4S_2O_6 + 2H_2O$ (mikroskopische Prismen), reducirt, deren Barytsalz mit (3 Mol.?) Wasser krystallisirt; sie geht durch Kochen mit Kupfervitriollösung in Diphenyldisulfonsäure, $C_{12}H_8(SO_3H)_2$ (2:2'), über. Letztere liefert ein Barytsalz mit $6^1/_2$, ein Bleisalz mit 5 Mol. Krystallwasser, ein Chlorid vom Schmp. 138° (Prismen), ein Amid als weisses Pulver, welches bei 300° sintert, und ein Anilid vom Schmp. 157°. Aus dem Chlorid wurde durch Nitriren ein Dinitrodiphenyldisulfonchlorid (Warzen vom Schmp. 202°) gewonnen. Diphenol (OH:OH = 2:2') in Prismen vom Schmp. 99° entsteht bei der Kalischmelze aus der Disulfonsäure. — Beim Kochen der Tetrazoverbindung der Benzidindisulfonsäure mit viel Wasser wird Diphenoldisulfonsäure, (OH:OH: $SO_3H:SO_3H$ = 2:2':4:4'), gewonnen, deren Barytsalz mit 2 und deren Bleisalz mit $4H_2O$ krystallisirt, und welche ein Tetranitroproduct liefert, dessen Natriumsalz $1H_2O$ enthält, während das Kaliumsalz wasserfrei ist. Gabriel.

Ueber Saponin, von O. Hesse (*Lieb. Ann.* **261**, 371—378). Die vorliegende kritische Untersuchung kommt bei der Behandlung der Fragen 1) sind die in letzter Zeit beschriebenen Saponine identisch? und 2) welche Formel besitzt, wenn dies der Fall, das Saponin? zu folgendem Ergebniss. Das von Christophsohn untersuchte Saponin verschiedener Herkunft und das Senegin sind mit einander identisch. Da nach Rochleder bei der völligen Spaltung des Saponins ausser der Verbindung $C_{14}H_{22}O_2$ (Sapogenol nach Hesse, von Rochleder Sapogenin genannt) 3 Mol. Glucose entstehen, so ergiebt sich unter der Voraussetzung, dass diese Verseifung normal verläuft, für das Saponin die Formel $C_{32}H_{52}O_7 = C_{14}H_{22}O_2 + 3C_6H_{12}O_6 - 3H_2O$. Zu dieser neuen Formel stimmen die von Stütz (*Lieb. Ann.* **218**, 251) erhaltenen Resultate im Allgemeinen besser als zu der von diesem Chemiker vorgeschlagenen Formel $C_{19}H_{30}O_{10}$: Das alte Tetraacetyl- und Tetrabutyrylsaponin sind als Heptaacidylverbindungen, das Pentacetylsaponin ist als Octacetylsaponin, und das alte 7fach acetylirte Product ist als 12fach acetylirtes aufzufassen; das angeblich 9fach acetylirte enthält 15 Acetyl-

gruppen und leitet sich vom Saponintrihydrat, $C_{52}H_{86}O_{20}$, ab. Mit der neuen Formel erklären sich sehr gut die Spaltungen des Saponins:

I. $2\,C_{32}H_{52}O_{17} + 6\,H_2O = 6\,C_6H_{12}O_6 + 2\,C_{14}H_{22}O_2$ (Sapogenol).

II. $2\,C_{32}H_{52}O_{17} + 5\,H_2O = 5\,C_6H_{12}O_6 + C_{34}H_{53}O_9$ (Sapogenin).

III. $2\,C_{32}H_{52}O_{17} + 5\,H_2O = 4\,C_6H_{12}O_6 + C_{40}H_{66}O_{15}$ (Saponetin).

IV. $2\,C_{32}H_{52}O_{17} + 4\,H_2O = 4\,C_6H_{12}O_6 + 2\,C_{20}H_{32}O_7$ (Saporetin, Senegin).

Gabriel.

Zur Darstellung von Pyroschleimsäure, von Hugo Schiff (*Lieb. Ann.* 261, 254—256). Die Umsetzung des Furfurols nach der Gleichung $2\,C_5H_4O_2 + KOH = C_5H_6O_2$ (Furalkohol) $+ C_5H_3KO_3$ pyroschleimsaures Kali) erfolgt, wie Verfasser bereits in *Lieb. Ann.* 239, 374, (siehe *diese Berichte* XX, Ref. 433), mitgetheilt hat, ohne Bräunung und Verharzung, wenn man nicht alkoholisches, sondern wässeriges Kali anwendet. Da nun Bieler und Tollens (*diese Ber.* XXIII, Ref. 575) mit dieser Methode kein Resultat erhalten haben, macht Verfasser einige quantitative Angaben. 10 ccm frisch destillirtes Furfurol werden unter Kühlung auf mittlere Temperatur mit einer Lösung von 5 g Kali (90procentig, aus Alkohol) in 10 ccm Wasser versetzt, worauf nach einer Minute eine fast farblose Krystallmasse entsteht, welche sich durch Zusatz von 5—6 ccm Wasser wieder löst. Die Lösung wird, nachdem sie mit Kohlensäure unter Kühlung abgesättigt worden, mehrmals mit Aether ausgezogen, welcher den Furalkohol (2.5 g = 90 pCt. der Theorie) aufnimmt. Die wässerige Lösung wird mit Salzsäure versetzt und 3mal mit Aether extrahirt, welcher nach dem Verdunsten hellgelbe Pyroschleimsäure (3.14 g = 97 pCt. der Theorie) hinterlässt.

Gabriel.

Darstellung der Brenzschleimsäure aus Furfurol, von J. Volhard, (*Lieb. Ann.* 261, 379—380). Während durch wässriges Kali das Furfurol bestenfalls nur zur Hälfte in Brenzschleimsäure übergehen kann (Schiff, vorstehendes Referat), erhält Verfasser 74—79.5 pCt. der rohen Säure, indem er Furfurol in viel Wasser unter Zusatz von Alkali vertheilt und mit Permanganat bei einer 20° nicht übersteigenden Temperatur allmählich oxydirt; die vom Braunstein entfallenen Filtrate werden eingeengt, mit Salzsäure übersättigt und mit Aether ausgezogen, welcher beim Verdunsten die Säure schwarzbraun krystallinisch hinterlässt. Sie wird zweckmässig durch Sublimation bei 50—60 mm Druck gereinigt.

Gabriel.

Verhalten von Holz und Cellulose gegen erhöhte Temperatur und erhöhten Druck bei Gegenwart von Natronlauge, von H. Tauss (*Dingl. polyt. Journ.* 1890, 276, 411—428). Zusammen-

stellung der Litteratur über den durch die Ueberschrift gekennzeichneten Gegenstand und experimentelle Prüfung verschiedener Holzsorten und reiner Cellulose in ihrem Verhalten gegenüber Natronlaugen verschiedener Concentration und verschiedenem Druck. WIM.

Physiologische Chemie.

Beiträge über den Zucker- und Allantoïngehalt im Harn und in der Ascitesflüssigkeit bei Lebercirrhose, von Regulus Moscatelli (*Zeitschr. f. physiol. Chem.* 13, 202 — 204). Bei Lebercirrhose tritt nicht immer Zucker im Harn auf, selbst nach reichlichem Genuss von Zucker. Die ascitische Flüssigkeit bei Lebercirrhose enthält Zucker und Allantoin. Krüger.

Ueber die Bildung von flüchtigen Fettsäuren bei der ammoniakalischen Harngährung, von E. Salkowski (*Zeitschr. f. physiol. Chem.* 13, 264 — 274). Bei der ammoniakalischen Gährung des Harns wird die Menge der flüchtigen Fettsäuren des normalen Harns, welche auf Essigsäure umgerechnet 0.15 g pro Tag in 1500 ccm Harn ausmachen, innerhalb 2 — 6 Tage auf das 6-fache, innerhalb 5 Wochen auf das 16-fache vermehrt. Die flüchtigen Fettsäuren sind wahrscheinlich Essigsäure, Propionsäure und Buttersäure. Als Quelle eines Theiles dieser Säuren sind die Kohlenhydrate des normalen Harns anzusehen; die weitere Quelle ist noch unbekannt. Phenol und Kresol sind im gefaulten Harn vermehrt gefunden. Krüger.

Untersuchungen über die Glykuronsäure, II. Mittheilung[1]), von H. Thierfelder (*Zeitschr. f. physiol. Chem.* 13, 275 — 284). Beim Schütteln von Glykuronsäure mit Benzoylchlorid in 10 procentiger Natronlauge entsteht eine zweifach benzoylirte, in Wasser unlösliche, in Alkohol lösliche Säure, welche Fehling'sche Lösung reducirt. Glykuronsaures Kali verbindet sich, wie Kohlenhydrate, mit Anilin und *m-p*-Diamidotoluol beim Erwärmen der alkoholischen, resp. wässerigen Lösungen der Bestandtheile. Die wässerigen Lösungen der Verbindungen zersetzen sich unter Braunfärbung, drehen nach links und reduciren Fehling'sche Lösung. Bei 20 — 25 stündigem Erhitzen von Glykuronsäure mit 25 procentiger Kalilauge auf 120° entstehen Oxal-

[1]) I. Mittheilung siehe *diese Berichte* XXI, Ref. 23.

säure, Brenzcatechin und Protocatechusäure. Durch Kloakenschlamm bei Gegenwart von kohlensaurem Kalk erleidet Glykuronsäureanhydrid die Methangährung: es spaltet sich vollkommen in Methan, Kohlensäure und Wasserstoffgas; als Zwischenproducte entstehen Milchsäure und Essigsäure.

Krüger.

Bemerkungen über künstlich dargestellte Eiweissnucleïne, von J. Pohl (*Zeitschr. f. physiol. Chem.* 13, 292 — 297). Verfasser stellt durch Einwirkung von Natriummetaphosphat und Salzsäure auf reines Serumalbumin und Hemialbumosen, welche aus Witteschem Pepton durch fractionirte Fällung mit gesättigter Ammonsulfatlösung erhalten sind, die künstlichen Nucleïne dieser Eiweisskörper dar. Dieselben stimmen in ihren wesentlichen Eigenschaften mit den nativen Nucleïnen überein. Das Albuminnucleïn zeigt constanten Phosphorgehalt 5.53 pCt., die beiden Albuminnucleïne verschiedenen Gehalt an Phosphor. Die von Liebermann angeregte Frage, ob die nativen Nucleïne Gemenge von echten (künstlichen) Nucleïnen mit schwerlöslichen Metaphosphaten der Harnsäuregruppe sind, lässt Verfasser unentschieden.

Krüger.

Ueber Farbstoffe in den Muskeln, von Ludwig Levy (*Zeitschr. f. physiol. Chem.* 18, 309 — 325). Verfasser widerlegt durch Untersuchungen von Myohämatinlösungen, welche aus blutfreien Muskeln von Tauben und Hunden hergestellt sind, die von Mac Munn ausgesprochene Ansicht, dass das Myohämatin als besonderer Farbstoff der Muskeln aufzufassen ist. Nach seinen Reactionen und der Beschaffenheit seines Spectrums gehört es in die Klasse der Hämochromogene. Es entsteht bei durch Aether oder Kochsalz verlangsamter Fäulniss aus Hämoglobin, indem dieses gespalten und das entstandene Hämatin zu Hämochromogen reducirt wird.

Krüger.

Ueber den Sauerstoffgehalt des Blutes der Thiere auf den südamerikanischen Hochebenen, von Viault (*Compt. rend.* 112, 295 — 298). Verfasser schliesst aus den vorliegenden und früheren Beobachtungen, dass der Sauerstoffgehalt des Blutes von Menschen und Thieren sich gleich bleibt, ob sie in der dünnen Luft des Gebirges oder in den Niederungen leben. Die Erklärung dieser Thatsache braucht man nicht lediglich darin zu suchen, dass das Blut der auf den Höhen lebenden Thiere eine grössere Respirationsfähigkeit in Folge des (nachweislich etwas) höheren Hämoglobingehaltes besitzt: Die Thatsache erklärt sich vielmehr aus der nachweislich feineren Körnung und somit aus der grösseren Oberfläche des Hämoglobins in solchem Blute. (Vergl. auch das folgende Referat.)

Gabriel.

Ueber die Zunahme des Hämoglobins im Blute als Folge der Lebensbedingungen, von A. Müntz (*Compt. rend.* 112, 298 bis 301). Die Respirationsfähigkeit (Hämoglobingehalt und Absorptionsvermögen für Sauerstoff) des Blutes wächst, wenn man Thiere reichlicher nährt (mästet), oder wenn man sie in einer dünneren Atmosphäre (in höher gelegenen Orten) leben lässt: in beiden Fällen verändert sich das Blut, um die für die Lebensthätigkeit nothwendige Sauerstoffmenge liefern zu können. (Vergl. das vorangehende Referat.) Gabriel.

Geruchsmesser, beruhend auf der Diffusion durch biegsame Membrane, von Charles Henry (*Compt. rend.* 112, 344 — 347). Siehe Zeichnung und Beschreibung im Original. Gabriel.

Wirkung gewisser Medicamente, besonders des Baldrianextractes auf die Zerstörung der Glycose im Blute, von L. Butte *Compt. rend.* 112, 347 — 350). Durch Baldrianextract wird der Zerfall der Glycose im Blute verlangsamt. Gabriel.

Analytische Chemie.

Verwerthung der Reactionen auf trocknem Wege für qualitative Analyse, von W. Tate (*Chem. News* 63, 86). Systematische Zusammenstellung der Reactionen auf trocknem Wege, welche für die Unterscheidung der zu den verschiedenen analytischen Gruppen gehörigen Elemente geeignet sind. Will.

Ueber die analytische Bestimmung der wesentlichen Bestandtheile des metallischen Wolframs, Ferrowolframs und Wolframstahles, sowie des Ferrochroms und Chromstahles unter theilweiser Zugrundelegung neuer Aufschlussverfahren, von Alf. Ziegler (*Dingl. polyt. Journ.* 1889, 274, 513). Neben einer Uebersicht über Vorkommen und Sauerstoffverbindungen des Wolframs, werden vom Verfasser erprobte analytische Methoden für Wolframstahl u. s. w. eingehend beschrieben. Will.

Beiträge zur Kenntniss der leichtest flüchtigen Antheile des Steinkohlentheeröls, von J. Biehringer (*Dingl. polyt. Journ.* 1890, 276, 78 und 184). Die Arbeit handelt von der Isolirung resp. Bestimmung oder Erkennung der flüchtigen Antheile des Steinkohlen-

theers (Schwefelkohlenstoff, Nitrile und Isonitrile, Aldehyde und Ketone, Aethylalkohol, Mercaptan, Pyrrol-, Thiophen-, Furfuran-, und Benzolreihe und ungesättigte Verbindungen. Will.

Die Veränderlichkeit einiger Futtermittelfette, von O. Reitmair (*Landwirthschaftl. Versuchsst.* 38, 373). Der Verfasser fasst die hauptsächlichsten Ergebnisse seiner Untersuchung in folgendem Satze zusammen: 1. Das Arachisfett ist sehr veränderlich. In frischestem Zustand ist dasselbe farblos, klar, dünnflüssig und zeigt keine Ausscheidungen; Geschmack und Geruch sind schwach und angenehm. Es enthält keine freien Fettsäuren, die Verseifungszahl ergiebt das Minimum, die Jodzahl das Maximum der berechneten Werthe. Abgepresstes Erdnussöl verändert sich langsam und unbedeutend. Nur bei reichlichem Zutritt von Licht wird dasselbe nach längerer Zeit dickflüssig und ranzig und zeigt dann eine niedrige Jod- und höhere Verseifungszahl bei unbedeutender Erhöhung der Säurezahl. Das in den Erdnüssen enthaltene Fett verändert sich mit dem Altern der Früchte wenig, wenn die äusseren Schaalen unverletzt blieben. Die Erhöhung der Verseifungszahl und Erniedrigung der Jodzahl ist nur bei alten Kernen erheblich. Am bedeutendsten ist die Veränderlichkeit des Erdnusskuchenfetts. Besonders die »Säurezahl« des Erdnusskuchenfettes steigt rasch nach dem Abpressen. Die Jodzahl kann bis auf ein Drittel ihres ursprünglichen Werthes sinken. Handelt es sich um die Beurtheilung der Frische eines Erdnusskuchens aus der Beschaffenheit des Fettes, so giebt das Aussehen des extrahirten Fettes den ersten Anhaltspunkt. Ist dasselbe bei gewöhnlicher Temperatur fest, so enthält es grosse Mengen freier Fettsäuren. Je geringer der Gehalt an diesen, um so weicher erscheint das Fett. Das beste Kennzeichen für die Frische des Kuchens und der zur Pressung verwendeten Samen ist die hohe Jodzahl des Fettes. Will.

Gehalt der entfetteten Watte an Fettsäuren, von A. Link (*Pharmac. Centralh.* 1891, 32, 101). Der Verfasser zeigt, dass die im Handel befindliche sogenannte entfettete Watte stets ziemlich erhebliche Mengen sauren Fettes enthält, welches nachträglich zugesetzt wird, um den knirschenden Griff und die blendende Weisse zu erhalten und empfiehlt, die Prüfungsmethode des Arzneibuches dahin abzuändern, dass ein solcher Zusatz, der nur schädliche Wirkung haben kann, ausgeschlossen wird. Geringe Mengen von harzigen Substanzen behält die Baumwolle auch beim Entfetten mit 5procentiger kalter Natronlauge (etwa 0.1 pCt.), s. a. (*diese Berichte* XXIV, Ref. 97). Will.

Bericht über Patente

von

Ulrich Sachse.

Berlin, den 21. März 1891.

Organische Verbindungen, verschiedene. E. Jacobsen in Berlin. Verfahren zur Darstellung neutraler Thiole. (D. P. 54501 vom 18. April 1889, Kl. 12.) Ein Braunkohlentheeröl, welches ca. 40 pCt. ungesättigte Kohlenwasserstoffe enthält, wird, wie im Patent 38416[1]) angegeben, durch Kochen mit Schwefel geschwefelt. Von der erhaltenen Masse behandelt man einen Gewichtstheil mit einem gleichen Gewichtstheil Schwefelsäure von 1.844 spec. Gew.[2]) und giesst nach beendigter Reaction in Wasser. Die sich hierbei ausscheidende harzartige Masse wird durch Auskneten mit Wasser von der anhängenden Säure und dem unveränderten Mineralfett möglichst befreit. Dann löst man die Masse in Wasser, neutralisirt die noch vorhandene Mineralsäure mit Ammoniak oder dergleichen, entfernt das Mineralfett durch geeignete Extractionsmittel (z. B. Schütteln mit Ligroïn), salzt das Thiol mit Kochsalz, Glaubersalz oder dergleichen aus und bringt die ausgesalzene, in wenig Wasser gelöste Masse auf den Dialysator. Das so gereinigte Thiol kann durch Eintrocknen bei mässiger Temperatur (ca. 70°) und im Vacuum zu einer wasserlöslichen, schwarzbraunen, amorphen Masse gebracht werden.

R. Hirsch in Berlin. Verfahren zur Trennung von Benzidin, Methylbenzidin und Tolidin. (D. P. 54112 vom 24. Juli 1889, Kl. 22.) Wird ein Gemenge von Nitrobenzol und Orthonitrotoluol in molecularen Verhältnissen bei Gegenwart von Alkohol und Natronlauge der Reduction mit Zinkstaub unterworfen, so ist das Endproduct der Reaction ein Gemenge von Hydrazobenzol, Hydrazotoluol und Methylhydrazobenzol. Als Zwischenproducte treten — neben den symmetrischen Verbindungen — Methylazoxybenzol und Methylazo-

---

[1]) Diese Berichte XX, 3, 181.

[2]) Um eine Schwefelsäure vom spec. Gew. 1.844 zu erhalten, welche zur Bildung von wasserlöslichem Thiol unumgänglich nothwendig ist, wird eine Handelssäure von 66° B. und eine anhydridhaltige, im Handel als 78° B. stark bezeichnete Säure in dem Verhältniss gemischt, dass eine Säure von 81.90 pCt. SO_3-Gehalt und dem spec. Gew. 1.844 bei 15° C. entsteht.

benzol auf. Eine scharfe Trennung dieser homologen Hydrazoverbindungen gelingt nicht; es ist daher zweckmässiger, nach dem Abdestilliren des Alkohols durch Behandeln mit Salzsäure umzulagern, Benzidin und dessen Homologe als Sulfate zu fällen und die drei Basen in folgender Weise zu trennen: 15 kg des durch das oben beschriebene Verfahren erhaltenen Basengemisches werden in 1000 L Wasser aufgekocht und von ungelöster Base siedend heiss filtrirt. Der Rückstand, nochmals mit 400 L Wasser ausgekocht, ist reines Tolidin (ca. 2.5 kg). Die vereinigten Lösungen der ersten und zweiten Kochung werden auf 25° abgekühlt, und es wird von der dadurch erhaltenen Ausscheidung, welche mit A bezeichnet wird, abfiltrirt. Das Filtrat wird mit ca. 1.5 kg Schwefelsäure gefällt; der Niederschlag B besteht zu etwa 85 pCt. aus dem Sulfat von Methylbenzidin und zu ca. 15 pCt. aus Benzidinsulfat. Er wird von der Lösung abfiltrirt, letztere mit Natronlauge vorsichtig neutralisirt und wieder zu einer zweiten und dritten Auskochung der Ausscheidung A in gleicher Weise wie oben benutzt. Bei einer vierten Auskochung giebt die erkaltete und filtrirte Lösung nicht mehr auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure sofort einen reichlichen pulverigen, sondern erst nach einigen Secunden einen geringen schimmernden Niederschlag als Zeichen, dass der Rückstand (ca. 2.5 kg) reines Benzidin ist. Die vereinigten Niederschläge B werden mit 3.5 kg Aetznatron und 400 kg Wasser dreimal ausgekocht. Benzidin bleibt wesentlich ungelöst, und aus den drei Krystallisationen werden ca. 8.5 kg Methylbenzidin rein erhalten.

Farbstoffe. Société anonyme des matières colorantes et produits chimiques de St. Denis in Paris. Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen aus Nitrosodialkylanilin und Dinitro-*m*-dimethylamidodiphenylamin. (D. P. 54157 vom 18. December 1889, Kl. 22.) Die Darstellung dieser Farbstoffe geschieht durch Condensation von Nitrosodimethyl- oder Nitrosodiäthylanilin mit Dinitro-*m*-dimethylamidodiphenylamin, welches letztere durch Einwirkung von *m*-Amidodimethylanilin auf Dinitrochlorbenzol [$ClNO_2NO_2$ (1 : 2 : 4)] erhalten wird, indem man Dinitrochlorbenzol mit *m*-Amidodimethylanilin in alkoholischer Lösung einige Zeit hindurch im Wasserbad erhitzt. Die Reactionsmasse sondert, nachdem sie getrocknet und abermals mit Benzol oder Alkohol auf heissem Wege behandelt ist, beim Abkühlen sehr schöne orangenfarbene Blättchen ab, deren Schmelzpunkt 136.5° ist. Das so erhaltene Dinitro-*m*-dimethylamidodiphenylamin wird mit salzsaurem Nitrosodimethylanilin in essigsaurer oder alkoholischer Lösung erhitzt; die Masse nimmt bald eine blaue, schwach violette Färbung an, der Farbstoff wird durch Zusatz von Kochsalz gefällt. Der Farbstoff wird wieder aufgelöst und von Neuem gefällt und bildet alsdann eine braunrothe,

glänzende Masse von bedeutender Färbkraft. Wird das salzsaure Nitrosodimethylanilin durch salzsaures Nitrosodiäthylanilin ersetzt, so erhält man einen Farbstoff, welcher dem vorigen beinahe gleicht. Die wässerigen Lösungen dieser Farbstoffe zeigen eine starke rothe Fluorescenz, welche nach dem Färben auf Seide und Baumwolle bestehen bleibt, auf letzterer bei künstlichem Licht gesehen. Die Farbstoffe färben Wolle blauviolett, mit Tannin gebeizte Baumwolle blauviolett fluorescirend bei künstlichem Licht, und Seide violett.

Société anonyme des matières colorantes et produits chimiques de St. Denis in Paris. Verfahren zur Darstellung von grünblauen Farbstoffen aus Tetramethyldiamidobenzhydrol und *p*-Toluidin. (D. P. 54113 vom 16. August 1889, Kl. 22.) Das Verfahren besteht darin, dass man Tetramethyldiamidobenzhydrol entweder in salzsaurer oder in schwefelsaurer Lösung mit Paratoluidin condensirt. Die hierbei entstehenden beiden Leukobasen (von verschiedener Constitution), welche sich insofern unterscheiden, als sie nach der Oxydation verschiedene Farbstoffe geben, können, wie alle Leukobasen, direct oxydirt werden.

Vortheilhafter ist es, dieselben zunächst zu benzyliren und zu sulfuriren und dann durch Oxydiren in Farbstoffe umzuwandeln, welche Wolle im sauren Bade färben. Zu dem Ende werden die Leukobasen mit Benzylchlorür, Natriumcarbonat und Wasser am Rückflusskühler erwärmt. Das überschüssige Benzylchlorür wird mittelst Wasserdampfes ausgetrieben und die dibenzylirte Base im Zustande von Sulfat getrocknet. Die dibenzylirte Base ist unlöslich in Wasser und löslich in Alkohol. Die beiden Leukobasen geben dieselbe dibenzylirte Verbindung. — Alsdann erhitzt man das Sulfat dieser benzylirten Leukobase in rauchender Schwefelsäure, bis eine Probe in heissem Wasser leicht löslich ist. Man lässt hierauf in Wasser einlaufen, neutralisirt die überschüssige Säure, verwandelt in das Natriumsalz und oxydirt in der Kälte mit Bleisuperoxyd und Salzsäure von 20° Bé. Die erhaltene Farbstofflösung wird entweder concentrirt und in dieser Form in den Handel gebracht, oder aus derselben wird mittelst Natriumbisulfats der Farbstoff in Gestalt einer zum Trocknen geeigneten Paste gefällt.

Die auf diese Art erhaltenen Farbstoffe sind grünlichblau, sehr löslich in Wasser und färben die Wolle im sauren Bade.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung rother basischer Diphenylmethanfarbstoffe. (D. P. 54190 vom 11. April 1889, Kl. 22.) Entsprechend der von Döbner[1]) angegebenen Reaction, wonach sich

[1]) Diese Berichte XII, 812.

bei Einwirkung von 1 Molekül Methylenjodid auf 2 Moleküle Dimethylanilin Tetramethyldiamidodiphenylmethan bildet, erhält man durch die Einwirkung von 1 Molekül Methylenchlorid, -bromid oder -jodid auf 2 Moleküle *m*-Oxydimethylanilin bezw. *m*-Oxydiäthylanilin bei Temperaturen von 130 bis 180° zunächst die salzsauren Salze der entsprechenden dihydroxylirten Tetramethyl- bezw. Tetraäthyldiamidodiphenylmethane, welche aber beim langsamen Eintragen in die vier- bis fünffache Menge concentrirter Schwefelsäure und circa ½ stündigem Erhitzen auf 150 bis 160°, wobei sich schweflige Säure entwickelt, in schöne rothe, stark fluorescirende Farbstoffe übergehen, die ähnliche Eigenschaften wie die Rhodamine besitzen. Zur Abscheidung des Farbstoffes wird in viel kaltes Wasser gegossen und die überschüssige Schwefelsäure durch Kalkmilch nahezu neutralisirt. Nachdem gut aufgekocht ist, wird absitzen gelassen, decantirt, filtrirt und aus der filtrirten Lösung die Farbbase durch wenig überschüssige Natronlauge gefällt. Die Flüssigkeit wird von der harzartig ausgeschiedenen Base abgegossen, letztere dann in verdünnter Salzsäure gelöst und der Farbstoff mittelst Chlorzinks und Kochsalzes als Chorzinkdoppelsalz gefällt.

Das zuerst harzige Präcipitat wird nach Verlauf von 24 Stunden krystallinisch fest und wird zweckmässig bei 30 bis 40° getrocknet. Der so dargestellte Farbstoff stellt ein grün bronzeglänzendes, in kaltem Wasser leicht lösliches Pulver dar und färbt thierische Faser und tannirte Pflanzenfaser ähnlich wie Rhodamin.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung schwarzer Farbstoffe aus Amidoflavopurpurin und Amidoanthrapurpurin. (D. P. 54624 vom 11. April 1890, Kl. 22.) Aus dem Flavopurpurin kann durch Nitrirung und geeignete Behandlung des β-Nitroflavopurpurins mit Reductionsmitteln ein Amidoflavopurpurin, $C_{14}H_7O_5 . NH_2$, erhalten werden, aus welchem durch Behandlung mit Glycerin, Schwefelsäure und einem Oxydationsmittel die entsprechende Chinolinverbindung gewonnen wird. Zur Darstellung von Amidoflavopurpurin oder Amidoanthrapurpurin erwärmt man ein in Wasser unlösliches Salz der Nitropurpurine, z. B. das Kalk- oder Barytsalz, mit einem alkalischen Reductionsmittel, wie Schwefelnatrium, Traubenzucker, Zinnchlorürlösungen, bis die rothe Farbe des Kalksalzes in die schwarze der Amidoverbindung übergegangen ist, filtrirt ab, wäscht aus und fällt mit Salzsäure die freie Amidoverbindung aus. Zur Darstellung der Chinolinverbindung wird 1 Theil gepulvertes Amidoflavopurpurin in 7 Theilen Schwefelsäure (66°) gelöst und mit 0.5 Theilen Glycerin und mit 0.5 Theilen Nitrobenzol versetzt. Anstatt Nitro-

benzol können andere aromatische Nitroverbindungen, wie Nitrotoluol, Nitroxylol u. s. w. verwendet werden. Man erwärmt langsam auf 110° und behält diese Temperatur während 8 Stunden bei. Die Schmelze wird in kaltes Wasser gedrückt und das abgeschiedene schwefelsaure Salz durch Filtration und Waschen mit Wasser in die freie Base zerlegt. Um aus diesem Rohproduct das Chinolin rein zu erhalten, benutzt man dessen Eigenschaft, mit Bisulfit eine in Wasser leicht lösliche Verbindung zu bilden. Aus der durch Filtration von den Unreinigkeiten befreiten Bisulfitlösung fällt das Chinolin durch Uebersättigen mit Salz- oder Schwefelsäure aus. Es wird abfiltrirt, ausgewaschen und kann entweder für sich als Farbstoff oder durch Zugabe von Bisulfit als Lösung zum Färben von Wolle und Drucken von Baumwolle Verwendung finden.

Der neue Farbstoff unterscheidet sich vom Alazarinblau durch seine grauen bis schwarzen Färbungen. Er löst sich viel leichter in Bisulfit als das Alizarinblau, und aus den nicht zu concentrirten Lösungen mit Bisulfit kann er auf Zugabe von Natronlauge nicht wie das Alizarinblau als schwer lösliches Natronsalz abgeschieden werden, weil der Farbstoff sich leicht in Natronlauge mit violettrother Farbe lösst. Die Patentschrift giebt noch eine Reihe Unterschiede und besondere Eigenschaften an.

Das Anthrapurpurinchinolin ist dem beschriebenen Flavopurpurinchinolin in seinen chemischen und physikalischen Eigenschaften sehr ähnlich; nur liefert es beim Färben auf Wolle oder im Druck auf Baumwolle bläuliche Nüancen.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. **Verfahren zur Darstellung fuchsinrother Azofarbstoffe aus der Dioxynaphtalinmonosulfosäure S.** (D. P. 54116 vom 25. October 1889, Kl. 22.) Durch Einwirkung von Diazobenzol und dessen Homologen, sowie deren Sulfosäuren auf Naphtolsulfosäuren erhält man bekanntlich orangefarbene bis gelbrothe Azofarbstoffe. Durch Einwirkung der genannten Azoverbindungen auf diejenige Dioxynaphtalinsulfosäure, welche durch Verschmelzen der α-Naphtoldisulfosäuren S des Patentes 40571 [1]) gewonnen wird, werden nun prachtvolle fuchsinrothe Farbstoffe von grosser Klarheit erhalten, welche als Ersatz für Säurefuchsin sehr gut geeignet sind und sich durch grosse Lichtechtheit auszeichnen. Diese hier verwendete Dioxynaphtalinmonosulfosäure S ist neu und unterscheidet sich scharf von denjenigen Dioxynaphtalinsulfosäuren, welche bis jetzt bekannt sind und durch Verschmelzen von Naphtalintrisulfosäure und Naphtoldisulfosäuren erhalten worden sind. Sie unterscheidet sich aber auch

[1]) Diese Berichte XX, 3, 607.

sehr charakteristisch von denjenigen Dioxynaphtalinsulfosäuren, welche durch Weitersulfiren der Dioxynaphtaline erhalten werden, speciell von der in dem Patent 41934 [1]) beschriebenen, sich von einem α-Dioxynaphtalin ableitenden α-Dioxynaphtalinmonosulfosäure durch ihre Beständigkeit, aber auch durch die sich von ihr ableitenden Farbstoffe, welche sehr lichtecht sind, während sämmtliche Dioxynaphtalinsulfosäuren, die durch Weitersulfiren von Dioxynaphtalinen erhalten werden, sehr lichtunechte, werthlose Farbstoffe liefern. — Das Verfahren zur Herstellung dieser neuen Farbstoffe ist folgendes: Man lässt die Diazoverbindungen der Amine in eine durch Soda alkalisch gehaltene Lösung der Dioxynaphtalinsulfosäure einfliessen, oder besser, man bringt die Componenten in essigsaurer Lösung zusammen und macht dann mit Soda alkalisch. Von technischem Werth haben sich bisher die Farbstoffe aus Anilin, Toluidin, Xylidin, Cumidin, Anisidin, Cresidin, Anilin- bezw. Toluidinsulfosäuren erwiesen. Alle diese Farbstoffe zeigen in ihrer Nuance nur geringe Unterschiede; sie färben sämmtlich mehr oder weniger gelblich oder bläulich fuchsinroth. Dem Säurefuchsin am nächsten stehen die aus Diazotoluol und Diazoanisol darstellbaren Farbstoffe.

Al. Fr. Poirrier und D. A. Rosenstiehl in Paris. Verfahren zur Darstellung gelber Disazofarbstoffe aus Azoxyanilin bezw. -toluidin. (D. P. 54529 vom 13. März 1890. Dritter Zusatz zum Patente 44045 vom 27. Juli 1887, Kl. 22.) Im Haupt-Patent 44045 [2]) und dessen erstem Zusatz 44554 [3]) ist ein Verfahren zur Darstellung von *m*-Azoxyanilin, *m*-Azoxytoluidinen und *m*-Azoxyxylidin, sowie die Darstellung von mehreren von diesen Körpern sich ableitenden Azofarbstoffen beschrieben. Den Gegenstand des vorliegenden Zusatz-Patentes bildet die Darstellung von Farbstoffen durch Verbindung der Salicylsäure bezw. von deren Homologen, der *m*- oder *o*- oder rohen Kresotinsäure mit den oben genannten Azoxyaminen. Es entstehen dadurch gelbe Farbstoffe, die sich durch die Eigenschaft auszeichnen, mit Chromoxyd gebeizte Wolle licht- und walkecht anzufärben.

Badische Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen a./Rh. Verfahren zur Darstellung von rothen substantiven Farbstoffen aus Ortho-meta-tolidin und Mono-meta-methylbenzidin. (D. P. 54599 vom 22. März 1889, Kl. 22.) Vorliegende Erfindung beruht auf der Beobachtung, dass die Benzidin-Homologen, bei welchen nur eine einmalige Substitution von Methyl in der

[1]) Diese Berichte XXI, 3, 113.
[2]) Diese Berichte XXI, 3, 766.
[3]) Diese Berichte XXI, 3, 317.

m-Stellung vorliegt, mit Naphtionsäure werthvolle, rothe, substantive Farbstoffe geben, was mit dem ungenügenden Färbevermögen der entsprechenden orangegelben Combination des zweifach *m*-substituirten Benzidins im unerwarteten Widerspruche stehe. Ein derartiges Homologen des Benzidins ist das *o*-*m*-Tolidin von G. Schultz[1]) und das bisher unbekannte Mono-*m*-methylbenzidin.

I. Farbstoff aus *o*-*m*-Tolidin. 10 kg *o*-*m*-Tolidinsulfat werden mit 18.5 kg Salzsäure (25 pCt. HCl), 300 kg Wasser und 100 kg Eis angerührt bezw. gelöst und mit einer Lösung von 4.5 kg Natriumnitrit (96 pCt. $NaNO_2$) in 9 kg Wasser diazotirt, zu welchem Zweck man nach dem Einlaufen der Nitritlösung noch 2 Stunden lang bei Nullgrad rührt. Die Disazoverbindung wird hierauf in eine auf Nullgrad abgekühlte Lösung von 22.6 kg krystallisirtem naphtionsauren Natron und 20 kg krystallisirtem Natriumacetat in 450 kg Wasser eingetragen. Nach 1 Stunde fügt man 9 kg calcinirte Soda hinzu. Nach 3 — 4 tägigem Rühren ist die Farbstoffbildung vollendet. Der mit Kochsalz gefällte und getrocknete Farbstoff bildet ein rothbraunes, in Wasser leicht lösliches Pulver, das Baumwolle in alkalischem Bade ohne Hülfe von Beize mit lebhaft gelbrother Nüance färbt.

II. Farbstoff aus Mono-*m*-methylbenzidin. Zur Darstellung des Mono-*m*-methylbenzidins wird eine abgekühlte Mischung von 10 kg Anilin und 42.5 kg Salzsäure (25 pCt.) mit 20 kg Eis versetzt und unter Kühlung mit einer Lösung von 7.8 kg Natriumnitrit (96 pCt. $NaNO_2$) in 20 kg Wasser diazotirt. Das Diazobenzolchlorid wird in 60 kg *o*-Toluidin eingetragen und 12 Stunden bezw. so lange gerührt, bis eine Probe, mit Salzsäureüberschuss erhitzt, keine Stickstoffentwickelung mehr zeigt. Hierauf wird der Ueberschuss von *o*-Toluidin mit Dampf abgetrieben. Das so entstandene Amidoazobenzoltoluol enthält wechselnde Mengen von *o*-Amidoazotoluol; für die weitere technische Verwendung ist die Abtrennung desselben nicht nöthig. 10 kg des wie vorstehend erhaltenen Amidoazobenzoltoluols werden dann in 100 kg Sprit (95 pCt.) gelöst, die Lösung wird mit 12.5 kg Schwefelsäure (66° B.) unter Kühlen und beständigem Rühren versetzt. Zu dem auf Nullgrad abgekühlten Brei giebt man eine Lösung von 3.4 kg Natriumnitrit (96 pCt. $NaNO_2$) in 4.5 kg Wasser. Nach Zusatz derselben rührt man noch einige Stunden unter Kühlen und erhitzt schliesslich unter beständigem Rühren im Wasserbad am Rückflusskühler bis zur Beendigung der Stickstoffentwicklung, worauf der Alkohol abdestillirt wird. 10 kg des so erhaltenen und gereinigten Azobenzoltoluols werden dann in 20 kg Sprit (95 pCt.) unter Erwärmen gelöst; die warme Lösung wird in eine Lösung von 26 kg Zinnchlorür ($SnCl_2 + 2\,aqu$) in 60 kg Salzsäure (25 pCt. HCl) allmählich eingetragen.

[1]) Diese Berichte XVII, 3, 471.

Man erhitzt auf dem Wasserbade, bis die Mischung durch Ausscheidung von Krystallen des entstandenen *m*-Methylbenzidinchlorhydrats eine weisse Färbung angenommen. Die zinnfrei gemachte Lösung versetzt man mit einer Lösung von 20 kg Glaubersalz in 40 kg Wasser, wodurch das Sulfat des *m*-Methylbenzidins als weisser krystallinischer Niederschlag ausfällt. Zur Darstellung des rothen Naphtionsäure-Farbstoffes verfährt man wie unter I. beschrieben, mit der Modification, dass auf 10 kg Mono-*m*-methylbenzidinsulfat 20 kg Salzsäure (25 pCt. HCl) und 5 kg Nitrit für die Darstellung der Disazoverbindung und 24 kg krystallisirtes naphtionsaures Natron und 21 kg krystallisirtes essigsaures Natron für die Darstellung des Farbstoffes verwendet werden. Der Farbstoff stellt ein braunrothes, in Wasser leicht lösliches Pulver dar. Derselbe färbt ungebeizte Baumwolle in alkalischem Bad ohne Hülfe von Beize lebhaft roth, von mehr bläulicher Nüance als der unter I. beschriebene. Das Patent ist abhängig von dem ursprünglichen Congopatente 28753 [1]).

H. D. Kendall in Lowell (V. St. A.). Verfahren zur Darstellung eines braunen Farbstoffes aus Dinitrosoresorcin. (D. P. 54615 vom 6. Juni 1889, Kl. 22.) 3 Gewichtstheile Dinitrosoresorcin in Teigform mit einem Wassergehalt von etwa 25pCt. werden in ein mit einem Rührwerk versehenes, irdenes Gefäss gebracht und nach und nach 1 Gewichtstheil einer Lösung von hydroschwefligsaurem Natrium ($NaHSO_2$) zugesetzt, die in bekannter Weise durch Reduction von Natriumbisulfit durch metallisches Zink erhalten wird. (75 l Natriumbisulfitlösung von 25° B., 10 kg Zink; Dauer 2½ bis 3 Stunden.) Diese Mischung wird beständig gerührt, wobei die Temperatur allmälig auf 57° C. steigt, welchen Temperaturgrad sie beibehält, bis die Reaction nach etwa einer Stunde beendet ist. Die resultirende, den neuen Farbstoff enthaltende Flüssigkeit hat eine röthlich braune Farbe. Der Farbstoff ist sowohl in Wasser, als auch in Alkohol, schwach sauren oder alkalischen Lösungsmitteln löslich; in Benzin hingegen ist er fast unlöslich. Baumwolle kann mit dem »Essaeine« genannten Farbstoff mittelst der üblichen Beizen gefärbt werden; am besten eignen sich dazu aber Chrombeizen, da hierdurch Färbungen erzielt werden, die ausserordentlich rein und glänzend und echt gegen alle Einwirkungen von Seife, Licht, Luft, Säuren und Alkalien sind. Wolle und Seide können ebenfalls unter Anwendung der bekannten Verfahren damit gefärbt werden.

Brenn- und Leuchtstoffe. A. Kitson in Philadelphia, Pennsylvanien V. St. A. Verfahren und Apparat zur Erzeugung von Leucht- bezw. Heizgas. (D. P. 53823 vom 17. Januar 1890,

[1]) Diese Berichte XVII, 3, 453.

Kl. 26.) Das Verfahren besteht darin, dass in eine glühende Kohlenmasse von unten Dampf und Luft, sei es im Gemisch oder einzeln, und gleichzeitig von oben Dampf und flüssiger Kohlenwasserstoff eingeblasen wird, während die entstehenden Gase zur Mischung an einem mittleren Punkt in eine gemeinsame Ableitung abgesaugt werden. Der hierzu dienende Apparat ist ein sich nach unten erweiternder Schachtofen, welcher mit den erforderlichen Hülfsapparaten zur Erzeugung überhitzten Dampfs, zum Einblasen des flüssigen Kohlenwasserstoffes, mit Zu- und Ableitungsröhren etc. ausgestattet ist.

Sprengstoffe. W. Schückher in Wien. Gekörntes rauchloses Schiesspulver, aus Nitrobenzol und Nitrostärke bestehend. (D. P. 54434 vom 25. März 1890, Kl. 78.) Zur Erzeugung solchen rauchlosen Schiesspulvers, werden 5 bis 10 pCt. Nitrobenzol mit 95 bis 90 pCt. Nitrostärke innig durch Abarbeiten mit den Händen vermengt, worauf die so gemengte Masse zunächst in Kugelmühlen, wie sie bei der Fabrikation des schwarzen Schiesspulvers üblich sind, durch 6 bis 12 Stunden gemahlen wird. Das auf diese Weise erhaltene, ziemlich trockene Pulver wird bei einem Drucke von etwa 1000 kg per Quadratcentimeter in Kuchen gepresst, welche man dann mittelst der gleichfalls bei der Pulverfabrikation in Verwendung stehenden Körnmaschine körnt. Die Körner rundet man, indem man sie 10 bis 16 Stunden in grossen rotirenden Trommeln belässt, und schliesslich werden sie in ähnlichen Trommeln polirt und mit Graphit überzogen.

St. H. Emmens in Emmens (County of Westmoreland, V. St. A.). Verfahren zur Herstellung eines Nitrocellulose und Ammoniumpikrat enthaltenden Sprengstoffes. (D. P. 54528 vom 11. März 1890, Kl. 78.) Die Erfindung bezweckt die Herstellung schiessbaumwollartiger Sprengstoffe von grösserer Dauerhaftigkeit und zugleich grösserer Sprengkraft als bisher. Die Herstellung geschieht in der Weise, dass nitrirtes Papier oder solche Papiermasse mit einer Lösung von kohlensaurem Ammoniak, darauf mit einer solchen von Pikrinsäure getränkt und sodann der Einwirkung von Ammoniakgas bis zur Sättigung der Pikrinsäure ausgesetzt wird.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin S, Stallschreiberstr. 45/46.

Referate

(zu No. 7; ausgegeben am 27. April 1891.)

Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

Untersuchungen über das Beryllium, von Gerhard Krüss und Hermann Moraht: II. Mittheilung (*Lieb. Ann.* 262, 38—61). Siehe die Mittheilung der Verfasser in *diesen Berichten* XXIII, 727 und 2552, sowie XXIV, Ref. 8. Gabriel.

Ueber Arsenate und Phosphate des Quecksilbers, von Conrad Haack (*Lieb. Ann.* 262, 181—195). Während die Ansichten über die Phosphate des Quecksilbers sich so ziemlich geklärt haben, erscheinen die Angaben über die Arsenate mangelhaft und widerspruchsvoll und lassen die Analogie mit den Beobachtungen bei den Phosphaten vermissen. Verfasser hat daher vorliegende Untersuchung ausgeführt und zwar im Wesentlichen die Fällungen untersucht, welche Dinatriumphosphat bezw. -arsenatlösung mit Quecksilbersalzlösungen giebt, wenn einmal das Natriumsalz und einmal das Quecksilbersalz vorwaltet. I. Aus Mercurinitrat und Dinatriumarsenat entsteht stets $Hg_3AsO_4)_2$, ein schweres, citronengelbes Pulver, aber nur dann frei von Quecksilber- und Natriumnitrat, wenn reichlich überschüssige Salpetersäure vorhanden ist. II. Mercurinitrat und Dinatriumphosphat gaben ebenfalls und in stark saurer Lösung reines $Hg_3(PO_4)_2$ als weisses, krystallinisches Pulver. III. Mercurichlorid und Dinatriumarsenat gaben, je nachdem jenes oder dieses im Ueberschusse vorhanden ist, $3\,Hg_3(AsO_4)_2 + 5\,HgCl_2 . 8\,H_2O + 62aq$ resp. $3\,Hg_3(AsO_4)_2 + 5\,HgCl_2 . 9\,H_2O + 3\,aq$, in Form gelber Niederschläge. IV. Mercurichlorid und Dinatriumphosphat geben mehr oder minder schnell eine gelbe Fällung, welche allmählich verschwindet und einem rothbraunen Niederschlag von $HgCl_2 + 2\,HgO$ Platz macht. V. Dinatriumarsenat bezw. -phosphatlösung und basisches Mercurisulfat geben beim Kochen ein Gemisch von

Quecksilberoxyd mit Mercuriarsenat bezw. -phosphat. VI. Mercuronitrat setzt sich mit überschüssigem Dinatriumarsenat zu orangefarbenem Hg_3AsO_4 um; ist dagegen das Quecksilbersalz im Ueberschuss, so entsteht $3\,Hg_3AsO_4 + 2(HgNO_3 + Hg_2O)$; mittelst Dinatriumphosphats erhält man unter analogen Bedingungen Hg_3PO_4 bezw. $5\,Hg_3PO_4 + 2\,HgNO_3 + Hg_2O + H_2O$, während Gerhardt (*Jahresber.* f. 1849, 288) die Formel $Hg_3PO_4 + HgNO_3 + H_2O$ aufstellt. — Zur Trennung der Arsensäure (Phosphorsäure) vom Quecksilber wird die Substanz (nachdem man das Quecksilber, falls es als Oxydul vorhanden, durch Salzsäure und Kaliumchlorat oxydirt hat) in wenig Salzsäure gelöst, die Lösung mit Ammoniak übersättigt, mit Cyankalium wieder geklärt und mit 1/3 Volumen Ammoniak und ebensoviel absolutem Alkohol vermischt; nunmehr fällt man die Arsen-(Phosphor-)säure mittelst Magnesiamischung und aus dem angesäuerten Filtrat das Quecksilber mit Schwefelwasserstoff.

Gabriel.

Ueber die Absorptionsspectren von Jodlösungen, von H. Rigollot (*Compt. rend.* 112, 38—40). Verfasser hat Lösungen von Jod in verschiedenen aromatischen Kohlenwasserstoffen, Alkylhaloïden und Alkoholen spectroskopisch untersucht, um die Verschiebung des Absorptionsstreifens und die Stärke des durchgelassenen Lichtes zu bestimmen. Aus den mitgetheilten Zahlen geht hervor, dass bei Gliedern homologer Reihen oder bei Verbindungen desselben Radicals — welche als Lösungsmittel für das Jod dienten — mit steigendem Moleculargewichte 1. der Absorptionsstreifen sich sehr unbedeutend nach dem Violett verschiebt und 2. das Minimum des durchgelassenen Lichtes abnimmt.

Gabriel.

Einfluss des Härtens auf den elektrischen Leitungswiderstand des Stahles, von H. Le Chatelier (*Compt. rend.* 112, 40—43).

Gabriel.

Ueber Natriumamid und Dinatrammoniumchlorid, von Joannis (*Compt. rend.* 112, 392—394). Natrammonium zerfällt bei gewöhnlicher Temperatur sehr langsam in Wasserstoff und Natriumamid; dieser Zerfall scheint mit steigendem Druck des entwickelten Wasserstoffes einer Grenze zuzustreben. Während das Gas entweicht, sieht man Natriumamid, NH_2Na, in kleinen, farblosen, durchsichtigen Krystallen auftreten, während Gay-Lussac's Natriumamid eine amorphe, blaue oder grüne Masse darstellt. Die Krystalle lösen sich zischend in Wasser ohne Gasentwicklung. — Dinatrammoniumchlorid, NH_2Na_2Cl, eine unbeständige Verbindung, erhält man gemischt mit Kochsalz, wenn man Natrium mit überschüssigem Kochsalz bei Gegenwart einer Menge flüssigen Ammoniaks behandelt, welche zur völligen Lösung des Kochsalzes nicht ausreicht; die Verbindung zer-

fällt nämlich beim Waschen mit flüssigem Ammoniak, indem sich Kochsalz löst und NaH_2N zurückbleibt, und wird durch Wasser in Ammoniak, Natron und Kochsalz zerlegt.

Gabriel.

Ueber wasserhaltige Natriummanganite, von P. Rousseau (*Compt. rend.* 112, 525—527). Verfasser hat jetzt beobachtet, dass die von ihm früher (*diese Berichte* XIX, Ref. 661, XX, 247) untersuchten Manganite Krystallwasser enthalten, und hat deshalb den Zerfall des Natriummanganates von Neuem studirt, wobei sich Folgendes ergab. Natriummanganat geht zwischen 300—500° in ein Hydrat $8\,MnO_2 . Na_2O . 5\,H_2O$ (mikroskopische, schwarze Krystalle) über, welches oberhalb 500° zu Polymerisationen neigt und bei 800° sich in $12\,MnO_2 . Na_2O . 4\,H_2O$ (schwarze, seidenglänzende Nadeln) verwandelt. Gegen 1000° tritt $16\,MnO_2 . Na_2O . 8\,H_2O$ (rhombische Platten) auf; zwischen 1200—1300° entsteht wieder das Hydrat mit 5 und bei heller Rothglath das Hydrat mit 4 Mol. Wasser, wie wenn sich der Kreisprocess noch einmal wiederholen sollte.

Gabriel.

Ueber Siliciumbromoform, von A. Besson (*Compt. rend.* 112, 530—532). Lässt man trockenen Bromwasserstoff auf krystallisirtes Silicium wirken und fractionirt das entstandene Product, so werden neben viel Siliciumbromid vom Sdp. 153° höchstens 5 pCt. Siliciumbromoform, $SiHBr_3$, vom Sdp. 109—111° erhalten, welches bei —60° noch nicht erstarrt, stark raucht und sich dann an der Luft entzündet. Unter Druck gehen Siliciumbromoform und Siliciumchloroform feste, unbeständige Verbindungen mit Phosphorwasserstoff ein. Der Wasserstoff des Siliciumbromoforms wurde als Gas bestimmt durch Zerlegung mit Kali, wobei folgende Reaction eintritt:

$$SiHBr_3 + 5\,KOH = SiO_2 . K_2O + 3\,KBr + 2\,H_2O + H_2.$$

Gabriel.

Ueber einige Ammoniakverbindungen des Cyanquecksilbers, von Raoult Varet (*Compt. rend.* 112, 535—536). Verfasser beschreibt folgende Doppelsalze: $2\,HgCy_2 . CuBr_2 . 4\,NH_3$ (blaue Kryställchen); $2\,HgCy_2 . CdBr_2 . 4\,NH_3 . 2\,H_2O$ (farblose Kryställchen) wird bei 100° wasserfrei; $HgCy_2 . CdCy_2 . HgJ_2 . 4\,NH_3$ (farblose Kryställchen).

Gabriel.

Ueber die Begleiterscheinungen bei der Carburirung des Eisens mit Diamant, von F. Osmond (*Compt. rend.* 112, 578—580). Eisen, mit Diamantstückchen bedeckt, wurde in einer Wasserstoffatmosphäre erhitzt; dabei zeigte es sich, dass die Cementirung schnell und vollständig oberhalb der Schmelztemperatur des weissen Gusseisens (1085°) verläuft, dass ferner nicht der Diamant selbst die Cementirung bewirkt, sondern zuvor in Berührung mit dem Eisen eine

moleculare Veränderung erfährt, durch die er zur Cementirung geeignet wird. Die Diffusion des Kohlenstoffes in das Eisen ist von einer Diffusion des Eisens in den veränderten Diamant begleitet. Gabriel.

Ueber die Bildung der Farblacke, von Léo Vignon (*Compt. rend.* 112, 580–582). Im Anschluss an seine thermochemischen Untersuchungen über die Gespinnstfasern und die Baumwollenfärberei (*diese Berichte* XXIV, Ref. 259) hat Verfasser geprüft, ob ein Zusammenhang zwischen der basischen resp. sauren Natur der Metalloxyde und ihrer Fähigkeit, Farbstoffe zu fixiren (Lackbildung), besteht. In der That zeigte es sich, dass die starke Zinnsäure, welche beim Lösen in dünner Kalilauge 32.7 cal. entwickelt, mit Phenosaffranin einen farbstoffreichen rothen Lack bildet, während die Metazinnsäure, welche mit Kalilauge nur 2.3 cal. entwickelt, keinen Farblack liefert. Gabriel.

Untersuchungen über die Dispersion organischer Verbindungen (Ester), von Ph. Barbier und Ph. Roux (*Compt. rend.* 112, 582—584). Verfasser haben die Aethylester der wichtigsten Fettsäuren einerseits und die Essigsäureester der wichtigsten Alkohole andererseits untersucht und gefunden, dass das specifische Dispersionsvermögen mit steigender Moleculargrösse zunimmt, dass die Differenzen der molecularen Dispersionsvermögen benachbarter Glieder einer Reihe nahezu gleich gross, nämlich = 7.5 sind, und dass, wie bei den Aethern, das moleculare Dispersionsvermögen eines Esters gleich der Summe der molecularen Dispersionsvermögen der Componenten (Säure + Alkohol — Wasser) ist. Vergleicht man isomere Ester (z. B. Aethylformiat und Methylacetat) mit einander, so zeigen die Ester, welche das Alkoholradical mit längerer Kohlenstoffkette enthalten, die grösseren Dispersionen. Gabriel.

Ueber die Zusammensetzung des käuflichen Monocalciumphosphates unter verschiedenen Formen und über die Darstellung des krystallisirten Monocalciumphosphates, von G. Pointet (*Bull. soc. chim.* [3] 5, 254—256). Um krystallisirtes Monocalciumphosphat zu erhalten, lässt man die wässerige Lösung des breiartigen (freie Phosphorsäure enthaltenden) Monocalciumphosphates in der Kälte auf Dicalciumphosphat wirken und dampft die Flüssigkeit bei sehr gelinder Wärme ein. Es folgt eine schöne Krystallisation. Schertel

Ueber die Spaltung des Monocalciumphosphates durch Acetate, von H. Causse (*Bull. soc. chim.* [3] 5, 298). In einer mit Essigsäure versetzten Lösung von Monocalciumphosphat erzeugen einige Tropfen einer Lösung von Kaliumacetat eine Trübung, welche von einer Krystallisation von Dicalciumphosphat, $CaHPO_4 . 2 H_2O$, gefolgt

wird. Dasselbe Salz erhält man, wenn man 1500 ccm einer kalt gesättigten Lösung von Natriumphosphat mit 400 ccm einer Lösung von Chlorcalcium und 100 ccm rauchender Salzsäure versetzt. In dieser sehr sauren Mischung rufen einige Tropfen Kaliumacetatlösung eine Krystallisation von Dicalciumphosphat in schönen rhomboëdalen Krystallen hervor. Schertel.

Ueber eine seltsame Eigenschaft des Schwefels, von Charles Lepierre (*Bull. soc. chim.* [3] 5, 308—310). Wird bei etwa 115° geschmolzener Schwefel auf beschriebenes Papier, z. B. eine Visitenkarte gegossen, so zeigt der Schwefel nach dem Erstarren einen höchst scharfen Abdruck der Schrift, welcher nicht verschwindet, wenn man etwa anhaftende Papierreste durch Waschen und Reiben entfernt. Der Abdruck entsteht, gleichgiltig womit die Schrift erzeugt worden ist, ob durch gewöhnlichen Bleistift, durch Farbstifte, Schreib- oder Copirtirte, Tusche oder lithographische Tinte. Schertel.

Bleioxydhydrat, von C. Luedeking (*Amer. Chem. Journ.* 13, 120—121). Das von Schaffner (*Lieb. Ann.* 51, 175) dargestellte Bleioxydhydrat, $2PbO . H_2O$, wird in ausgezeichneten Krystallen nach folgendem Verfahren erhalten. Man kocht Bleiglätte einige Zeit mit starker Kalilauge und lässt zunächst wasserfreies Bleioxyd auskrystallisiren. Die völlig erkaltete Lösung setzt man in einem kleinen Becherglase der Luft aus, aus welcher sie Kohlensäure absorbirt. Durch die Bildung von Kaliumcarbonat wird das noch gelöste Bleioxyd allmählich seines Lösungsmittels beraubt und nach mehreren Wochen findet man den Boden des Glases mit völlig farblosen, durchsichtigen, prachtvoll entwickelten Krystallen bedeckt, welche das Licht stark brechen und hohen Glanz besitzen. Ihre Zusammensetzung ist die angegebene. Sie zeigen das tetragonale Prisma und die Pyramide an beiden Enden. An der Luft ziehen sie Kohlensäure an und werden trübe. Schertel.

Die Dissociation von Magnesiumoxyd in Gegenwart von metallischem Magnesium, von H. N. Morse und J. White jun. (*Amer. Chem. Journ.* 13, 128—129). Wie die Oxyde und Sulfide von Zink und Cadmium (*diese Berichte* XXII, Ref. 533, Ref. 536), erfährt auch Magnesiumoxyd Dissociation in den Dämpfen des eigenen Metalles. Der Apparat war derselbe wie der früher beschriebene; wegen der energischen Einwirkung des Magnesiums auf Glas waren Metall und Oxyd in eine Röhre von Eisenblech, die in eine schwer schmelzbare Glasröhre eingeschoben wurde, eingefüllt. Weil nach Dumas käufliches Magnesium viel Wasserstoff occludirt hält, wurde dasselbe im Vacuum destillirt (Burton und Vorce, *diese Berichte* XXIII, Ref.

430). Bei dem Versuche traten dieselben Erscheinungen auf, welche beim Zink und Cadmium beobachtet worden sind. Dem frei gewordenen Sauerstoffe war etwas Kohlensäure beigemengt, welche vom Kohlenstoff des Eisens stammte. Schertel.

Ueber den Uebergang gewisser Niederschläge aus dem amorphen in den krystallischen Zustand, von George Watson (*Chem. News* 63, 109—111). Anknüpfend an eine frühere Mittheilung (*diese Berichte* XXIII, Ref. 728) entwickelt der Verfasser folgende Vorstellung von der Umwandlung amorpher Niederschläge in krystallische. Die Lösung, aus welcher ein amorpher Niederschlag, z. B. basisches Antimonchlorid, gefällt wird, muss als gesättigt mit der amorphen Substanz betrachtet werden. Solch eine Lösung erscheint aber übersättigt gegenüber der Lösung derselben, aber krystallisirten Substanz. Scheidet sich eine kleine Menge des amorphen Körpers krystallinisch aus, so geht an deren Stelle eine entsprechende Menge des bereits gefällten amorphen Niederschlages in Lösung über, so dass die Uebersättigung fortbesteht. So lange nicht der in Lösung befindliche Antheil auskrystallisirt ist, kann die Umwandlung eines neuen Antheiles des amorphen Niederschlages in den krystallischen Zustand nicht vor sich gehen. Dass nur ein von der Lösung umgebener Niederschlag diese Veränderung erleidet, beweist der Umstand, dass amorphes Antimonoxychlorid, wenn es möglichst rasch von der Lösung getrennt und das Wasser durch Waschen mit Aether entfernt wird, unbegrenzt lange ohne Umwandlung aufbewahrt werden kann. Schertel.

Ueber goldfarbiges allotropisches Silber, von Carey Lea. I. Abhandlung (*Americ. Journ. of Science* [3] 41, 179—191). Goldfarbiges allotropisches Silber (*diese Berichte* XXII, Ref. 645) wird, frisch bereitet und, noch feucht, durch concentrirte Salzsäure sofort in weisses Silber verwandelt, doch entsteht dabei stets eine geringe Menge Chlorid; bei Anwendung schwächerer Säure wird die Umwandlung in normales Silber verlangsamt und die Bildung von Chlorsilber befördert, so dass, wenn die gewöhnliche Säure in fünfzigfacher Verdünnung auf allotropisches Silber wirkt, etwa ein Drittel derselben zu Chlorid wird. Auch die neutralen Chloride üben eine beträchliche Wirkung auf allotropisches Silber. Wird eine sorgfältig gereinigte Glasplatte mit einem Ueberzuge goldfarbigen Silbers versehen, erst an der Luft, dann bei 100° getrocknet und darauf in der Mitte der Platte über einer Spirituslampe sorgsam erhitzt, so erscheint eine grauweisse kreisrunde Fläche umgeben von einem glänzenden goldgelben Ring, der etwas lichter, aber von stärkerem Glanze ist als die nicht erhitzten Theile. Das Silber dieses Ringes befindet sich in

einem Zwischenzustande zwischen dem allotropischen und normalen Silber, der besonders dadurch gekennzeichnet ist, dass er durch Druck und Reibung (durch welche allotropisches goldfarbiges Silber sofort in weisses verwandelt wird) keine Aenderung erleidet und durch Ferricyankalium nicht mehr gefärbt wird. Vom normalen Silber unterscheidet sich das auf der Zwischenstufe stehende fast nur durch die gelbe Farbe und den grösseren Glanz. — Kupferfarbiges allotropisches Silber. Die Farbe des allotropischen Silbers hängt zum grossen Theile von dem mehr oder minder vollständigen Auswaschen ab, welchem das frisch bereitete Material unterworfen wird. Je mehr gewaschen wird, desto tiefer wird die Farbe, die zuletzt in kupferroth übergeht. Um zu vermeiden, dass der Niederschlag durch's Filter gebe, wäscht man mit einer 2procentigen Lösung von Rochellesalz und erst zuletzt mit reinem Wasser.

Einwirkung verschiedener Formen von Energie auf allotropisches Silber. — 1. Einwirkung der Elektricität. *Hochgespannte Elektricität verwandelt goldfarbiges Silber sofort in normales.* Wird ein mit allotropischem Silber überzogenes Papier zwischen die Conductoren einer Töpler-Holtz-Maschine gehalten, so erzeugt jeder Funken einen grauen Fleck von gewöhnlichem Silber. Dass diese Flecken wirklich aus normalem Silber bestehen, zeigt sich beim Eintauchen des Streifens in eine Lösung von Kaliumferricyanid: der vom elektrischen Funken getroffene Theil bleibt unverändert, der andere nimmt Färbung an. 2. Einwirkung der Wärme. Wird auf Glas ausgebreitetes allotropisches Silber acht bis neun Stunden auf 100° erhitzt, so findet man die centralen Theile in den intermediären Zustand verwandelt, während am Rande grauweisses normales Silber sich findet. Bei 180° verläuft der Vorgang rascher und besser markirt. Schon nach fünfzehn Minuten befindet sich alles Silber im Zwischenzustande und wird von Kaliumferricyanid nicht mehr gefärbt. Dieselbe Veränderung erleidet allotropisches Silber, wenn es auf Glas oder Papier in destillirtes Wasser gebracht wird, welches bis nahe an den Siedepunkt erhitzt wird. 3. Einwirkung mechanischer Kraft. Fährt man mit einem abgerundeten Glasstabe leise über ein mit goldfarbigem Silber bedecktes Papier, so wird die berührte Stelle weiss. Ist durch Reibung eine theilweise Umwandlung hervorgebracht, so vollendet sich dieselbe, wenn auch die Masse in vollständiger Ruhe verharrt. 4. Einwirkung starker Säuren. Die Wirkung der Salzsäure ist oben schon beschrieben worden. Taucht man ein mit allotropischem Silber überzogenes Papier ein oder zwei Sekunden in Schwefelsäure, welche mit dem vierfachen Volumen Wasser verdünnt ist, so bleibt die Umwandlung auf der Zwischenstufe stehen. 5. Die Einwirkung des Lichtes auf allotropisches Silber, beginnt sofort, wenn auch die Veränderung erst nach längerer Zeit

merklich wird. Die Einwirkung scheint beim Zwischenzustand stehen zu bleiben. — Alle Verbindungen, welche leicht Sauerstoff, Schwefel, oder Halogen abgeben, rufen auf dem allotropischen Silber die Farben dünner Blättchen hervor. Am besten eignet sich zu solcher Färbung eine 5 bis 10procentige Lösung von Kaliumferricyanid. Schertel.

Neue kryoskopische Versuche, von E. Paternò und A. Peratoner (*Gazz. chim.* XXI, 110—112, *Atti d. R. Acc. d. Lincei*, Rndct. 1890, II. Sem., 304—306). Die Theorie verlangt, dass der Gefrierpunkt einer Lösung nur abhänge von der in der Volumeneinheit enthaltenen Anzahl von Molekeln, ganz unabhängig von etwa eintretenden chemischen Veränderungen der Molekel. Das wird durch Versuche mit Lösungen von Jod in Jodkalium, wo aber bekanntlich dem Jodzusatz entsprechend Kaliumtrijodid entsteht, sowie mit Lösungen von Anilin in Salzsäure bestätigt; erst wenn mehr Anilin hinzugefügt wird, als zur Neutralisation der Salzsäure nöthig ist, sinkt der Erstarrungspunkt der Lösung. Zu denselben Resultaten, wie die Verfasser, sind übrigens auch Le Blanc und Noyes (*diese Berichte* XXIV, Ref. 61) gelangt. Foerster.

Ueber die Formel der Fluorwasserstoffsäure, von E. Paternò und A. Peratoner (*Atti d. R. Acc. d. Lincei*, Rndct. 1890, II. Sem., 306—308). Das Moleculargewicht der Flussäure wird in einem ganz aus Platin nach dem sonst üblichen Princip construirten Apparate zur Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung studirt. Das Thermometergefäss befindet sich in einer unten geschlossenen Platinröhre, welche fast bis auf den Boden des Apparates reicht und mit dem oberen Deckel desselben verlöthet ist; der Raum zwischen dem Thermometergefäss und den Wandungen der Röhren ist mit Quecksilber ausgefüllt. Nachdem man sich überzeugt hatte, dass der so hergerichtete Apparat mit einem gewöhnlichen gläsernen Apparate durchaus übereinstimmende Werthe gab, wurde zunächst festgestellt, dass Salzsäure in den verschiedenst concentrirten wässrigen Lösungen das der einfachen Formel HFl entsprechende Moleculargewicht besitzt. Für Flussäure hingegen zeigt sich, dass in wässrigen Lösungen ihr Moleculargewicht der verdoppelten Formel H_2F_2 entspricht; ob für die äussersten Verdünnungen eine theilweise Spaltung in einfache Moleküle eintreten kann, muss weiteren Versuchen überlassen bleiben. Das Resultat dieser Arbeit ist also ein ähnliches, wie das der früheren Versuche von Mallet, welcher fand, dass unter 100° der Dampf der Flussäure ganz oder theilweise aus Molekülen der Formel H_2F_2 besteht. Foerster.

Ueber einen eigenthümlichen Fall der Berechnung bei organischen Verbindungen, von R. Nasini und T. Costa (*Atti d. R. Acc. d. Lincei*, Rndct. 1890, II. Sem., 259—263). Wenn sich Aethylsulfid mit Aethyljodid zu Triäthylsulfinjodid verbindet, so findet eine

starke Contraction statt. Die Dichte des Reactionsproductes ist $d^{20}_{4} = 1.56151$, woraus sich das Molecularvolumen 157.541 berechnet, während die Summe der Molecularvolumina der Componenten = 188.366 ist. Es muss freilich zugegeben werden, dass es sich um den Uebergang von dem Gemenge zweier Flüssigkeiten in einen festen Körper handelt. Entsprechende Beziehungen bestehen zwischen dem Brechungsexponenten einer alkoholischen Lösung des Triäthylsulfinjodids und einer ebensolchen, welche genau die entsprechende Menge Jodäthyl und Aethylsulfid enthält; der Brechungscoëfficient ist im ersteren Falle erheblich höher als im letzteren; das Brechungsvermögen stellt sich also hier als constitutive, nicht als additive Eigenschaft der betreffenden Körper heraus. Von den Beobachtungsresultaten des Verfassers sei folgende kleine Uebersicht wiedergegeben:

	d^{20}_{4}	μH_α	$\frac{\mu H_\alpha - 1}{d}$
$(C_2H_5)_3SJ$	0.81761	1.36857	0.45079
$(C_2H_5)_2S + C_2H_5J$	0.81076	1.36424	0.44926

Es waren jedesmal 5.0585 g in 100 ccm gelöst.

Foerster.

Ueber das Brechungsvermögen einiger Derivate des Triäthylsulfins, von R. Nasini und T. Costa (*Atti d. R. Acc. d. Lincei,* Rndct. 1890, II. Sem., 284 — 296). Aus dem in wässriger Lösung bestimmten Brechungsvermögen des Triäthylsulfinjodids (vergl. das vorhergehende Referat) lässt sich für die Atomrefraction des Schwefels der gegen die aus dem Brechungsvermögen anderer Schwefelverbindungen ermittelte Atomrefraction stark abweichende Werth 18.44 (Formel n) berechnen. In essigsaurer Lösung steigt dieser Werth auf 20.81, in alkoholischer auf 21.22. Die wässrige Lösung des Triäthylsulfinchlorids ergiebt eine ähnlich hohe Atomrefraction für den Schwefel, nämlich 17.26. Dagegen ist die entsprechende Zahl, wenn sie aus dem Brechungsvermögen des Triäthylsulfinhydroxydes in wässriger Lösung abgeleitet wird, zu 15.54 gefunden worden, also fast nahe gleich der Atomrefraction, welche der Schwefel im Aethylsulfid besitzt. Das Brechungsvermögen der wässrigen Lösung des Triäthylsulfinhydroxyds ist, im Gegensatz zu dem Verhalten des entsprechenden Jodids, fast genau gleich dem einer gleich concentrirten wässrigen Lösung von 1 Molekül Aethylsulfid und 1 Molekül Aethylalkohol.

Foerster.

Ueber die Anwendung der Dispersion zur Unterscheidung der Allylbenzolderivate von den Propenylbenzolderivaten, von R. Nasini (*Atti d. R. Acc. d. Lincei,* Rndct. 1890, II. Sem., 299—301). Verfasser weist darauf hin, dass die von Eykman in jüngster Zeit (*diese Berichte* XXII, 2736, XXIII, 855) mit so grossem Erfolge ausgebeutete Methode, Allyl- und Propenylbenzolderivate auf Grund ihres

Brechungsvermögens mit Sicherheit von einander zu unterscheiden, bereits von Gladstone auf theoretischem Wege klar angedeutet gewesen sei, und von ihm, dem Verfasser, auch bereits früher (vergl. *diese Berichte* XVIII, Ref. 255) reichliches experimentelles Material geliefert worden sei, um die Gladstone'sche Theorie in ihrem vollen Umfange zu bestätigen. Foerster.

Ueber die Anwendung einiger von Ketteler vorgeschlagenen Formeln auf die optische Chemie, von R. Nasini (*Atti d. R. Accad. d. Lincei*, Rndct. 1890, II. Sem., 324 — 331). Ausgehend von den von Ketteler (*diese Berichte* XXII, Ref. 89) aufgestellten Formeln für die Refractionsconstanten discutirt der Verfasser auch andere hierher gehörende Formeln und kommt zu dem Schlusse, dass einerseits das bisherige Beobachtungsmaterial selbst bei sorgfältigster Ausführung der Beobachtungen nicht genügend genaue Resultate gegeben habe, andererseits sich auf zu enge Temperaturgrenzen und zu kleine Theile des Spectrums erstrecke, als dass man auf Grund desselben zu unbedingter Annahme einer und gleichzeitiger Verwerfung der anderen Formeln gelangen, geschweige denn weitere Folgerungen darauf aufbauen könne. Foerster.

Zersetzungsgeschwindigkeit der salpetrigen Säure in wässeriger Lösung, von Cl. Montemartini (*Atti d. R. Acc. d. Lincei*, Rndct. 1890, II. Sem., 263 — 270). Die Zersetzung einer wässrigen Lösung von salpetriger Säure (aus $AgNO_2$) verläuft genau nach der Gleichung: $3\,HNO_2 = 2\,NO + HNO_3 + H_2O$, wenn man, in einem Strome von Kohlensäure arbeitend, die zu störenden Nebenreactionen Anlass gebende Luft ausschliesst. Der Process ist also lediglich ein Vorgang erster Ordnung, dessen Geschwindigkeitsconstante sich bekanntlich aus der Gleichung: $k = \frac{1}{T} \cdot l \frac{C_0}{C}$ ergiebt. Darin sind T die Zeit in Stunden, C_0 und C die in 100 ccm enthaltenen Mengen salpetriger Säure in der Zeit 0 beziehentlich der Zeit T. Für verdünnte Lösungen (höchstens 0.05 g HNO_2 in 100 ccm) hat sich für k eine ziemliche Constanz ergeben: die Werthe liegen zumeist zwischen 0.016 und 0.019 und vermindern sich bei einer Temperaturabnahme von 26° auf 11° um etwa 1/3. (Es sind dabei in obiger Gleichung statt der natürlichen die Lorigg'schen Logarithmen in der Rechnung verwendet.) Für concentrirtere Lösungen wurden für k höhere Werthe ermittelt, welche aber mit fortschreitender Zersetzung abnahmen, um bei den obigen Werthen constant zu werden. Die in der obigen Gleichung wiedergegebene Reaction ist umkehrbar, indem durch Einleiten von NO in HNO_3 bei Ausschluss von Luft eine gewisse Menge HNO_2 erhalten werden kann. Demnach muss ein Gleich-

gewichtszustand zwischen HNO_2 und ihren Zersetzungsproducten existiren, und in der That kann die Zersetzung der salpetrigen Säure einen schliesslichen Stillstand erleiden, wenn das sich entwickelnde Stickoxyd am Entweichen gehindert wird. Im Gegensatz zu der wässrigen Lösung der freien salpetrigen Säure ist die wässrige Lösung ihrer Salze durchaus beständig.

Foerster.

Zur Darstellung des Goldchlorürs, von J. Löwe (*Dingl. Journ.* 279, 167). Erhitzt man eine Lösung von Goldchlorid andauernd auf dem Wasserbade auf Siedetemperatur, so scheidet sich mit zunehmendem Eintrocknen der Masse eine theils amorphe, theils krystallinische Substanz ab, und schliesslich geht die ganze Masse in ein lichtgelbes Pulver von Goldchlorür über.

Foerster.

Dritte Abhandlung über den todten Raum bei chemischen Reactionen, von O. Liebreich (*Sitzungsber. d. Königl. Preuss. Ak. d. Wissensch. zu Berlin* 1890, 1239—1255). Das Auftreten des todten Raumes bei chemischen Reactionen, welches vom Verfasser früher beschrieben wurde (*Sitzungsber. d. Königl. Preuss. Ak. d. Wissensch.* 1889, 169 ff.), beruht nach Ansicht des Verfassers auf der geringeren Beweglichkeit der Moleküle an der Oberfläche von Flüssigkeiten. Dafs eine solche vorhanden ist, wird durch eine Reihe interessanter, in kurzem Auszuge nicht recht wiederzugebender Versuche gezeigt. Dieselben haben im Wesentlichen ergeben, dass Flüssigkeitsoberflächen festen Körpern, welche sich gegen sie bewegen, d. h. wie immer mit geringem Auftrieb, in ähnlicher Weise Widerstand entgegensetzen, wie es eine feste Wand thut. Eben solche Erscheinungen kann man hervorrufen, wenn man eine Flüssigkeit in eine andere von wenig höherem specifischem Gewichte aufsteigen lässt, falls die Reibungscoëfficienten der Flüssigkeiten gross genug sind. Es wird ausführlich gezeigt, wie bei Anwendung verschieden geformter Menisken die Gestalt der eintretenden Flüssigkeitsströmungen Veränderungen erleidet, indem sie sich jenen in bestimmtem Sinne anpasst. Es werden so Erscheinungen hervorgerufen, welche den beim Auftreten des todten Raumes bei chemischen Reactionen beobachteten analog verlaufen (vergl. auch *diese Berichte* XXIII, Ref. 448).

Foerster.

Organische Chemie.

Ueber Trithiënyl, von Adolphe Renard (*Compt. rend.* 112, 49—50). Wenn man Schwefeldampf und Benzoldampf durch ein hellroth glühendes Rohr leitet, so erhält man neben Schwefelwasserstoff, Schwefelkohlenstoff und unverändertem Schwefel eine bräunliche Masse, welche bei der Destillation zunächst Benzol und dann ein gelbes, bald erstarrendes Product liefert. Aus letzterem wird durch wiederholtes Umkrystallisiren mit Alkohol Trithiënyl, $C_4H_3S . C_4H_3S . C_4H_3S$, in gelblichen Nadeln gewonnen, welches bei 147° schmilzt, bei 357° kocht, sich ziemlich leicht in Benzol, Aether und Chloroform, weniger in Alkohol, Essigsäure und Petroläther löst, von Schwefelsäure in der Kälte mit rosenrother, in der Wärme mit violetter, dann blauer Farbe gelöst wird und die Dampfdichte 8.6 (statt 8.68) zeigte. Durch rauchende Salpetersäure wird es bei 150 bis 160° und ebenso durch Chromsäure in kochendem Eisessig zu $C_{12}H_8S_2O_4$ (aus Eisessig in Blättern vom Schmp. 312—313°) oxydirt und durch Brom in $C_{12}H_8S_3 . Br_6$ (schwarzes, amorphes Pulver) verwandelt. In essigsaurer Lösung liefert es mit Brom $C_{12}H_5Br_3S_3$ (aus Benzol in verfilzten Nadeln vom Schmp. 282°) und geht durch rauchende Schwefelsäure bei 115—120° in die Säure $C_{12}H_5(SO_3H)_3S_3$ über, deren Kalksalz ein braunes, sehr leicht lösliches Pulver darstellt.

Gabriel.

Einwirkung des Natriumbenzylates auf Cyancampher, von J. Minguin (*Compt. rend.* 112, 50—53). Aehnlich wie von Haller (*diese Berichte* XXII, Ref. 575) aus Cyancampher, $C_8H_{14}<\begin{matrix}CH.CN\\CO\end{matrix}$ und Alkohol bei Anwesenheit von Natrium der Aethylkörper $C_8H_{14}<\begin{matrix}CH_2.CN\\COOC_2H_5\end{matrix}$ dargestellt worden ist, hat Verfasser aus 10 g Cyancampher, 25—30 ccm Benzylalkohol und 0.5 g Natrium durch eintägiges Erhitzen auf 200° eine Benzylverbindung $C_8H_{14}(CH_2CN)CO_2C_7H_7$ (aus Aether oder Toluol in flachen Nadeln vom Schmp. 70—71°) (6 g) erhalten, welche in Toluol $[\alpha]_D = + 42.8°$ zeigt und sich zu $C_8H_{14}(CH_2CO_2H)CO_2H$ verseifen lässt. Bei der Darstellung obiger Benzylverbindung tritt als Nebenproduct die Säure $C_8H_{14}(CH_2CN)CO_2H$ (1.5—2 g) auf, welche aus der alkalischen Waschflüssigkeit durch Säure gefällt wird, aus Aether in grossen Krystallen vom Schmp. 164° anschiesst, $[\alpha]_D = + 64.61°$ zeigt und ebenfalls zu $C_8H_{14}(CH_2CO_2H)CO_2H$ verseift wird. Die nämliche

einbasische Säure entsteht auch bei Anwendung von Natriumäthylat; sie bildet die Salze $C_{11}H_{16}NO_2 + {}^3/_2 H_2O$ (gummiartig), $(C_{11}H_{16}NO_2)_2Cu + H_2O$ (grünes Pulver), $(C_{11}H_{16}O_2)_2Pb$ und $(C_{11}H_{16}NO_2)_2Ba + 6\,H_2O$ (Nadeln). (vgl. d. folg. Referat.)

Gabriel.

Die Einwirkung des Phenolnatriums und β-Naphtolnatriums auf Cyancampher verläuft nach J. Minguin (*Compt. rend.* 112, 101—102) analog derjenigen des Natriumbenzylates (vergl. das vorangehende Referat); man erhält nämlich den Phenylester, $C_8H_{14}(CH_2CN)CO_2C_2H_5$, welcher bei 265—267° und 4 cm Druck unter theilweisem Zerfall übergeht und in Alkohol die Drehung $\alpha_D = +26°66'$ zeigt, bezw. den β-Naphtylester, $C_8H_{14}(CH_2CN)CO_2C_{10}H_7$, welcher Krystalle vom Schmp. 117° darstellt und in Toluol die Drehung $\alpha_D = +17°1'$ aufweist.

Gabriel.

Ueber die Entstehung der höheren Alkohole bei der Gährung, von L. Lindet (*Compt. rend.* 112, 102—104). Entstammen die höheren Alkohole der normalen alkoholischen Gährung des Zuckers, so muss während der verschiedenen Perioden der Gährung ihre Menge zur Alkoholmenge constant bleiben. Dies ist aber nach den Untersuchungen des Verfassers nicht der Fall: er fand vielmehr, dass während der Gährung auf 100 Theile Alkohol in den ersten 14 Stunden 0.36, in den folgenden 6 Stunden 0.54, in den folgenden 18 Stunden 0.88 und in 24 Stunden nach beendeter Gährung 14.07 ccm höhere Alkohole entstehen. Die Bildung der höheren Alkohole scheint wenigstens zum grösseren Theil durch Mikroorganismen bedingt zu sein, welche erst nach vollendeter Alkoholgährung zur vollen Wirkung gelangen.

Gabriel.

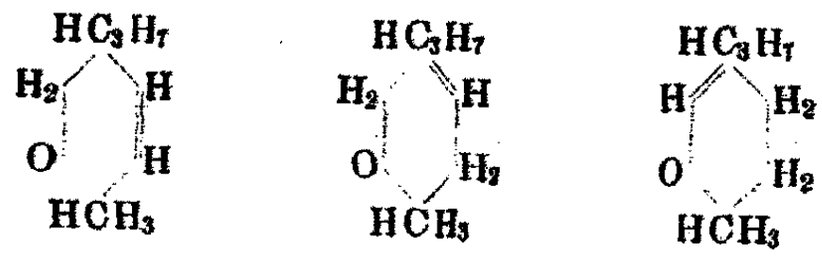
Ueber einige Verbindungen des Pyridins, von Raoul Varet (*Compt. rend.* 112, 390—392). Verfasser hat durch Erwärmen der betreffenden Salze mit Pyridin folgende Verbindungen dargestellt $CdBr_2 . 6\,C_5H_5N$ (glänzende Kryställchen), $AgCN . C_5H_5N$ (prismatische Nadeln), $Hg(CN)_2 . 2\,C_5H_5N$ (harte Krystalle), $Cu_2(CN)_2 . 4\,C_5H_5N$ (gelbe Blätter), $Cu_2J_2 . 4\,C_5H_5N$ (gelbe Krystalle).

Gabriel.

Untersuchungen in der Campherreihe, von Ernst Beckmann; **II. Mitthlg.: Ueber die Hauptbestandtheile des Poleiöls,** von Max Pleissner (*Lieb. Ann.* 262, 1—32). Im Anschluss an die Untersuchung über die verschiedenen Pfeffermünzöle von Beckmann (*Pharm. Centralh.*, 1887, 509), welcher in ihnen neben Linksmenthol dessen erstes Oxydationsproduct, Linksmenthon, als Hauptbestandtheil nachweisen konnte, hat Verfasser das als billiges Surrogat des Pfeffer-

münzöls verwandte Poleiöl untersucht. Als Hauptbestandtheil des letzteren erwies sich das Pulegon, $C_{10}H_{16}O$, welches bei 130—131° (60 mm Druck) destillirt, pfeffermünzähnlich riecht und die Dichte 0.9323 bei 20°, $[\alpha] = +22^0\,89'$ und $n_D = 1.47018$ besitzt. Isomer mit dem Campher zeigt das Pulegon auch die Ketonnatur des Camphers: es liefert nämlich mit Hydroxylamin das Pulegonoxim, $C_{10}H_{19}NO_2$, welches allerdings um $1\,H_2O$ reicher ist als das Campheroxim. Das Pulegonoxim krystallisirt aus Aether in dünnen Nadeln vom Schmp. 157°, zeigt $[\alpha]_D = -83^0\,44'$ und liefert ein Chlorhydrat, $C_{10}H_{19}NO_2 . HCl$, welches in Krystallen des rhombischen Systems anschiesst und bei 117—118° unter Gasentwicklung schmilzt. Der Benzoyl- bezw. Acetylester des Pulegonoxims, $C_{17}H_{23}NO_3$ bezw. $C_{12}H_{21}NO_3$, bilden Nadeln vom Schmp. 137—138° bezw. 149°. Bringt man Pulegonoxim mit Jodwasserstofflösung zusammen, so entsteht zunächst ein festes Jodhydrat des Oxims; beim Erwärmen löst sich dasselbe und bei 100° tritt heftige Reaction unter Wasserstoffabgabe ein, indem sich Pulegonamin, $C_{10}H_{18}ONH$, bildet. Letzteres ist eine Base von aminartigem Geruch und bitterem Geschmack; ihre Zusammensetzung wurde aus der Benzoylverbindung, $C_{10}H_{18}O . NC_7H_5O$ (Nadeln vom Schmp. 100.5—101°; aus Alkohol) und aus dem Harnstoff, $C_{10}H_{18}O . N . CS . NH_2$ (Blättchen vom Schmp. 198° aus Benzol) abgeleitet. Durch Jodmethyl wird Pulegonamin in Methylpulegonamin, $C_{10}H_{18}ONCH_3$ (analysirt als $(C_{11}H_{22}ONCl)_2PtCl_4$, Prismen) übergeführt. Methylpulegonamin und Pulegonamin werden durch Kochen mit concentrirter Kalilauge in Methylamin bezw. Ammoniak und Pulegon gespalten. — Die Molecularrefraction des Pulegons, $M_D = 45^0\,55'$ (45.82 berechnet für $C_{10}H_{16}O''|=$) lässt ausser dem aus chemischen Gründen angenommenen Carbonylsauerstoff eine Doppelbindung vermuthen: in der That bildet dann auch Pulegon ein Additionsproduct, $C_{10}H_{16}O, HBr$ (aus verdünntem Alkohol in Krystallen vom Schmp. 40.5°; $[\alpha]_D = -33^0\,88'$); dasselbe liefert ein Oxim vom Schmp. 38° (Täfelchen), geht durch Behandlung mit Silber- oder Bleihydroxyd in Pulegon zurück und wird (in Alkohol) durch Einwirkung von Zinkstaub in ein Oel verwandelt, welches fast alle Eigenschaften des Menthons besitzt (Beckmann, *diese Berichte* XXII, Ref. 261): der einzige sichere Unterschied vom Linksmenthon besteht darin, dass das Oxim des fraglichen Oeles höher, nämlich bei 84—85°, schmilzt. (Das Oxim zeigt $[\alpha]_D = -35^0\,15'$ und liefert ein Chlorhydrat vom Schmp. 106—107° und $[\alpha]_D = -83^0\,37'$). Das aus Pulegon gewonnene Menthon geht — gleich dem aus Menthol dargestellten — durch Reduction mit Natrium in ein Gemenge isomerer Menthole über, aus welchen mittelst Benzoësäureanhydrids die Benzoylverbindung des natürlichen Linksmenthols sich gewinnen liess. — Die Unterschiede zwischen den

Oximen des Poleimenthons und des Pfeffermünzmenthons beruhen anscheinend auf zarteren Isomerieen. Für das Pulegon ergaben sich folgende Formeln:



Gabriel.

Ueber das sogenannte »Rhodanäthylsulfin«, von A. Miolati (*Lieb. Ann.* 262, 61—81). Nach Glutz (*Lieb. Ann.* 158, 313) geht Aethylenrhodanid, $C_2H_4(SCN)_2$, durch concentrirte Jodwasserstoffsäure oder durch Zinn und Salzsäure in Salze des sogenannten Rhodanäthylsulfins, $\left.\begin{matrix}C_2H_4SCN\\H_2\end{matrix}\right\}^{IV}SOH$, über. Verfasser weist nun durch vorliegende Untersuchung nach, dass die fragliche Substanz als Abkömmling des Methylenäthylendisulfids (Fasbender, *diese Berichte* XX, 460, XXI, 1478) oder kürzer des Methenäthendisulfids, $\begin{matrix}CH_2.S\\CH_2.S\end{matrix}\!\!>CH_2$, nämlich als μ-Imidomethenäthendisulfid, $\begin{matrix}CH_2.S\\CH_2.S\end{matrix}\!\!>C:NH$, aufzufassen ist, und dass man ihre Entstehung aus dem zunächst gebildeten Carbaminthioäthylen, $C_2H_4(SCONH_2)_2$, demnach folgendermaassen formuliren kann:

$$\begin{matrix}CH_2.S.CONH_2\\CH_2.S.CONH_2\end{matrix} + 2HCl = CO_2 + NH_4Cl + \begin{matrix}CH_2.S\\CH_2.S\end{matrix}\!\!>C:NH, HCl.$$

Das salzsaure Imidomethenäthendisulfid zeigt nämlich folgendes Verhalten: 1) durch *Salpetersäure* wird es zu Aethylendisulfonsäure, $C_2H_4(SO_3H)$, oxydirt; 2) durch Neutralisiren mit *Kaliumcarbonat* unter gleichzeitigem Ausschütteln mit Aether liefert es die freie Base als mercaptanartig riechendes Oel, welches allmählich an der Luft, schneller beim Erwärmen mit Alkalilauge unter Bildung von Diäthylentetrasulfid zerfällt; 3) durch concentrirte *Salzsäure* bei 120° wird es wesentlich in Kohlensäure, Mercaptan und Ammoniak neben Diäthylentetrasulfid zerlegt; 4) durch *Jodmethyl* wird es in Methylimidomethenäthendisulfid, $C_2H_4S_2C:NCH_3$ (aus Alkohol in Nadeln, welche gegen 180° sich bräunen und zwischen 182—184° unter Zerfall schmelzen) verwandelt; 5) durch *Essigsäureanhydrid* in die Acetylverbindung, $C_2H_4S_2C:NC_2H_3O$ (aus Benzolalkohol in Tafeln vom Schmp. 69°) übergeführt; 6) durch *Hydroxylamin* in das Oxim, $C_2H_4S_2:C:NOH$ (aus heissem Wasser in Nadeln vom Schmp. 126°), 7) durch *Phenylhydrazin* in das Hydrazon, $C_2H_4S_2:C:N_2HC_6H_5$ (aus Alkohol in Blättern vom Schmp. 88°)

und 8) durch *Aminbasen* in Körper der Formel $C_2H_4S_2 : C : NX$ übergeführt ($X = C_2H_5$, resp. C_3H_5, resp. $p\text{-}C_7H_7$, resp. $p\text{-}C_6H_4.OH$) und 9) durch *Schwefelkohlenstoff* unter Zusatz von Alkohol und 1 Mol. Kali in Husemann's Aethylensulfocarbonat, $C_2H_4S_2 : C : S$ (Schmp. 40—41°) verwandelt. — Das Ketomethenäthendisulfid, $\begin{matrix} CH_2.S \\ CH_2.S \end{matrix}\!\!>\!CO$, welches weder aus der Imidbase, noch aus dem Oxim gewonnen werden konnte, liegt bereits in Husemann's Aethylensulfoxycarbonat vor, welches nicht die ihm von H. zugeschriebene Constitution $C_2H_4 . <^{S}_{O}> CS$ besitzt, da es durch Salpetersäure zu Aethylendisulfonsäure oxydirt wird. — Aus dem Propylenrhodanid wird auf analogem Wege durch Behandlung mit Zinn und Salzsäure das Zinndoppelsalz des μ-Imidomethenpropendisulfids, $(C_3H_6S_2 : C : NH, HCl)_2SnCl_2$ (dünne Tafeln aus Alkohol), und daraus das Chlorhydrat, $(C_3H_6S_2 : C : NH)HCl$ (aus Alkohol in sechsseitigen Tafeln vom Schmp. 172—175°) gewonnen; das Acetylproduct der Propenbase, $C_6H_9N_2SO$, ist ein alkohollösliches, mikrokrystallinisches Pulver vom Schmp. 59.5°. Aus Trimethylenrhodanid entsteht durch Zinn und Salzsäure lediglich Trimethylenmercaptan, keine Imidobase.

Gabriel.

Zur Constitution der Rhodaninsäure, von A. Miolati (*Lieb. Ann.* 262, 82—88). Verfasser beweist durch 3 verschiedene Bildungsweisen der Rhodaninsäure die ihr bereits von Lange und Liebermann (*diese Berichte* XII, 1594) zugeschriebene Constitutionsformel:

$$\begin{matrix} CH_2.S \\ CO.NH \end{matrix}\!\!>\!CS \text{ (Sulfoketothiazolidin).}$$

Sie entsteht nämlich 1. aus Thiohydantoïn durch Erhitzen mit Alkohol und Schwefelkohlenstoff auf 160° nach der Gleichung:

$$\begin{matrix} CH_2.S \\ CO.NH \end{matrix}\!\!>\!C:NH + CS_2 = HSCN + \begin{matrix} CH_2.S \\ CO.NH \end{matrix}\!\!>\!CS;$$

2. durch Erhitzen einer alkoholischen Lösung äquimolecularer Mengen Chloressigester und Ammoniumdithiocarbonat:

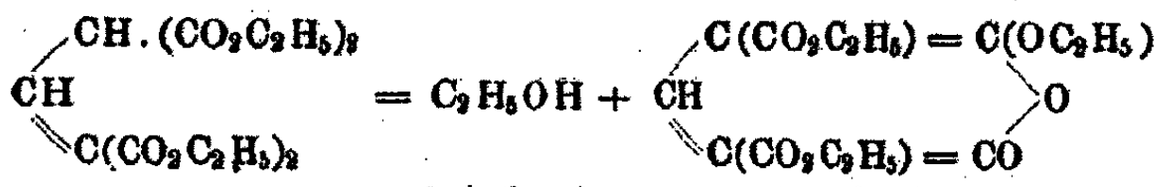
$$\begin{matrix} CH_2.Cl \\ CO.OC_2H_5 \end{matrix} + \begin{matrix} NH_4S \\ NH_2 \end{matrix}\!\!>\!CS = NH_4Cl + C_2H_5OH + \begin{matrix} CH_2.S \\ CO.NH \end{matrix}\!\!>\!CS;$$

3. wenn man Rhodanessigester mit Schwefelwasserstoff in Alkohol unter Druck längere Zeit stehen lässt:

$$\begin{matrix} CH_2.S.CN \\ COOC_2H_5 \end{matrix} + H_2S = \begin{matrix} CH_2.S.CONH_2 \\ COOC_2H_5 \end{matrix} = C_2H_5OH + \begin{matrix} CH_2.S \\ CO.NH \end{matrix}\!\!>\!CS.$$

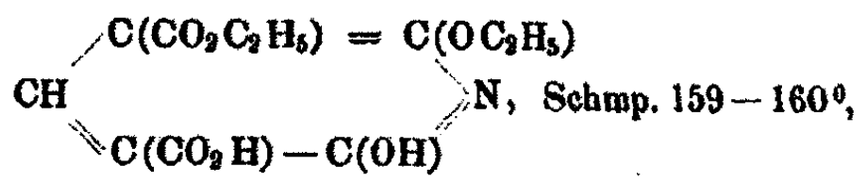
Gabriel.

Theoretische und experimentelle Beiträge zur Synthese von Pyridinderivaten und Abkömmlingen des »α-Pyrons«, von M. Guthzeit und O. Dressel (*Lieb. Ann.* 262, 89—132). Nach früheren Versuchen der Verfasser (*diese Berichte* XXII, 1413, vergl. auch XXIII, 3177) zerfällt Dicarboxylglutaconsäureester beim Erhitzen nach der Gleichung:



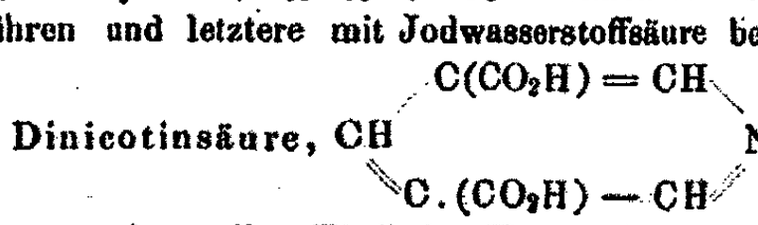
6-Aethoxyl-α-pyron-3, 5-dicarbonsäureester.

Als einen der wichtigsten Beweisgründe für die Constitution des Condensationsproductes führten die Verfasser seinen glatten Uebergang in ein Pyridinderivat



Aethoxylpyridindicarbonestersäure

mittelst Ammoniaks an: der strenge Beweis, dass wirklich ein Pyridinderivat vorliegt, wird erst durch die jetzige Untersuchung erbracht, insofern es gelungen ist, die der Estersäure entsprechende Dicarbonsäure (Schmp. 181—182°) (l. c.) mit Pentachlorphosphor bei 240—250° in αα-Dichlornicotinsäure, $C_5HCl_2N(CO_2H)_2$, (Schmp. ca. 230°; Aethylester, $C_{11}H_{11}Cl_2NO_4$: Prismen vom Schmp. 75—76°) überzuführen und letztere mit Jodwasserstoffsäure bei 180° zur bekannten Dinicotinsäure,



zu reduciren.

Aus dem experimentellen Theil der Untersuchung sei Folgendes angeführt. Die genannte Estersäure liefert ein Acetylproduct, $C_{13}H_{15}O_7N$ (aus Benzol in Krystallen vom Schmp. 99—100°), einen Diäthylester, $C_{13}H_{17}O_6N$ (aus Alkohol in Nadeln vom Schmp. 80—81°) und zerfällt beim Erhitzen auf 160—180° in eigenthümlicher Weise, indem Kohlensäure, der genannte Diäthylester (Schmp. 80—81°) und anscheinend α-Aethoxyl-α-oxypyridin entsteht, welches indes wegen seiner grossen Oxydirbarkeit und Zersetzlichkeit seiner Salze nicht charakterisirt werden konnte. Die durch Verseifen der Estersäure erhältliche Aethoxyloxydinicotinsäure vom Schmp. 181—182° zerfällt mit starker Salzsäure bei 180° in Kohlensäure, Salmiak, Chloräthyl und Glutaconsäure, $CO_2H.CH_2.CH:CH.CO_2H$; auch die der Aethoxyloxydinicotinsäure analog consti-

tuirte Citrazinsäure, $CO_2H.C\begin{matrix}CH=C(OH)\\CH=C(OH)\end{matrix}N$, (Hofmann und Behrmann, *diese Berichte* XVII, 2681) wurde durch Salzsäure bei 180° unter Bildung von Salmiak (neben Kohlensäure und Aconitsäure, $CO_2H.CH_2.C(CO_2H):CHCO_2H$) zerlegt. Wie ferner die Citrazinsäure zu Tricarballylsäure, so wird die Aethoxyloxydinicotinsäure durch Zinn und Salzsäure (wenigstens theilweise) zu Glutarsäure, $(CH_2)_3(CO_2H)_2$, reducirt.

Aus dem theoretischen Theil der Abhandlung ist Folgendes hervorzuheben: Verfasser erklären den Uebergang der α-Pyronderivate in Pyridinabkömmlinge durch die Annahme, dass ganz allgemein Aufspaltung des Pyronringes durch Anlagerung von Ammoniak und erneute Ringschliessung durch Austritt von Wasser stattfindet (vergl. auch v. Pechman und Welsh, *diese Berichte* XVII, 2389).

Gabriel.

Ueber B-3-Methoxy-py-1, 3-dioxy-2, 3-Dihydrochinolin, von Arthur Eichengrün und Alfred Einhorn (*Lieb. Ann.* 262, 133—181). Ueber die vorliegende Untersuchung haben die Verfasser bereits selber in *diesen Berichten* XXIII, 1489, referirt. Gabriel.

Studien über mehrbasische Säuren, von W. Lossen; **I. Ueber die Verseifung von Estern mehrbasischer Säuren**, von W. Lossen und A. Köhler (*Lieb. Ann.* 262, 196—219). Wenn man gemischte Ester einer mehrbasischen Säure theilweise verseift, so kann der Verlauf der Verseifung sowohl von der Natur der vorhandenen Alkyle als auch von der Bindung derselben abhängen: ersterer Einfluss wird ausschliesslich in Betracht kommen bei gemischten Estern von Säuren symmetrischen Baues (Oxalsäure, Bernsteinsäure), während sich bei Estern unsymmetrischer Säuren (z. B. Brenzweinsäure) beide Einflüsse geltend machen können. Die experimentelle Prüfung dieses Gegenstandes stiess auf manche nicht überwundene Schwierigkeiten.

1. Ester der Bernsteinsäure. Bernsteinsaures Aethylmethyl zerfällt bei der Verseifung mit der zur Bildung von alkylbernsteinsaurem Salz erforderlichen Barytlösung theils in Bernsteinsäure, Aethyl- und Methylalkohol, theils in Aethylbernsteinsäure und Holzgeist und zum kleineren Theil in Methylbernsteinsäure und Alkohol. Bernsteinsaures Aethylpropyl liefert gleichfalls Bernsteinsäure und zwei Alkylbernsteinsäuren.

2. Ester der Oxalsäure. Oxalsaures Aethyl giebt mit Baryt- oder Kalkwasser keine nennenswerthen Mengen Aethyloxalsäure. Wendet man zur Verseifung Kaliummethylat in Methylalkohol an, so bildet sich, (wie bereits Salomon (*diese Berichte* VIII, 1508) fand) methyloxalsaures Kalium; in analoger Weise werden andere Oxalester

durch andere Alkoholate zerlegt; so entsteht z. B. aus Oxalsäurepropylester und Natriummethylat in Methylalkohol methyloxalsaures Kalium; dieser Reactionsverlauf ändert sich mehr oder minder ab, 1. dadurch, dass man die Lösung des Alkoholates mit demjenigen Alkohol verdünnt, dessen Alkyl im zu verseifenden Oxalester enthalten ist; 2. dadurch, dass man den Oxalester mit dem Alkohol verdünnt, dessen Radical er enhält, und 3. dadurch, dass man den Ester im Ueberschuss anwendet, also nur theilweise zersetzt. — Durch Phosphorpentachlorid wird Aethylpropyloxalat so zersetzt, dass nicht ausschliesslich das eine Alkyl, sondern etwa 1 Propyl auf 2 Aethyl abgespalten wird.

3. Kohlensaures Methyl giebt mit alkoholischem Kaliummethylat ein Gemisch von Methyl- und Aethylkohlensäure. (Vergl. Röse, *diese Berichte* XIII, 2417).

4. Brenzweinsäureester: gemischte Ester liessen sich nicht gewinnen; die einfachen Ester neigen noch mehr als die Bernsteinsäureester zur völligen Verseifung, selbst wenn die Bedingungen zur Bildung der Alkylbrenzweinsäuren gewählt sind.

5. Phosphorsäureester. Ihre Untersuchung ergab, dass die sauren Ester und besonders ihre Salze viel beständiger sind als die entsprechenden Abkömmlinge der organischen Säuren, und dass die gemischten Phosphorsäureester in besonderer Weise zerfallen. Tribenzylphosphat, $PO_4(C_7H_7)_3$, aus Silberphosphat und Benzylchlorid, krystallisirt in Prismen vom Schmp. 64° und liefert beim Schütteln mit sehr starker heisser Kalilauge Dibenzylphosphorsäure $HPO_4(C_7H_7)_2$, welche sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol löst und in Nadeln vom Schmp. 78—79° anschiesst ($Ca[PO_4(C_7H_7)_2]_2 + 6aq$). Aethyldimethylester $PO_4(CH_3)_2C_2H_5$ aus $Ag_2PO_4C_2H_5$ und $2CH_3J$ bereitet, hat Sdp. 203.3° und $d_0 = 1.1752$; er wird durch Barytwasser in Holzgeist und Aethylmethylphosphorsäure gespalten. In analoger Weise zerfällt der Methyldiäthylester $PO_4(C_2H_5)_2CH_3$ (Sdp. 208.2°[759.7 mm] und $d_0 = 1.1282$) durch Barytwasser in Alkohol und Aethylmethylphosphorsäure. Der Methyldibenzylester $PO_4(C_7H_7)_2CH_3$ (aus Silbermethylphosphat und Benzylchlorid oder Silberdibenzylphosphat und Jodmethyl) hat $d_0 = 1.2005$ (1.2172) und giebt mit sehr starker, heisser Kalilauge Dibenzylphosphorsäure.

Gabriel.

II. Ueber die Destillation der sauren Kaliumsalze einiger Säuren der Oxalsäurereihe, von G. Wisbar (*Lieb. Ann.* 262, 219—232). Verfasser findet die Angabe von Claus (*Lieb. Ann.* 191, 48), nach welcher Brenzweinsäure beim Erhitzen in Kohlensäure und Buttersäure zerfallen soll, nicht bestätigt. — Im Anschluss an diese

Versuche hat er das Verhalten der sauren Kaliumsalze der Brenzweinsäure und anderer zweibasischer Säuren beim Erhitzen untersucht.

1. Saures Kaliumoxalat zerfällt, im Amylbenzoatdampf erhitzt, in $C_2O_4K_2 + CO_2 + CO + H_2O$.

2. Saures Kaliummalonat giebt, im Naphtalindampf erhitzt, wesentlich $CO_2 + CH_3CO_2K$ und in weit geringerem Maasse $CH_2(CO_2K)_2 + CO_2 + CH_3CO_2H$.

3. Saures Kaliumsuccinat giebt, im Amylbenzoatdampf erhitzt, Wasser, Kohlensäure, Kaliumsuccinat, eine nichtflüchtige, wasserunlösliche Säure (A) und ein Destillat, welches Propionsäure (?), Bernsteinsäure und wenig eines indifferenten Oeles $C_{10}H_{14}O$ enthält. Die Säure A hat die Formel $C_{26}H_{30}O_5$, bildet ein bräunliches, unkrystallinisches Pulver, liefert ein dem Eisenoxydhydrat ähnliches Salz $C_{26}H_{29}AgO_5$. Daneben tritt eine amorphe Säure $C_{26}H_{32}O_6$ und ein indifferentes braunes Pulver $C_{27}H_{30}O_5$ auf.

4. Saures brenzweinsaures Kalium giebt im Amylbenzoatdampf Kohlensäure, Wasser, Spuren einer flüchtigen Säure und im Rückstand neutrales brenzweinsaures Salz und ein dunkles Condensationsproduct.

Gabriel.

III. Zerlegung von Brenzweinsäure und von Buttersäure durch das Sonnenlicht bei Gegenwart von Uransalz, von G. Wisbar (*Lieb. Ann.* 262, 232—236). Nach Seekamp (*Lieb. Ann.* 133, 254) zerfällt Brenzweinsäure in Buttersäure und Kohlensäure, wenn man ihre Uranylsalz enthaltende, wässerige Lösung dem Sonnenlicht aussetzt. Verfasser fand bei Wiederholung dieser Versuche, dass bei dieser Zersetzung nur Normal-, nicht Isobuttersäure auftritt, dass sich aber neben dem Kohlendioxyd Propan entwickelt, weil Buttersäure unter denselben Bedingungen in Kohlensäure und Propan zerfällt.

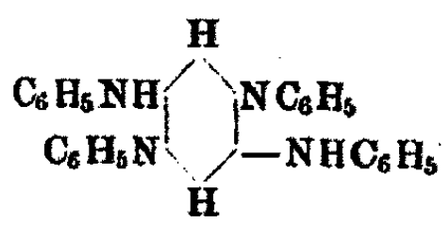
Gabriel.

Studien in der Indulingruppe, II, von Otto Fischer und Eduard Hepp (*Lieb. Ann.* 262, 237—264). [I. Mittheilung: *diese Berichte* XXIII, Ref. 391.] 1. Weitere Beobachtungen über die Rosinduline. Beim Auskochen der Phenylrosindulinschmelze mit Benzol bleibt Anilidoisonaphtylrosindulin, $C_{38}H_{26}N_4$ (aus Xylol in bronceglänzenden Nädelchen) zurück; dasselbe wird durch Salzsäure unter Abspaltung von 2 Mol. Anilin in die zu den Rosindonen gehörige Substanz $C_{26}H_{18}N_2O_2$ zerlegt, welche das Hydroxylderivat des früher (l. c. 393) beschriebenen Isonaphtylrosindons darstellen dürfte. — Auch aus α-Amidoazo-α-naphtylamin lassen sich Rosinduline erhalten: man gewinnt nämlich daraus durch Erhitzen mit freiem und salzsaurem Anilin einerseits Phenylrosindulin, andererseits Isonaphtylrosindulin. — Beim Sulfoiren des Phenylrosinduline entsteht eine Monosulfosäure

(schwerlösliches, rothes Pulver), deren Constitution durch ihren Zerfall (mit Wasser bei 200°) in Rosindon und *m*-Amidobenzolsulfosäure gegeben ist. Monobromrosindon krystallisirt aus Benzolalkohol in rothen Prismen. — Die Oxydation des Rosindulins, dessen Sulfosäure oder des Rosindons (in essigsaurer Lösung mit Chromsäure) führt zur einbasischen Rosindonsäure, $C_{22}H_{14}N_2O_3$, welche in Spiessen von 209° anschiesst, und sich nicht in Wasser, schwer in Alkohol löst. — Das bei der Oxydation von Trianilidonaphtalin mit Quecksilberoxyd erhältliche Product ist, wie die Verfasser vermutheten, (l. c.) Anilidonaphtochinondianil, $C_{10}H_5(NC_6H_5)_2(NHC_6H_5)$ (aus Benzol oder Alkohol in orangegelben Prismen vom Schmp. 159°).

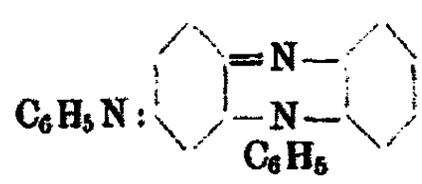
2. Weitere Beobachtungen über die Chinonanilide und Azophenine. Kocht man 1 Th. *o*-Nitrophenol mit 2 Th. Anilin und 20 Th. Essigsäure (50 pCt.) am Rückflusskühler, so scheidet sich nach einigen Stunden reichlich Dianilidochinonanil, $C_6H_3O(NC_6H_5)(NHC_6H_5)_2$, (Schmp. 200°), ab. — Das vermeintliche Hydroxyazophenin (*diese Berichte* XXI, 675 und L. Kohler, ebend. 910) hat sich als Dianilidochinonanil erwiesen. — *p*-Toluazophenin, $C_6H_2(NC_7H_7)_2(NHC_7H_7)_2$ (von Kimich, *diese Berichte* VIII, 1031, irrthümlich $C_{40}H_{37}N_5O$ formulirt), zerfällt durch Holzgeist und Schwefelsäure in *p*-Toluidin und Di-*p*-toluidochinon. — Azotolin, $C_7H_4(NC_7H_7)(NHC_7H_7)$ (nach Noelting und Witt, *diese Berichte* XVII, 82, = $C_{42}H_{41}N_5$), zerfällt unter denselben Bedingungen in Toluidin und Ditoluidotoluchinon (aus Alkohol in braunrothen Nadeln vom Schmp. 178°). — Fèvre's Product aus Nitrosoresorcin und Anilin (*Bull.* 39, 594) ist gewiss $C_6H_2O(OH)(NC_6H_5)(NHC_6H_5)$; es liefert mit Holzgeist und Schwefelsäure anscheinend Methoxanilidochinon, $C_6H_2O_2(OCH_3)(NHC_6H_5)$ (braune Nadeln vom Schmp. 189°).

3. Benzolinduline. Ueber das Indulin, $C_{18}H_{13}N_3$, siehe *diese Berichte* XXIII, 838. — Amidophenylindulin (D. R.-P. 50534) schmilzt bei 150 — 152°, nicht bei 255 — 260°, und giebt nach Entfernung der Amidogruppe Phenylindulin, $C_{24}H_{17}N_3$ (aus Benzol-Holzgeist in rothen Tafeln vom Schmp. 230—231°), welches identisch ist mit dem aus Azophenin gewinnbaren, angeblichen Anilidochinondianil (*diese Berichte* XXIII, Ref. 394):



Azophenin

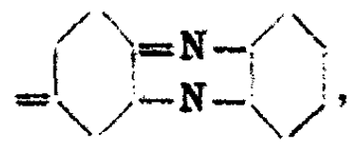
giebt also



Phenylindulin

Somit sind auch die Benzolinduline ähnlich den Rosindulinen Para-

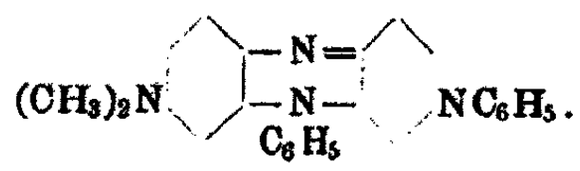
chinonderivate, denn sie enthalten den Indulinring



während der Phenazinring

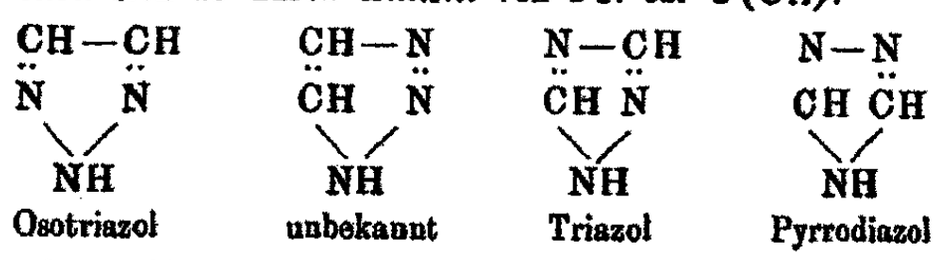
in Orthochinonderivaten (Saffraninen, Eurhodinen) enthalten ist.

4. Ein blauer Farbstoff, welcher aus Amidoazobenzol und salzsaurem Anilin in neutraler, wässriger Lösung beim Kochen entsteht, erwies sich als sauerstoffhaltig und von den Indulinen verschieden. — Indazin, $C_{26}H_{22}N_4$, aus Nitrosodimethylanilin und Diphenyl-*m*-phenylendiamin, krystallisirt aus Benzol in bronceglänzenden Prismen vom Schmp. 218 — 220° und hat die Constitution:



Gabriel.

Untersuchungen über Osotriazole, von H. von Pechmann. **I. Entstehung, allgemeine Eigenschaften und Constitution der Osotriazole**, von H. v. Pechmann (*Lieb. Ann.* 262, 265—277). Vom Pyrrol leiten sich ab durch Eintritt von 2 N für 2 (CH):

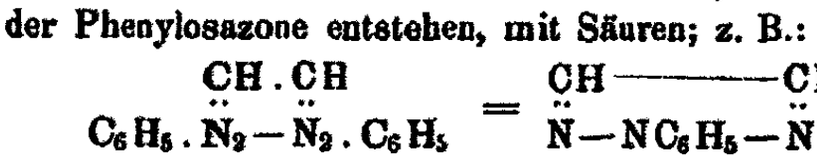


Osotriazol — unbekannt — Triazol — Pyrrodiazol

Derivate der beiden letzten Typen sind von Andreocci (*diese Berichte* XXII, Ref. 737) resp. von Bladin (ebend. XVIII—XXIII) dargestellt worden. Die Abkömmlinge des Osotriazols, welche Verfasser bereits früher (*diese Berichte* XXI, 2756) dargestellt und »Osotriazone« genannt hat, sind also jetzt umzutaufen.

Bildung und Darstellung N-substituirter Osotriazole:

1. Durch Kochen von Osotetrazonen, welche durch Oxydation der Phenylosazone entstehen, mit Säuren; z. B.:



[Ausbeute 20 pCt. der Theorie] (*diese Berichte* XXI, 2751).

[1]) Das Schicksal dieses Complexes ist unaufgeklärt.

2. Aus den Phenylosazonen, indem man durch Kochen mit Säuren oder durch trockene Destillation Anilin abspaltet; z. B.:

$$\begin{array}{l} \quad\quad CH.CH \\ C_6H_5NH:\dot{N}\quad \dot{N}:NHC_6H_5 \end{array} = \begin{array}{l} CH\text{———}CH \\ \ddot{N}-NC_6H_5-\ddot{N} \end{array} + C_6H_5NH_2$$

(Ausbeute meist gering); vergl. Auwers und V. Meyer *diese Berichte* XXI, 2806.

3. Aus Hydrazoximen durch Wasseraustritt; z. B.:

$$\begin{array}{l} \quad CH_3.\underset{\cdot\cdot}{C}-\underset{\cdot\cdot}{C}H \\ C_6H_5HN.\ddot{N}\quad \ddot{N}.OH \end{array} = H_2O + \begin{array}{l} CH_3.\underset{\cdot\cdot}{C}\text{———}\underset{\cdot\cdot}{C}H \\ \ddot{N}-NC_6H_5-\ddot{N} \end{array};$$

diese Reaction vollzieht sich: a) durch PCl_5 (Ausbeute ca. 20 pCt.); b) durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und folgende Destillation (Ausbeute 25 pCt.); c) durch Kochen der Hydrazoxime (besser ihrer Monacetate) mit Wasser, sehr verdünntem fixen oder kohlensauren Alkali (Ausbeute bis zu 50 pCt.).

4. Aus Hydrazoximen, welche sich von secundären Hydrazinen mit mindestens einem aliphatischen Rest ableiten, unter Abgabe von Alkohol (durch Kochen mit Essigsäureanhydrid), z. B.:

$$\begin{array}{l} \quad CH_3.\underset{\cdot\cdot}{C}-\underset{\cdot\cdot}{C}.CH_3 \\ C_6H_5(CH_3)N.\ddot{N}\quad \ddot{N}.OH \end{array} = CH_3OH + \begin{array}{l} CH_3.\underset{\cdot\cdot}{C}\text{———}\underset{\cdot\cdot}{C}.CH_3 \\ \ddot{N}-NC_6H_5-\ddot{N} \end{array}$$

(Ausbeute über 80 pCt.)

Allgemeine Eigenschaften der Osotriazole. Sie sind schwach alkaloïdartig riechende Oele, erstarren bei niedriger Temperatur und sieden oberhalb 200° unzersetzt. Das Osotriazol selbst ist schwach sauer; seine *n*-substituirten Abkömmlinge sind sehr schwach basisch. Der Triazolring bleibt in den meisten Reactionen intact: ausgenommen, wenn man *n*-Phenyltriazolcarbonsäure mit Natronkalk destillirt oder mit Natriumamalgam kocht[1]).

Directe Darstellung sauerstoffhaltiger *n*-Phenylosotriazolderivate. Das acetylirte Phenylhydrazon des Dinitrosoacetons (*diese Berichte* XIX, 2465, XXI, 2992) zerfällt beim Kochen mit sehr verdünnter Sodalösung gemäss der Gleichung:

$$\begin{array}{l} \underset{\cdot\cdot}{C}H-\underset{\cdot\cdot}{C}-CH:NOH \\ \ddot{N}OH\quad \ddot{N}_2HC_6H_5 \end{array} = H_2O + \begin{array}{l} CH\text{———}\underset{\cdot\cdot}{C}.CH:NOH \\ \ddot{N}-NC_6H_5-\ddot{C} \end{array}$$

in Wasser und das Oxim des *n*-Phenylosotriazaldehyds, welches aber sofort zum grössten Theil unter Wasseraustritt in das zugehörige Nitril übergeht, und dieses wird weiter zu Amid und Säure verseift, sodass das Reactionsproduct schliesslich alle 4 Verbindungen enthält; das Nitril wird ausschliesslich erhalten, wenn man

---

[1]) Die angebliche Reaction der Osotriazole mit Diazosalzen (*diese Berichte* XXI, 2761) bleibt aus bei Anwendung ganz reinen Materials.

das oben genannte Hydrazoxim mit Essigsäureanhydrid kocht und dann destillirt, und wird auch aus dem Osazon des Glyoxylylcyanids (*diese Berichte* XXI, 3000) erhalten.

II. Das Methyl-*n*-phenyltriazol und seine Derivate, von A. Jonas und H. v. Pechmann (*Lieb. Ann.* 262, 277—302). Zur Darstellung dieses Osotriazols wird das Methylglyoxalphenylhydrazon (*diese Berichte* XXI, 2755, 2996) in sein Acetylderivat (aus Alkohol in Nadeln vom Schmp. 163°) verwandelt und dann mit Sodalösung 24 Stunden lang gekocht: das Methyl-*n*-phenylosotriazol, $C_9H_9N_3$, siedet bei 242° (resp. bei 149—150° [60 mm]), hat $d_4^{17} = 1.1071$, liefert ein Trinitroderivat, $C_9H_6N_3(NO_2)_3$ (aus Alkohol in Nadeln vom Schmp. 138°), und eine Sulfonsäure, und wird durch Oxydation nur schwer in *n*-Phenylosotriazolcarbonsäure (l. c. 2761) übergeführt. Weit bequemer erhält man letztere Säure und die ihr nahestehenden Verbindungen aus dem Phenylhydrazon des Dinitrosoacetons (siehe Abhandlung I):

Die Säure, $C_8H_6N_3.COOH$ (Schmp. 191—192°), liefert die krystallisirten Salze $C_9H_6KN_3O_2 + H_2O$, $C_9H_6N_3O_2ba + 2H_2O$, $C_9H_6N_3O_2cd + 2H_2O$ und einen Methyl- resp. Aethylester, welche bei 89—90° resp. 59° schmelzen und bei 285—286° resp. 305—307° sieden. Die Säure wird durch Reduction mit Natriumamalgam unter Aufnahme von 4 H in Blausäure und Phenylhydrazidoessigsäure, $C_6H_5NH.NH.CH_2.CO_2H$ (aus Alkohol in Täfelchen vom Schmp. 159°, *diese Berichte* XVIII, 275) gespalten. Durch Destillation des *n*-phenylosotriazolcarbonsauren Silbers oder durch Erwärmen des Glyoxalosotetrazons, $\begin{matrix} CH:N.N.C_6H_5 \\ CH_2:N.N.C_6H_5 \end{matrix}$ (*diese Berichte* XXI, 2756), mit Eisenchlorid und Salzsäure entsteht *n*-Phenylosotriazol, $C_8H_7N_3$ (Sdp. 223—224°), dessen Mononitroproduct (Nadeln) bei 183—184° schmilzt.

Das Amid der *n*-Phenylosotriazolcarbonsäure, $C_8H_6N_3.CONH_2$ (s. Abhandl. I), krystallisirt aus Wasser in Nadeln vom Schmp. 143.5°.

n-Phenylosotriazaldoxim (s. Abhandl. I) schmilzt bei 115° und liefert durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure den entsprechenden Aldehyd, $C_8H_6N_3.COH$ (Schmp. 70°, mit Wasserdampf flüchtig), welcher mit Phenylhydrazin ein Hydrazon, $C_{15}H_{13}N_5$ (aus Alkohol in Blättchen vom Sinterungspunkt 109—110° und vom Schmp. 118—140°), giebt und durch concentrirte Natronlauge in Phenylosotriazolcarbonsäure und *n*-Phenylosotriazylalkohol, $C_8H_6N_3.CH_2.OH$ (aus Chloroform-Ligroïn in Drusen vom Schmp. 67°), übergeführt wird. *n*-Phenylosodiazolcarbonsäurenitril, $C_8H_6N_3.CN$ (s. Abhandl. I), siedet bei 190—192° [60 mm], bildet Blättchen vom

Schmp. 94.5° und vereinigt sich mit Schwefelwasserstoff zum Thiamid, $C_8H_6N_3 . CSNH_2$ (aus Wasser in gelblichen Nadeln vom Schmp. 131—132°), welches in Alkohol durch Zink und Salzsäure reducirt wird zu *n*-Phenylosotriazylamin, $C_8H_6N_3 . CH_2 . NH_2$, vom Sdp. 222—223° [100 mm]; diese Base zieht Kohlensäure an und liefert die Salze $C_9H_{10}N_4 . HCl$ (Schmp. 228—229°) und $(C_9H_{10}N_4)_2H_2PtCl_6$.

III. Ueber einige Homologe des *n*-Phenylosotriazols, von Otto Baltzer und H. von Pechmann (*Lieb. Ann.* 262, 302—313). Dimethyl-*n*-phenylosotriazol, $C_{10}H_{11}N_3$ (*diese Berichte* XXI, 2758), wird zweckmässiger aus dem Acetat des Diacetylphenylhydrazoxims, $\begin{matrix} CH_3 . C : NOC_2H_3O \\ CH_3 . C : N . NHC_6H_5 \end{matrix}$ (gelbliche Blättchen vom Schmp. 171°), oder noch vortheilhafter aus dem Methylphenylhydrazoxim des Diacetyls, $CH_3 . C(NOH) . C(CH_3) : N . N(CH_3)C_6H_5$ (gelbe Nadeln vom Schmp. 105.5°), bereitet (Methode 3 u. 4, Abhlg. I). Das genannte Triazol liefert mit gewöhnlicher Salpetersäure ein Dinitroproduct (aus Alkohol in gelben Nadeln vom Schmp. 139°) und wird durch Chamäleon zu einem Gemisch von Methyl-*n*-phenylosotriazolcarbonsäure, $C_{10}H_9N_3O_2$ (aus verdünntem Alkohol in Nadeln vom Schmp. 198°) und *n*-Phenylosotriazoldicarbonsäure, $C_{10}H_7N_3O_4$ (aus verdünntem Eisessig in Krystallen vom Schmp. 255 bis 256° [unter Aufschäumen]), oxydirt, welche man durch ihre Natriumsalze trennt, von denen dasjenige der ersteren in Alkohol sich löst, während das der zweiten zurückbleibt. Die genannte Monocarbonsäure lässt sich bequemer mittelst Essigsäureanhydrides aus dem Methylphenylhydrazoxim des Acetyloxylsäureäthers, $\begin{matrix} CH_3 . C — C . CO_2C_2H_5 \\ C_6H_5(CH_3)N . \ddot{N} \quad \ddot{N} . OH \end{matrix}$, bereiten, welches als gelbes Krystallpulver vom Schmp. 77—80° durch Vereinigung von Methylphenylhydrazin mit Nitrosoacetessigester entsteht.

Methyläthyl-phenylosotriazol, $C_{11}H_{13}N_3$, vom Sdp. 270°, entsteht durch Kochen mit Wasser aus dem Acetat des Acetylylpropionyl-$\alpha\beta$-Phenylhydrazoxims, $C_{13}H_{17}N_3O_2$ (*diese Berichte* XXII, 2118; vom Schmp. 147—148°), liefert ein Dinitroproduct (Nadeln, Schmp. 113°) und giebt bei der Oxydation obige Monocarbonsäure neben wenig Dicarbonsäure.

IV. Ueber das Osotriazol, von Otto Baltzer und H. v. Pechmann (*Lieb. Ann.* 262, 314—324). Aus der *n*-Phenylosotriazolcarbonsäure (siehe Abhdlg. II) wird die Mononitrosäure $C_3H_2N_3O_2 . C_6H_4NO_2$ (aus Eisessig in gelblichen Nadeln vom Schmp. 236°) bereitet, und diese durch Zinn und Salzsäure zur Amidosäure $C_3H_2N_3O_2 .$

$C_6H_4NH_2$ reducirt, welche ein weisses Krystallpulver darstellt und bei 252° unter Schwärzung schmilzt, und durch Oxydation mit Chamäleon (in alkoholischer oder salpetersaurer Lösung) oder mit Chlorkalk zur Osotriazolcarbonsäure $C_2H_2N_3 . CO_2H$ oxydirt. Letztere wird als Kupfersalz gefällt, mit Schwefelwasserstoff wieder freigemacht und erscheint aus siedendem Wasser umkrystallisirt als weisses Krystallpulver, welches bei 211° schmilzt und wenige Grade höher (zweckmässig im Metallbade von 230—240°) in Kohlensäure und Osotriazol $\begin{matrix} CH & — & CH \\ \| & & \| \\ N & — NH — & N \end{matrix}$ zerfällt. Dasselbe ist ein farbloses Oel, dessen Dämpfe beim Ueberhitzen ziemlich heftig explodiren, riecht alkaloïdartig, schmeckt süsslich, dann widerlich, siedet bei 203—204° [715 mm], erstarrt krystallinisch und schmilzt wieder bei 22.5°. Es bildet Säure- und Metallverbindungen: $C_2H_3N_3 . HCl$, ein durch Wasser dissociirbares Krystallpulver; $C_2H_2N_3Ag$ weiss, verpufft in der Hitze; $C_2H_2N_3 . HgCl$ Nadeln; sein Benzoylderivat, $C_2H_2N_3 . COC_6H_5$, krystallisirt in Blättchen vom Schmp. 100° aus Aether und Chloroform.

Gabriel.

Ueber einige neue Derivate des Amylennitrosats, von O. Wallach. III. Abhdlg. (*Lieb. Ann.* 262, 324—354). [Die älteren Abhandlungen siehe *diese Berichte* XX, Ref. 618 und XXII, Ref. 16]. 1. Theil (mitbearbeitet von J. Wahl) behandelt die ersten nicht substituirten Nitrolaminbasen der Fettreihe. Amylennitrosochlorid, $C_5H_{10} . NOCl$, (zweckmässiger als das Nitrosat, *diese Berichte* XX, Ref. 639) wird mit 4—5 Th. alkoholischem Ammoniak gelinde erwärmt; nach vollendeter Reaction filtrirt man die Lösung vom Salmiak ab, befreit das Filtrat im Vacuum auf dem Wasserbade von Alkohol und entzieht dem verbliebenen Rückstand das entstandene Amylennitrolamin, $C_5H_{10}NO . NH_2$, mittelst Chloroforms. Dies Nitrolamin schmilzt bei 99—100°, löst sich leicht in Wasser, Alkohol u. s. w., siedet bei 218—220°, sublimirt in langen Nadeln, und giebt in wässriger Lösung, welche stark alkalisch reagirt, mit Metallsalzen charakteristische Reactionen (z. B. mit Kupfervitriol dunkelrothviolette Färbung und mit Silbernitrat eine weisse Fällung von $(C_5H_{12}N_2O)_2 AgNO_3$. Das Chlorhydrat der Base (aus Alkohol in zerfliesslichen Krystallen) schmilzt unter Zerfall bei 186—187°; ihr Dibenzoylderivat $(CH_3)_2 . C(NHC_7H_5O) . C(CH_3) : NOC_7H_5O$ vom Schmp. 142—143° krystallisirt aus Alkohol, und wird durch alkoholisches Kali in das alkalilösliche Monobenzoylproduct $(CH_3)_2 . C(NHC_7H_5O) C(CH_3) : NOH$ (Schmp. 184—185°) verwandelt, welches durch kochende verdünnte Schwefelsäure in Hydroxylamin und Benzoylamylenketoamin $(CH_3)_2 . C(NHC_7H_5O) . CO . CH_3$ (aus Alkohol in Krystallen vom Schmp. 120—121°) zerfällt. — Amylenketoanilid $(CH_3)_2 . C(NHC_6H_5) COCH_3$ (loc. cit.) liefert mit Phenylhydrazin unter Wasseraustritt einen

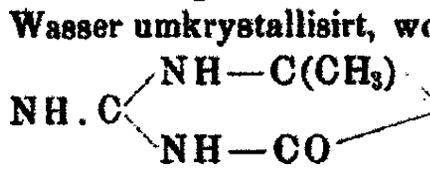
Körper $C_{17}H_{21}N_3$ (aus Alkohol in gelblichen Krystallen vom Schmp. 96—97°). — Aus Amylennitrosat und α-Naphtylamin bezw. o-Amidochinolin wurden dargestellt: Amylennitrol-α-Naphtylamin $(CH_3)_2C(NHC_{10}O_7).C(NOH)CH_3$ (Schmp. 173—174°) und Amylennitrol-o-Amidochinolin $C_{14}H_{17}N_3O$ (Schmp. 153—154°). — 2. Theil (mitbearbeitet von P. Engels). Lässt man Amylennitrosat, $C_5H_{10}N_2O_4$, auf Natriumalkoholat (in Alkohol) einwirken, so entsteht aus dem Nitrosat durch Abspaltung von HNO_3 ein ungesättigtes Oxim C_5H_9NO, welches in 3 verschiedenen Modificationen (α, β, γ) auftritt. Die Trennung derselben gelang schliesslich auf Grund folgender Erfahrungen: 1) das γ-Oxim ist mit Wasserdampf ungleich schwerer flüchtig als die α- und β-Verbindung und schmilzt auch höher (111°); 2) das α-Oxim (Schmp. 45°) siedet niedriger (83—84° bei 25 mm), löst sich leichter in wässrigem Alkohol und destillirt etwas leichter mit Wasserdampf als das β-Oxim, welches bei 68—69° schmilzt und bei 129—134° (25 mm Druck) siedet. (α- und β-Modification bilden ein hartnäckig flüssig bleibendes Gemisch). Das α-Oxim $CH_2:C(CH_3).C(NOH).CH_3$ bildet Tafeln, liefert ein Dibromid vom Schmp. 58° und zerfällt beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Hydroxylamin und ein Keton C_5H_8O [$=CH_2:C(CH_3).COCH_3$], welches bei 98—102° siedet und angenehm riecht. Das β-Oxim (lange Nadeln) hat die Mol.-Formel $(C_5H_9NO)_2$ und liefert ein Dibromid $(C_5H_9NO)_2Br_2$ (Nadeln vom Schmp. 102°), welches durch alkoholisches Kali in $C_{10}H_{17}N_2O_2Br$ (Säulen vom Schmp. 87°) verwandelt wird. Das γ-Oxim (Nadeln) ist $(C_5H_9NO)_3$, es liefert ein Bromid $(C_5H_9NO)_3Br_2$ (Schmp. 82°), welches durch alkoholisches Kali in $C_{15}H_{26}N_3O_3Br$ (Nadeln vom Schmp. 102°) übergeht. Das β- und das γ-Oxim gehen bei der Vergasung oder noch bequemer durch Berührung mit verdünnter Schwefelsäure (3 Vol. Säure + 2 Vol. Wasser) in α-Oxim über.

Gabriel.

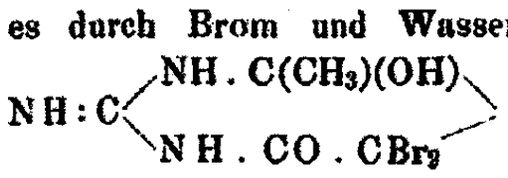
Ueber Rubeanwasserstoffsäure, von O. Wallach (*Lieb. Ann.* 262, 354—364). In vorliegender Untersuchung, welche G. Reinhardt ausgeführt hat, wird gezeigt, dass Rubeanwasserstoffsäure der Wöhlerschen Auffassung entsprechend als geschwefeltes Oxamid d. h. $NH_2.CS.CS.NH_2$ (nicht $NH:C(SH).C(SH):NH$) zu betrachten ist. Erwärmt man nämlich Rubeanwasserstoffsäure mit 2 Mol. eines primären Amins in Alkohol, so entsteht unter Abspaltung von Ammoniak ein Dialkylthioxamid, $(.CSNHR)_2$ (z. B. die Dibenzylverbindung, gelbrothe Krystalle vom Schmp. 115° aus Essigester; Dimethylverbindung, gelbe Krystalle vom Schmp. 140°; Diaethylverbindung, gelbrothe Krystalle vom Schmp. 58°; Diamylverbindung, rothe Prismen, Schmp. 60°); dass diese Körper nun als wahre Oxamidderivate (nicht als $[.C(SH):NR]_2$) zu betrachten sind, wurde wie folgt erwiesen:

1. In substituirten Oxamiden (z. B. Dibenzyloxamid, $[.CO.NHC_7H_7]_2$) lässt sich mittelst Schwefelphosphors der Sauerstoff gegen Schwefel austauschen und die entstandenen Producte sind identisch mit den Dialkylthiamiden aus Rubeanwasserstoffsäure (s. o.); 2. Die aus den Oxamiden mit Chlorphosphor erhältlichen Imidchloride $(.CCl_2NHR)_2$ (z. B. Diäthyl- und Dimethyloxamidchlorid; *diese Berichte* XII, 1063) setzen sich mit Schwefelwasserstoff unter Austritt von 4 HCl zu den obenerwähnten Dialkyloxamiden um. — Schliesslich ist es auch gelungen, wahre Isothiamide der Oxalsäure zu bereiten nach der bereits früher (*diese Berichte* XI, 1591; XIII, 527) angegebenen Methode, nämlich Isodimethyldipropylthioxamid $[.C:(NCH_3)SC_3H_7]_2$ aus Dimethylthioxamid, Natriumäthylat und Propylchlorid, und Isotetraäthylthioxamid $[.C(:NC_2H_5)SC_2H_5]_2$ aus Diäthylthioxamid Natriumäthylat und Jodäthyl; beide sind Oele, welche im luftverdünnten Raume bei 170—175° bezw. 126—129° destilliren. Gabriel.

Ueber die Condensation von Guanidin mit β-Ketonsäureestern, von Julius Jäger (*Lieb. Ann.* 262, 365—372). 8 g Guanidincarbonat werden mit 12 g Acetessigester und 25 ccm Alkohol 4 Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt; der entstandene weisse Niederschlag wird mit Alkohol und Wasser gewaschen und aus heissem Wasser umkrystallisirt, wobei man Prismen von Imidomethyluracil



erhält (Ausbeute 90 pCt. der Theorie). (Vergl. *diese Berichte* XIX, 220). Es schmilzt bei 270° unter Zerfall, liefert die Salze $C_5H_7N_3O.HCl$ (Spiesse vom Schmp. 295°), $C_5H_7N_3O.H_2SO_4$ (Täfelchen vom Schmp. 180°), $C_5H_7N_3O.HNO_3$ (Nadeln, bei 120° verpuffend) und giebt mit wasserfreiem Brom ein Monobromproduct, $C_5H_6BrN_3O$ (gelbliches Pulver), während es durch Brom und Wasser in Dibromoximidomethyluracil



(aus Wasser in Nadeln vom Schmp. 160°) übergeht, welches sich durch Erwärmen mit Alkohol in HBrO und und obiges Monobromproduct verwandelt. Aus letzterem werden durch starkes Ammoniak bei 200° geringe Mengen gelblicher, bei 275° schmelzender Nadeln (anscheinend Amidoimidomethyluracil) erhalten. Jodmethyl und Imidomethyluracil geben bei 140° ein Jodhydrat $(C_5H_6N_3O.CH_3)_2HJ$ in Kryställchen vom Schmp. 212°; das daraus mit Kaliumcarbonat abgeschiedene Methylimidomethyluracil $(C_5H_6N_3O.CH_3)$ krystallisirt aus heissem Wasser in Prismen vom Schmp. 312°, liefert die Salze $C_6H_9N_3O.HCl + H_2O$ und $(C_6H_9N_3O)_2H_2SO_4$ (Schmp. 270°) und liefert beim Erhitzen mit Barythydrat Methylamin.

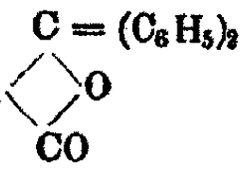
Aus Guanidincarbonat und Methylacetessigester wird auf analogem Wege (s. o.) Imidodimethyluracil $NH:C\begin{cases}NH.C(CH_3)\\NH.CO\end{cases}CCH_3$ erhalten (kuglige Aggregate vom Schmp. 320°; $C_6H_9N_3O.H_2SO_4$ Schmp. 265°; $C_6H_9N_3O.HNO_3$ Schmp. 200°). — Imidophenyluracil $C_{10}H_9N_3O$, ein unlösliches amorphes Pulver vom Schmp. 294°, entsteht aus Benzoylessigester und Guanidincarbonat. Gabriel.

Vergährung der Kartoffelstärke durch das Buttersäureferment, von A. Villiers (*Compt. rend.* 112, 536—538). Bei dieser Vergährung (*diese Berichte* XXIV, Ref. 272) tritt neben den das Hauptproduct bildenden Dextrinen zu etwa 3 ‰ ein Kohlenhydrat, Cellulosin, auf, welches sich nach einigen Wochen aus dem Alkohol (der zur Abscheidung der Dextrine gedient hat) in radialfaserigen Krystallen absetzt und aus ziemlich viel warmem Wasser in Krystallen von der Formel $(C_6H_{10}O_5 + 1^1/_2\,aq)_x$, aus Alkohol als Verbindung $(C_6H_{10}O_5)_6.C_2H_6O.5H_2O$ anschiesst. Es löst sich in Wasser von 15° zu 1.3 pCt., von 70° zu 15—16 pCt., hat $[\alpha]_D = +159^0\,42'$ (auf entwässerte Substanz bezogen) und vergährt weder, noch reducirt es Fehling'sche Lösung, reagirt nicht mit Phenylhydrazin und wird durch kochende, verdünnte Mineralsäuren sehr langsam völlig in Glucose verwandelt. — Neben dem Cellulosin tritt ein unlösliches Product in amorphen, weissen Flocken auf, welche die Zusammensetzung der Cellulose aufweisen und durch kochende, verdünnte Säuren nur äusserst langsam in Glucose übergehen. — Andere Stärkesorten als die Kartoffelstärke vergähren zwar ebenfalls durch Buttersäureferment, doch sind die Producte anscheinend nicht immer identisch. Gabriel.

Ueber Ptomaïne, von Oechsner de Coninck (*Compt. rend.* 112, 584—585). Verfasser hat folgende Salze des früher (*diese Berichte* XXIII, Ref. 593) beschriebenen Ptomaïns dargestellt: $C_{10}H_{15}N.HBr$, weisse, an der Luft sich röthende Nadeln; $(C_{10}H_{15}N)_2PtCl_4$, hellbraune Blättchen vom Schmp. ca. 206°; $(C_{10}H_{15}N)HAuCl_4$, hellgelbe, in kaltem Wasser unlösliche Fällung. Das Jodmethylat, $C_{10}H_{15}N.CH_3J$, giebt in warmer, alkoholischer Lösung mit einem Tropfen starker Kalilauge sofort eine lebhafte Röthung, welche bald braun wird; nach einer Stunde zeigt diese Lösung eine grünlichblaue Fluorescenz. Gabriel.

Ueber die Chloride der zweibasischen Säuren, von Victor Auger (*Ann. Chim. Phys.* [6] 22, 289—368). Diese Arbeit hatte sich ursprünglich als Ziel nur das Studium des Succinylchlorides und die Beschaffung neuer Beweise für die unsymmetrische Constitution desselben (*diese Berichte* XXI, Ref. 610) genommen. Die Ausdehnung

auf andere Chloride erschien im Verlaufe der Untersuchung nothwendig und die Wahl charakteristischer Vertreter natürlicher Gruppen wurde in Berücksichtigung der gegenseitigen Stellung der beiden Carboxylgruppen getroffen. I. Säuren, welche die beiden Hydroxyle in der γ-Stellung enthalten. Phtalylchlorid. Unter den Thatsachen, welche gegen die unsymmetrische Constitution des Phtalylchlorides angeführt werden können, ist das Verhalten des Chlorides gegen Ammoniak nach Kuhara (*Americ. Chem. Journ.* 8, 26) bemerkenswerth. Zufolge den Beobachtungen dieses Chemikers entsteht bei der Einwirkung von trockenem Ammoniak auf Phtalylchlorid Phtalimid in theoretischer Menge; liess er das Chlorid aber auf wässeriges Ammoniak einwirken, so bildete sich nur Phtalaminsäure. Bei einem Versuche erhielt er einen bei 192° schmelzenden Körper von der Formel $C_8H_4O_2 . NH$, dessen wiederholt versuchte Darstellung nicht mehr gelang. Verf. nahm das Studium dieser Reaction wieder auf. Die Ergebnisse seiner Versuche, welche denen Kuhara's widersprechen, sind in *diesen Berichten* XXI, Ref. 610 angeführt. — Succinylchlorid. Die Versuche über die Einwirkung von Succinylchlorid auf Benzol in Gegenwart von Chloraluminium, welche zur Synthese des symmetrischen Diacetons

$$C_2H_4 < \begin{matrix} CO . C_6H_5 \\ CO . C_6H_5 \end{matrix}$$ und des Lactons 

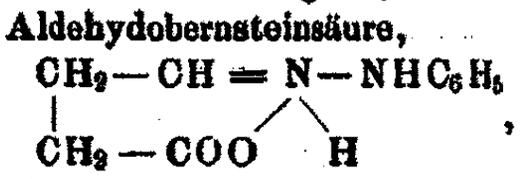
und der aus letzterem sich ableitenden Diphenyl-γ-oxybuttersäure geführt haben, sind an oben bezeichneter Stelle beschrieben, ebenso auch das Verhalten des Succinylchlorides gegen Ammoniak. In beiden Versuchsreihen bildeten die dem symmetrischen Chloride entsprechenden Producte ungefähr 10 pCt. der vom unsymmetrischen ableitbaren.

Sulfosuccinyl. Weil bei der Einwirkung von Succinylchlorid auf Schwefelalkalien eine geringe Ausbeute gewonnen wird, wurde zur Darstellung des Sulfosuccinyls die Reaction des Phosphorpentasulfides auf Bernsteinsäure versucht. Beide Substanzen, zu gleichen Theilen innig gemengt, wurden in einer Retorte, die durch einen langen Hals mit einer tubulirten und mit einer langen Abzugsröhre versehenen Vorlage verbunden war, erhitzt, bis die Reaction eingeleitet war. Dieselbe vollzieht sich äusserst lebhaft; sobald sie ruhiger wird, erhitzt man den Boden der Retorte von Neuem und treibt den Inhalt in fünf bis zehn Minuten über.

In der Retorte bleibt ein schwammiger Rückstand, in der Vorlage befindet sich eine klare gelbe Flüssigkeit, die mit weissen Krystallen von Bernsteinsäure erfüllt ist. Man saugt die auf 30° erwärmte

Flüssigkeit von den Krystallen ab und destillirt das Filtrat, welches eine kleine Menge Thiophen enthält (siehe Volhard und Erdmann *diese Berichte* XVIII, 454), im Vacuum. Die Hauptmenge, etwa vier Fünftel, gehen unter 20 mm Druck bei 130°, der Rest bei etwa 155° über. Der erste Antheil besteht aus Sulfosuccinyl (25—30 pCt. der angewandten Bernsteinsäure), der zweite aus Bernsteinsäureanhydrid. — Zur Bestimmung der Stellung des Schwefels im Moleküle wurden die Hydrazine dargestellt. Isothiosuccinophenylhydrazinsäure. Aus der Mischung der Lösungen gleicher Moleküle Phenylhydrazin und Sulfosuccinyl scheiden sich warzenförmige Aggregate der geschwefelten Hydrazinsäure aus. Dieselbe ist unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in kaltem, leicht in heissem Alkohol. In alkoholischer Lösung geht es langsam, bei seinem Schmelzpunkte (120°) sofort unter Ausgabe von Schwefelwasserstoff in unsymmetrisches Succinylphenylhydrazid, $C_2H_4\begin{matrix}C=N-NHC_6H_5\\ \diagup\diagdown O\\ C=O\end{matrix}$ über. Diese Verbindung, welche als weisses, krystallisches Pulver auch erhalten wird, wenn man eine lauwarme wässerige Lösung von Sulfosuccinyl in eine auf dem Wasserbade erwärmte Lösung von Phenylhydrazin giesst, schmilzt bei 216° und kann bei höherer Temperatur ohne zu reichliche Zersetzung destillirt werden. Das Destillat wird von kochendem Alkohol gelöst und krystallisirt daraus in grossen farblosen Blättern, welche bei 155° schmelzen, also bei derselben Temperatur, wie das α-Succinylphenylhydrazin von Hötte (*diese Berichte* XX, Ref. 255). — Succinylphenylhydrazinsäure $C_2H_4<\begin{matrix}CONH-NHC_6H_5\\ COOH\end{matrix}$ entsteht, wenn gleiche Moleküle Phenylhydrazin und Bernsteinsäureanhydrid in kalter alkoholischer Lösung auf einander wirken. Die bei 110—120° schmelzende Substanz geht unter Abgabe von Wasser in das symmetrische Hydrazid von Hötte über. — Die hier beschriebene Hydrazinsäure kann mit der Thiosuccinylphenylhydrazinsäure nicht die gleiche Constitution haben, weil aus dieser ein vom symmetrischen verschiedenes Hydrazin hervorgeht. Verf. ertheilt der Thiosäure deshalb nach Analogie von Wallach's Isothioaniliden die Constitutionsformel $C_2H_4\begin{matrix}C=N-NHC_6H_5\\ SH\\ COOH\end{matrix}$. — Reduction des Sulfosuccinyls. Natriumamalgam wirkt auf Sulfosuccinyl ein, ohne Schwefel zu entziehen ($C_4H_7O_2S + 2Na + H_2O = C_4H_4O_2SHNa + NaOH$). Das Reactionsproduct ist nicht krystallisirbar, geht aber mit Phenylhydrazin eine in kleinen silberglänzenden

Blättchen krystallisirende Verbindung ein, welche der Analyse zufolge das Hydrazid der Aldehydobernsteinsäure,



zu sein scheint. — Säuren, welche die beiden Hydroxyle in der β-Stellung haben. Malonylchlorid $CH_2<^{COCl}_{COCl}$. Die Darstellung dieses Chlorides gelang durch Einwirkung von Thionylchlorid auf Malonsäure. Erhitzt man beide Substanzen in einem mit Rückflusskühler verbundenen Kolben, so löst sich die Malonsäure langsam. Ist die Lösung vollständig, so destillirt man im Vacuum und kühlt die Vorlage mit Eis. Malonylchlorid ist eine farblose Flüssigkeit, welche unter 27 mm Druck bei 58° siedet. Aus 50 g Malonsäure wurden nur etwa 28 g Chlorid erhalten. — Dibenzoylmethan. Lässt man Malonylchlorid in Gegenwart von Chloraluminium direct auf Benzol wirken, so erhält man sehr geringe Ausbeute. Lässt man aber zuvor Malonylchlorid in Gegenwart eines neutralen Lösungsmittels auf einen grossen Ueberschuss von Chloraluminium wirken, so tritt selbst bei gewöhnlicher Temperatur eine lebhafte Reaction ein, die sich bei 35° vollendet. Auf 1 Mol. Malonylchlorid wird 1 Mol. Chlorwasserstoff entbunden. Die Schwefelkohlenstofflösung enthält Säurechlorid in Verbindung mit Chloraluminium. Wird nun nach Verdunstung des grösseren Theils des Schwefelkohlenstoffes Benzol und Aluminiumchlorid zugegeben, so beginnt von Neuem eine reichliche Entbindung von Chlorwasserstoff. Man erwärmt bis auf 40° und giesst die Masse in kaltes Wasser. Die oben schwimmende Benzollösung enthält Dibenzoylmethan neben einer organischen Aluminiumverbindung. Das Dibenzoylmethan zeigte alle Eigenschaften, die dasselbe kennzeichnen, und liefert somit den Beweis, dass das Malonylchlorid symmetrisch aufgebaut ist. Bei einigen Darstellungen wurde auch die Bildung von Benzoylessigsäure beobachtet. — Aethylmalonsäure. Das Chlorid der Aethylmalonsäure wurde durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die Säure bei gewöhnlicher Temperatur und Destillation im Vacuum erhalten. Es bleibt selbst bei 0° noch flüssig. Mit Benzol in Gegenwart von Chloraluminium bildet es Dibenzoyläthylmethan, eine in farblosen Nadeln krystallisirende Verbindung vom Schmp. 87°. Steigt während der Reaction mit Aluminiumchlorid die Temperatur auf 70—80°, so entsteht neben dem Diketon noch eine ansehnliche Menge Propylphenylketon und eine noch nicht weiter untersuchte, bei 54° schmelzende Verbindung, welche mit Alkalien schön roth gefärbte Salze liefert. — Methylditoluylmethan, $CH_3-CH<^{COC_6H_4-CH_3}_{COC_6H_4-CH_3}$, durch Einwirkung von Methylmalonylchlorid auf Toluol erhalten, bildet

weisse, bei 192° schmelzende Nadeln. — Die Bildung von Diäthylbenzoyläthylmethan durch Einwirkung von Aethylmalonylchlorid auf Aethylbenzol siehe *diese Berichte* XXIII, Ref. 174 (vergl. auch XXIII, Ref. 143). — Malonylchlorid und seine Homologen gestatten sonach die Darstellung zahlreicher aromatischer Diketone und der von denselben abstammenden gemischten Ketone. — Säuren, welche die beiden Hydroxyle in der γ-Stellung enthalten. Glutarylchlorid. Das Verhalten der Glutarsäure erschien für die vorliegende Arbeit von Bedeutung deshalb, weil die Glutarsäure der Phtalsäure und Bernsteinsäure darin ähnlich ist, dass sie sehr leicht ein Anhydrid bildet, andererseits aber von denselben sich dadurch unterscheidet, dass sie die beiden Hydroxyle nicht in der γ-Stellung enthält. Muss, damit ein unsymmetrisches Chlorid entstehe, der Einwirkung des Phosphorpentachlorides die Bildung eines Anhydrides vorausgehen, auf welcher das Perchlorid des Phosphors nur in der Art wirken kann, dass es ein mit beiden Valenzen an dasselbe Kohlenstoffatom gebundenes Sauerstoffatom wegnimmt, so war ein unsymmetrisches Chlorid der Glutarsäure zu erwarten; ist dagegen die γ-Stellung der Hydroxyle Vorbedingung, so musste ein symmetrisches Chlorid entstehen. — Glutarylchlorid wurde in Benzol gelöst und mit Aluminiumchlorid in kleinen Antheilen versetzt. Das Reactionsproduct wurde in angesäuertes Wasser gegeben und die ausgeschiedene leichtere Schicht mit einer Lösung von Natriumcarbonat gewaschen. Nachdem das Benzol abdestillirt ist, erstarrt der Rückstand zu einer butterartigen Masse, aus welcher farblose, fettglänzende Schüppchen gewonnen werden, die bei 62—63° schmelzen und in warmem Alkohol, in Aether und Benzin leicht löslich sind. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $C_3H_6(COC_6H_5)_2$. Durch kochende conc. Kalilauge wird die Verbindung nicht angegriffen, sie besitzt also nicht die Natur eines Anhydrides; dagegen bildet sie ein Dioxim von der Formel $C_3H_6(CNOHC_6H_5)_2$, welches in kurzen dicken Nadeln vom Schmp. 149—151° auftritt. Sonach ist für die Verbindung der Charakter eines Diketons dargethan. — γ-Benzoylbuttersäure, $C_6H_5—COCH_2—CH_2—CH_2—CO_2H$. Wird die Natriumcarbonatlösung, mit welcher die Benzollösung des Reactionsproductes gewaschen wurde, mit Salzsäure übersättigt, so scheidet sich ein Harz aus, welches in Alkohol haltendem, kochendem Wasser gelöst werden kann, und daraus in langen flachen, äusserst dünnen Nadeln krystallisirt. Die reine Substanz schmilzt bei 125—126° und entspricht der Formel $(CH_2)_3<\begin{matrix}COC_6H_5\\COOH\end{matrix}$. γ-Benzoylbuttersäure bildet ungemein leicht lösliche Alkalisalze und ein schwer lösliches Barymsalz. — Sebacylsäure (die beiden Hydroxyle in ϑ-Stellung enthaltend). Sebacylchlorid ist eine sehr zähe, farblose Flüssigkeit, welche

im Vacuum ohne Zersetzung destillirt werden kann, unter normalem Drucke aber durch Erhitzen völlig zerstört wird. Lässt man das Chlorid bei 200° auf sebacylsaures Natrium wirken, so lässt sich aus der krystallinischen Masse mit kochendem Benzol Sebacylsäureanhydrid ausziehen. Es krystallisirt in kleinen lichtgelben, zu rundlichen Körnern vereinigten Krystallen, die bei 78° schmelzen. — Wirkt Sebacylchlorid in Gegenwart von Aluminiumchlorid auf Benzol, so entsteht als Hauptproduct Dibenzoyloctan, $C_8H_{16}<\begin{smallmatrix}COC_6H_5\\COC_6H_5\end{smallmatrix}$, welches in sternförmig gruppirten Nadeln krystallisirt, die bei 88—89° schmelzen. Dieses Diketon ist durch besondere Beständigkeit ausgezeichnet; es wird beim Kochen mit wässeriger oder alkoholischer Kalilauge kaum angegriffen. Als secundäres Product entsteht bei der erwähnten Reaction Benzoylnonylsäure, $C_8H_{16}<\begin{smallmatrix}COC_6H_5\\COOH\end{smallmatrix}$. Dieselbe wird entweder durch Einwirkung von Benzol auf Sebacylsäureanhydrid gebildet, $C_8H_{16}<\begin{smallmatrix}CO\\CO\end{smallmatrix}>O + C_6H_6 = C_8H_{16}<\begin{smallmatrix}COC_6H_5\\COOH\end{smallmatrix}$, oder durch Zersetzung eines intermediären Chlorides, $C_8H_{16}<\begin{smallmatrix}COC_6H_5\\COCl\end{smallmatrix}$. Man gewinnt sie auf gleiche Weise wie die oben beschriebene γ-Benzoylbuttersäure. Sie bildet grosse silberglänzende Blätter, welche bei 78—79° schmelzen. — Es scheint sonach begründet, dass Bernsteinsäure und Phtalsäure unsymmetrische Chloride liefern und dass das Sulfosuccinyl ein Analoges des Thiophtalides ist. Dagegen scheint die Fähigkeit, unsymmetrische Chloride zu bilden, auf diejenigen Säuren beschränkt zu sein, welche die Carboxylgruppe in der γ-Stellung enthalten.

Schertel.

Industrielle Bereitung der Milchsäure, von Georges Jaquemin (*Bull. soc. chim.* [3] 5, 294—298). Das Milchsäureferment bedarf zu seiner Entwicklung zuckerhaltiger und stickstoffhaltiger Substanzen und Nährsalze, des Zutrittes von Luft und eines beständig neutralen Mittels. Als solches dient der durch Diastase verzuckerte Malzaufguss. Derselbe wird bei 50° hergestellt, um die Bildung von Maltose zu begünstigen und die von Dextrin einzuschränken; später wird die Temperatur auf 65° gesteigert und zuletzt zum Sieden erhitzt. Der Würze, welche mehr stickstoffhaltige und mineralische Substanzen erhält, als der Lebensprocess der Hefe erheischt, wird noch eine Lösung von Maltose und Glykose oder geklärter Rübensaft zugegeben. Darauf wird sie mit Calciumcarbonat versetzt und reines Milchsäureferment eingesäet. Die Gährung erfolgt bei 45° in mit dichter Leinwand bedeckten Kufen oder so vorgerichteten Gefässen, dass ein genügender Zutritt filtrirter Luft stattfindet. Nach Beendigung der Gährung werden die noch vorhandenen eiweissartigen Stoffe

durch Tannin gefällt und darauf das milchsaure Calcium durch Eindampfen und Krystallisation gewonnen.

Schertel.

Ueber Benzylidenbiuret und Chlorbenzylidenthiobiuret, von John J. Abel (*Americ. Chem. Journ.* 13, 114—119). Angeregt durch die Arbeit von E. Lüdy (*diese Berichte* XXII, Ref. 579) versuchte Verfasser eine in Wasser oder Alkohol unlösliche Harnstoffverbindung durch Einwirkung von Benzalchlorid auf Harnstoff zu gewinnen. Es wurde Benzylidenbiuret erhalten, welches zur Bestimmung von Harnstoff zwar nicht tauglich ist, aber doch näher untersucht wurde. Die Vereinigung beider Substanzen erfolgt bei 198—200° nach der Gleichung $C_6H_5CHCl_2 + 3CON_2H_4 = C_9H_9N_3O_2 + 2NH_4Cl + CNOH$. Das Biuret krystallisirt aus heissem Wasser entweder in grossen, glänzenden, rhombischen Prismen oder in Büscheln feiner Nadeln; ihre Zusammensetzung wurde durch Analyse und das Moleculargewicht nach Raoult's Methode festgestellt. Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 258°; bei derselben Temperatur tritt auch Zersetzung ein. Die Substanz ist schwer löslich in Phenol, heissem Wasser und Alkohol, sehr wenig in Aether und Chloroform. Die wässerige Lösung wird durch die meisten Metallsalze gefällt. Es liess sich nicht feststellen, ob das Benzyliden zwei Wasserstoffatome derselben Amidgruppe vertrete oder nicht. Wird Benzylidenbiuret mit Barytwasser gekocht, so spaltet es sich nach der Gleichung $C_9H_9N_3O_2 + 3H_2O = C_6H_5CHO + CON_2H_4 + NH_4OH + CO_2$. — Benzalchlorid und Schwefelharnstoff wirken heftig aufeinander. Lässt man die Reactionstemperatur 150° nicht überschreiten, so erhält man eine röthlichgelbe, körnige Masse, aus welcher man eine schneeweisse, krystallische Verbindung der Zusammensetzung $C_9H_{10}ClN_2S_3$ gewinnt ($C_6H_5CHCl_2 + 2CSN_2H_4 = C_9H_{10}ClS_2N_3 + NH_4Cl$). Die Formel der vom Verfasser Chlorbenzylidenthiobiuret genannten Verbindung wurde durch Analyse und Moleculargewichtsbestimmung (nach Raoult) ermittelt. Brodsky's Benzylidenbiuret wird bei der Reaction nicht gebildet. Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Schertel.

Ueber den Eintritt der Halogene in die aromatischen Kohlenwasserstoffe, von G. Errera (*Gazz. chim.* XXI, 103—110). Verfasser hatte früher (*diese Berichte* XXI, Ref. 85) sowohl beim Bromiren von Benzylchlorid als auch beim Chloriren von Parabromtoluol ein aus Parabrombenzylchlorid und Parabrombenzylbromid bestehendes Gemenge erhalten. Neuerdings (*diese Berichte* XXIII, Ref. 657) kommt Srpek zu abweichenden Resultaten, indem ihm seine Analysen neben der Anwesenheit jener Verbindungen auch diejenige eines höher als zweifach substituirten Toluols, sowie diejenige einer im Kern chlorirten Verbindung ergeben haben. Verfasser muss nach Wieder-

aufnahme seiner früheren Versuche die damaligen Resultate aufrecht erhalten, da sich einerseits aus den Analysen von Sroek selbst, im Gegensatz zu diesem, die Anwesenheit eines mehr als zweifach substituirten Toluols nicht herausrechnen lässt, andererseits die Analysen eines Präparates von mittlerem Schmelzpunkt (49°) ergaben, dass alles Chlor in demselben in der Seitenkette vorhanden war. Das Vorhandensein von im Kern chlorirten Producten ist für die niedrigst schmelzenden und die flüssigen Reactionsproducte möglich, aber wenig wahrscheinlich. Foerster.

Ueber die aus Amidobenzoësäuren und Acetessigäther entstehenden Producte, von G. Pellizzari (*Atti d. R. Acc. d. Lincei*, Rndct. 1890, II. Sem., 332—335). Metaamidobenzoësäure wirkt analog dem Anilin auf Acetessigäther nach zwei verschiedenen Richtungen ein. Kocht man gleiche moleculare Mengen der beiden Körper mit der gleichen Menge Alkohol am Rückflusskühler, so erhält man unter Wasseraustritt Aethylcrotonamidobenzoësäure, $CH_3C(NH.C_6H_4CO_2H) = CH.CO_2C_2H_5$, durchsichtige, weisse Prismen vom Schmp. 137°, welche in Alkohol und Aether leicht löslich sind und durch Wasser zum Theil schon in der Kälte, rasch und glatt in der Wärme durch Wiedereintritt eines Moleküls Wasser gespalten werden. Erwärmt man Metaamidobenzoësäure mit Acetessigäther in gleichen molecularen Mengen, so tritt ein Molekül Alkohol aus, und man erhält Metaacetylacetamidobenzoësäure, $CH_3COCH_2CONH.C_6H_4.CO_2H$, welche man, nachdem durch Aether unangegriffenes Ausgangsmaterial entfernt ist, aus Alkohol umkrystallisirt; die Säure bildet weisse Krystalle vom Schmp. 172—173°, ihr Silbersalz ist amorph. Weder bei dieser noch bei der vorhergehenden Säure glückte es, analog den entsprechenden Anilinverbindungen durch Condensation zu Chinolinderivaten zu gelangen. Anthranilsäure giebt mit Acetessigäther nur eine Verbindung, nämlich Orthoacetylacetamidobenzoësäure, welche aus Alkohol in weissen Nadeln krystallisirt; dieselben schmelzen unter Zersetzung bei 160°. Foerster.

Physiologische Chemie.

Ueber das Myohämatin, von C. A. Mac Munn (*Zeitschr. f. physiol. Chem.* 13, 497—499). Verfasser hält, entgegen den Ansichten von L. Levy (s. *diese Ber.* XXIV, Ref. 279), an seiner Meinung fest, dass die Histohämatine ebenso, wie das Myohämatin; als besondere Mutterpigmente mit ähnlichen respiratorischen Eigenschaften, wie Hämoglobin,

aufzufassen sind; dass ferner das modifizirte Myohämatin, wenn auch verwandt mit Hämochromogen, nicht mit demselben identisch ist und nicht aus Hämoglobin entstanden sein könne. In Bezug auf die einzelnen Gründe siehe die Abhandlung.

Krüger.

Ueber das Theophyllin, einen neuen Bestandtheil des Thees, von A. Kossel (*Zeitschr. für physiol. Chem.* 18, 298—308). Ein Theil der Resultate ist in *diesen Berichten* XXI, 2164 veröffentlicht. Folgendes ist hinzuzufügen: Theophyllin giebt, wie Caffeïn, beim Oxydiren mit Salzsäure und chlorsaurem Kali Dimethylalloxan, welches durch Reduction mit Schwefelwasserstoff in Tetramethylalloxantin übergeht. Das Theophyllin ist demnach als Dimethylxanthin aufzufassen, in welchem sich beide Methylgruppen im Alloxankern befinden.

Krüger.

Ueber die densimetrische Bestimmung des Zuckers im Harn, von V. Budde (*Zeitschr. f. physiol. Chem.* 18, 326—338). Der Gehalt des diabetischen Harns an Zucker soll nach Roberts und Anderen aus der Dichten-Differenz des Harns vor und nach der Gährung durch Multiplication mit einem constanten Factor berechnet werden können. Verfasser zeigt nun durch einige mathematische Betrachtungen, dass für jede Variation, sei es in der Zuckermenge, sei es im Verlaufe des Gährungsprocesses und den begleitenden Nebenumständen, wie Contraction des Harns in Folge von Alkoholbildung, der Factor selbst entsprechende Veränderungen erleidet, welche wesentlich in derselben Richtung verlaufen und den Factor bei grösserem Zuckergehalt verringern. Die densimetrische Bestimmung kann daher bis jetzt für eine exacte, wissenschaftliche Methode nicht gelten, doch kann sie für klinische Zwecke wohl geeignet werden, wenn durch correct ausgeführte Versuchsreihen mit diabetischen Harnen die Variabilität des Factors ermittelt ist.

Krüger.

Ueber den Gehalt der Organe und Gewebe an Wasser und festen Bestandtheilen bei hungernden und durstenden Tauben im Vergleich zu dem bezüglichen Gehalt bei normalen Tauben, von S. M. Lukjanow. (*Zeitschr. für physiol. Chem.* 18, 339—351).

Ueber den Lecithingehalt der Pflanzensamen, von E. Schulze und E. Steiger (*Zeitschr. für physiolog. Chem.* 18, 365—384). Die Verfasser bestätigen die von A. Beyer gemachte Angabe, dass aus Lupinensamen, welche mittels Aethers entfettet sind, durch Alkohol eine fettartige Substanz extrahirt wird, welche weit reicher an Phosphor ist, als das durch Aether gelöste Fett, und finden Lecithin in diesem alkoholischen Extract. Da demnach bei der Entfettung durch Aether nicht alles Lecithin aufgenommen wird, so sind die aus dem Phosphorgehalt der Aetherextracte für den Lecithingehalt der Pflanzensamen

berechneten Zahlen als falsch anzusehen, dieselben müssen nach Vorschrift der Verfasser aus dem Phosphorgehalt der vereinigten Aether- und Alkoholextracte ermittelt werden (siehe auch *diese Berichte* XXIV, 71).

Krüger.

Beitrag zur Kenntniss des Verhaltens des Harnes bei der Melanurie, von R. v. Jaksch (*Zeitschr. für physiol. Chem.* 18, 385—394). Melanogen- oder melaninhaltige Harne werden selbst durch verdünnte Eisenchloridlösung intensiv schwarz gefärbt. Der in solchen Harnen mit Nitroprussidsalzen, Laugen und Säuren entstehende Farbstoff ist Berlinerblau; doch hängt diese Berlinerblau-Reaction nicht mit der Ausscheidung von Melanogen und Melanin zusammen. Sie findet sich auch bei anderen — wie es scheint — vor allen an indigoliefernder Substanz reichen Harnen.

Krüger.

Ein Beitrag zur Kenntniss des Adenins, von G. Thoiss (*Zeitschr. für physiol. Chem.* 18, 395—398). Ein Wasserstoffatom der im Adenin und Hypoxanthin vorkommenden Gruppe »Adenyl« $C_5H_4N_4$ kann durch Alkoholradicale ersetzt werden. Das durch Erhitzen von Adenin mit Benzylchlorid dargestellte Benzyladenin löst sich leicht in Säuren und wird durch Alkalien wieder gefällt; es bildet eine in Ammoniak unlösliche Silberverbindung. Durch salpetrige Säure wird es in Benzylhypoxanthin umgewandelt.

Krüger.

Ueber die Aufnahme des Eisens in den Organismus des Säuglings, von G. Bunge (*Zeitschr. für physiol. Chem.* 18, 399—406).

Untersuchungen über die schwarzen Farbstoffe der Choroidea und verwandte Pigmente, von Eugen Hirschfeld (*Zeitschr. für physiol. Chem.* 18, 407—431). Die sorgfältig abpräparirte und zerschnittene Choroidea von Rinderaugen wird mit reichlichen Mengen von Wasser gewaschen, dann der Reihe nach mit 96 procentigem Alkohol, Aether und kalter 5procentiger Salzsäure extrahirt. Der Rückstand wird in der Wärme in 2procentiger Kalilauge gelöst und nach dem Erkalten mit Salzsäure gefällt. Der ausgewaschene und getrocknete Niederschlag wird wiederum mit Alkohol und Aether extrahirt. Der so gewonnene schwarze, glänzende Farbstoff ist unlöslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln, löslich in Laugen, concentrirter Salpetersäure und Schwefelsäure. Er wird durch Chlor in alkalischer Lösung entfärbt, ebenso durch Natriumamalgam. Beim Schmelzen mit Aetzkali entsteht neben Ammoniak Indol, Oxalsäure und geringe Mengen von Aminbasen (jedoch kein Brenzcatechin und keine Protocatechusäure), eine braungefärbte, in Alkohol unlösliche Säure, welche in ihren Reactionen mit dem ursprünglichen Farbstoff übereinstimmt, jedoch stickstofffrei ist. Durch sein Verhalten beim Schmelzen mit Aetzkali weicht das Pigment der Choroidea von den Huminsubstanzen ab.

Krüger.

Beiträge zur Kenntniss des Adenins, Guanins und ihrer Derivate, von S. Schindler (*Zeitschr. f. physiol. Chem.* 18, 432 bis 444). Verfasser bestimmt in einzelnen thierischen Organen die Mengen von Guanin, Xanthin, Adenin und Hypoxanthin. Er trennt Guanin von Adenin und Hypoxanthin durch wässeriges Ammoniak und ermittelt aus dem Stickstoffgehalt des Gemenges von Adenin und Hypoxanthin die relativen Mengen der Bestandtheile. Durch Fäulniss mit Pancreasinfus bei Luftabschluss gehen Adenin in Hypoxanthin und Guanin in Xanthin über. Bei der Selbstgährung der Hefe verschwinden die in der Hefe vorhandenen Mengen der Basen im Verlauf von 72 Stunden vollständig. Krüger.

Ueber Lösung und Fällung von Eiweisskörpern durch Salze, von Ph. Limbourg (*Zeitschr. f. physiol. Chem.* 18, 450—463). Verfasser untersucht die Veränderungen, welche Fibrin in concentrirten Lösungen anorganischer Salze und Lösungen von Harnstoff zeigt und bestätigt durch Versuche an Fibrinlösungen und Eieralbumin die Eigenschaft der Salze, die Coagulationstemperaturen der Eiweissstoffe zu erniedrigen. Bezüglich der Einzelheiten muss auf die Abhandlung selbst verwiesen werden. Krüger.

Ueber die Schalenhäute von Protopterus annectens, von Georg Walter (*Zeitschr. f. physiol. Chem.* 18, 464—476). Die lufttrockenen Schalenhäute enthalten 6.88 pCt. Wasser, 28.165 pCt. Asche und 64.955 pCt. organische Substanz, Mucin. Die Asche zeichnet sich durch hohen Gehalt an Kieselsäure, Calcium, Eisen und Aluminium aus; die Analyse des Schlammes, in welchem die Thiere leben, ergab dasselbe Verhältniss von Eisen + Aluminium zu Kieselsäure. Bezüglich der Bildung der Schalenhäute ist zu erwähnen, dass dieselben aus dem Secret der Hautschleimdrüsen, welches neben Mucin anorganische Salze, vor allem Calciumcarbonat enthält, unter Betheiligung des Schlammes entstehen. Krüger.

Beiträge zur Kenntniss der Eigenschaften der Blutfarbstoffe, von F. Hoppe-Seyler (*Zeitschr. f. physiol. Chem.* 18, 477—496). Hämochromogen mit Kohlenoxyd zusammengebracht, bringt die Spectralerscheinungen des Kohlenoxydhämoglobins und der mit Kohlenoxyd behandelten Blutkörperchen hervor. Die Entscheidung der Frage, ob in den genannten Verbindungen dieselbe Atomgruppe enthalten ist, welche das Kohlenoxyd bindet und die Lichtabsorptionen verursacht, führt Verfasser auf zweierlei Art herbei. Erstens müsste, falls eine Aenderung der Atomgruppe beim Uebergang von Kohlenoxydhämoglobin in Kohlenoxydhämochromogen stattfindet, auch eine Aenderung der Gastension, durch austretendes oder hinzutretendes Kohlenoxyd

sich zeigen, wenn der Versuch im zugeschmolzenen Rohr bei Anwesenheit überschüssigen Kohlenoxyds vorgenommen wird. Eine solche Aenderung der Gastension tritt nicht ein. Ferner nimmt Hämochromogen auf 1 Atom Eisen 1 Mol. Kohlenoxyd auf; dasselbe Verhältniss findet sich im Kohlenoxydhämoglobin. Verfasser nimmt daher an, dass in der That im Hämoglobin, wie im Farbstoff der Blutkörperchen eine solche bestimmte Atomgruppe vorhanden ist, die auch nach Abspaltung des Albuminats im Hämochromogen unverändert bleibt. Dieselbe ist identisch mit derjenigen, welche im arteriellen Blut und im Oxyhämoglobin 2 Atome Sauerstoff an der Stelle eines Moleküles Kohlenoxyds gebunden enthält. Das Hämochromogen ist ein Bestandtheil der Oxyhämoglobine, der Hämoglobine, der Kohlenoxydhämoglobine, sowie der Farbstoffe in den rothen Blutkörperchen und kann durch einfache Abspaltung aus ihnen, selbst krystallisirt und nahezu quantitativ, erhalten werden. Zum Schluss giebt Verfasser die Wellenlängen der Absorptionsstreifen für Hämochromogen, CO-Hämoglobin und CO-Hämochromogen an. Krüger.

Beitrag zur Knop-Hüfner'schen Harnstoffbestimmungsmethode, von R. Luther, (*Zeitschr. f. physiol. Chem.* 18, 500—505). Verfasser bestätigt die Angabe von Fauconier (*Fres. Zeitschrift* 19, 508), dass bei dieser Methode ein Theil des Stickstoffs zu Salpetersäure oxydirt wird, und dass deren Bildung durch Traubenzucker verhindert wird. Ein weiterer Theil des Stickstoffs wird in der Lösung in Form von Verbindungen zurückgehalten, aus welchen er beim Destilliren mit Alkalien als Ammoniak entweicht. Krüger.

Ueber die Natur der Krystalle, welche sich in den Zellkernen der Leber finden, von V. Grandis (*Atti d. R. Acc. d. Lincei Rndct.* 1890, II. Sem., 213—219). Wie bereits frühere Beobachtungen ergaben, finden sich in den Zellkernen der Leber eigenthümliche Krystalle, welche bei den zur Untersuchung herangezogenen Lebern von Hunden besonders bei älteren Thieren zahlreich auftreten. Zu ihrer Gewinnung zieht man nach Beseitigung der umschliessenden Gewebetheile den die Krystalle enthaltenden Rückstand mit verdünnter Essigsäure aus, dampft ein nach genauer Neutralisation mittels Soda, reinigt den nun verbleibenden Rückstand in geeigneter Weise, wobei neben färbenden Substanzen kleine Mengen von Fettsäuren ausgezogen werden und nimmt schliesslich nach schwachem Ansäuern mit Salzsäure mit Alkoholäther auf. Beim Eindunsten erhält man zunächst einige Krystalle von Leucin, später gesteht der Abdampfrückstand zu prismatischen Krystallen des zerfliesslichen, in Alkohol leicht löslichen Chlorhydrates einer ebenfalls sehr leicht löslichen, in Nadeln krystallisirenden Base. Dieselbe reagirt stark alkalisch und giebt alle wesentlichen Alkaloïdreactionen; ihr Platinsalz ist in Wasser

reichlich löslich und krystallisirt in spindelförmigen Nadeln, welche sich rosettenartig anordnen. Bei 115° zersetzt es sich. Das Goldsalz bildet kleine, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Nädelchen.

Foerster.

Ueber die Zusammensetzung der Base, welche in den Krystallen der Zellkerne der Leber enthalten ist, von V. Grandis (*Atti d. R. Acc. d. Lincei. Rndct.* 1890, II. Sem., 230—235). Das Platinsalz der in den Zellkernen der Leber vorkommenden Base (vergl. das vorhergehende Referat) hat die Zusammensetzung $C_5H_{14}N_2(HCl)_2PtCl_4$: Die freie Base ist also ein Isomeres des Pentamethylendiamins. Obgleich sie mit diesem unter allen Basen gleicher Zusammensetzung die grösste Aehnlichkeit aufweist, ist sie doch nicht damit identisch. Während nämlich das Pentamethylendiamin (Cadaverin) mit 3 und 4 Molekülen $HgCl_2$ sich verbindet, bildet das Chlorhydrat der Base aus den Zellkernen der Leber mit 1 Mol. $HgCl_2$ ein in zerfliesslichen Würfeln oder rechtwinkeligen Prismen mit $2H_2O$ krystallisirendes Doppelsalz, welches sich über 100° zersetzt. Eine Benzoylverbindung vom Schmp. 175 bis 176° wurde erhalten, jedoch nicht analysirt. In physiologischer Beziehung hat die Base eine paralysirende Wirkung auf die Nervencentren, lässt aber Nerven und Muskeln unangegriffen. Verfasser schlägt für die neue Base den Namen Gerontin vor, da sie in den Lebern besonders von alten Hunden vorkommt. Die Krystalle in den Leberzellen sind wahrscheinlich das phosphorsaure Salz der Base, welches freilich bisher nur als körniger Niederschlag erhalten wurde; aber es liess sich feststellen, dass, je reicher eine Leber an Krystallen war, um so mehr Phosphate in ihr enthalten waren. Foerster.

Analytische Chemie.

Trennung von Titan, Chrom, Aluminium, Eisen, Baryum und Phosphorsäure bei Gesteinsanalysen, von Thomas M. Chatard (*Americ. Chem. Journ.* 13, 106—110). Für Analysen von Magnesiumsilicatgesteinen, welche kleine Mengen der in der Ueberschrift genannten Bestandtheile enthielten, wurde folgendes Verfahren ausgearbeitet: Kieselsäure und die Basen wurden aus dem mit Natriumcarbonat geschmolzenen Antheile bestimmt und dabei die Hydrate von Titan, Chrom, Eisen und Aluminium sammt der Phosphorsäure gemeinsam gefällt gewogen und dann mit Natriumbisulfat geschmolzen.

Die Lösung der Schmelze diente zur volumetrischen Bestimmung des Eisens. Zur Trennung der genannten Oxyde und zur Bestimmung des Baryums werden 2 g des Minerals mit verdünnter Schwefelsäure und einem beträchtlichen Ueberschusse reiner Flusssäure unter häufigem Umrühren erwärmt, bis Schwefelsäuredämpfe zu entweichen beginnen. Man giebt einige Tropfen Salpetersäure hinzu zur Oxydation des Eisenoxyduls und nochmals etwas Flusssäure und erhitzt zur völligen Austreibung der Flusssäure, bis starke Dämpfe von Schwefelsäure entweichen. Nun versetzt man mit 25 cc verdünnter Salzsäure, rührt fleissig um und treibt auf dem Wasserbade den grössten Theil der Salzsäure fort. Man wäscht nun die Masse in ein Becherglas, verdünnt mit 250—300 ccm heissen Wassers, lässt einige Stunden stehen und filtrirt (Hauptlösung). Der Rückstand enthält Baryumsulfat und bisweilen kleine Mengen Chromit und andere Mineralien derselben Art. Man schmilzt dieselben in einem kleinem Tiegel mit Natriumcarbonat und laugt die Schmelze mit heissem Wasser. Der Rückstand wird auf dem Filter mit Salzsäure gelöst, die Lösung auf ein geringes Volumen eingedampft und der Baryt gefällt. Das Filtrat vom Baryumsulfate wird der Hauptlösung zugefügt. Mit derselben vereinigt man auch die Lauge von der Schmelze, nachdem man sie mit Salzsäure angesäuert und die Chromsäure reducirt hat. Die völlig klare Hauptlösung, welche Eisen und Chrom als Sesquioxyde enthält, wird mit Ammoniak alkalisch gemacht und der Niederschlag wieder mit Salzsäure gelöst. Nach Zusatz einiger Tropfen Essigsäure erhitzt man zum Kochen und fügt Ammoniak in leichtem Ueberschusse hinzu. Auf diese Weise trennt man die Oxyde von der Magnesia und anderen Salzen. Der Niederschlag wird auf dem Filter in verdünnter Salzsäure gelöst und das ausgewaschene Filter in einem grossen Platintiegel eingeäschert. In diesen Tiegel bringt man auch die auf ein geringes Volumen eingeengte salzsaure Lösung, um dieselbe auf dem Wasserbade zu einem Teige einzudampfen. Man giebt dann gerade soviel Wasser hinzu, als die Salze löst, rührt in kleinen Portionen einen Ueberschuss von wasserfreiem Natriumcarbonat ein und schmilzt. Die Schmelze wird an den Wänden ausgebreitet, etwas abgekühlt, eine kleine Menge Natronsalpeter zugegeben und nochmals rasch geschmolzen, doch nicht länger als fünf Minuten flüssig erhalten. Durch Auskochen und Laugen erhält man ein titansäurehaltiges Pulver, welches frei von Chrom und Phosphorsäure ist. Dasselbe wird auf dem Filter mit verdünnter heisser Salzsäure gelöst, das eingeäscherte Filter mit Natriumbisulfat geschmolzen, in Wasser gelöst und der salzsauren Lösung zugegeben. Die Titansäure wird nach Gooch's Verfahren (*diese Berichte* XIX, Ref. 117) von Thonerde und Eisen getrennt. Nach der Zerstörung der Weinsäure durch Kaliumpermanganat und der Reduction des Ueberschusses des letzteren durch Schweflig-

säure versetzt der Verfasser die Lösung mit einem geringen Ueberschuss von Ammoniak, darauf mit Essigsäure und kocht unter Zusatz von Schwefligsäure. Der Titansäureniederschlag, welcher etwas Thonerde enthält, wird filtrirt und mit Wasser, welches Schwefligsäure und Essigsäure enthält, gewaschen. Auf diese Weise wird der Niederschlag frei von Mangan erhalten. Vor der schliesslichen Fällung der Titansäure soll man das gewöhnlich beigemengte Platin durch Schwefelwasserstoff fällen. — Die, Chromsäure und Phosphorsäure enthaltende, alkalische Lösung wird erhitzt und vorsichtig mit Ammoniumnitrat versetzt, bis keine weitere Fällung von Thonerde erfolgt. Die Ausscheidung von Thonerdephosphat ist vollständig, aber etwas Thonerde bleibt noch in Lösung. Man lässt den Niederschlag absetzen, decantirt die überstehende Flüssigkeit, wäscht den Niederschlag mit Ammoniumnitrat bis die gelbe Färbung verschwindet und löst ihn dann in verdünnter Salpetersäure, um die Phosphorsäure mit Molybdänlösung zu fällen. Die Fällung des Chroms aus dem angesäuerten Filtrate geschieht mit frisch bereitetem Schwefelammonium. Das Chromoxydhydrat wird nochmals mit verdünnter Salpetersäure gelöst und nach Baubigny's Verfahren (*diese Berichte* XVII, Ref. 216) von den letzten Spuren der Thonerde befreit. Dieses Verfahren giebt sehr gute Resultate, wenn die Menge der Thonerde gering und Eisenoxyd abwesend ist. Gröfsere Mengen Thonerde können durch Natriumbicarbonatlösung kaum frei von Chromat gewaschen werden. Ist Eisen vorhanden, so wird der Niederschlag desselben stets etwas Chrom enthalten. Die Beleganalysen zeigen sehr gute Uebereinstimmung.

Schertel

Apparat zur Bestimmung des Wassers bei Mineralanalysen, von Thomas M. Chatard (*Americ. Chem. Journ.* 8, 110—115). Um in Mineralien, welche das Wasser erst bei einer Temperatur frei geben, bei welcher Glas erweicht, das Wasser zu bestimmen, bedient sich Verfasser eines Apparates, welcher theilweise aus Platin gefertigt ist. Die nicht einfache Construction desselben kann ohne Abbildung nicht erläutert werden.

Schertel.

Nachweis des Coniins in einem Vergiftungsfalle, von Launcelot W. Andrews (*Americ. Chem. Journ.* 18, 123—128). Aus dem zur Untersuchung gegebenen Magen wurde nach Dragendorff's Vorschrift nach Alkaloïden gesucht und Coniin mit allen charakteristischen Eigenschaften erhalten. Die subcutane Einspritzung einer geringen Menge brachte bei einer Katze die Erscheinungen einer Coniinvergiftung hervor. Aus einem anderen Theile des Magens wurde Coniinchlorhydrat etwa 0,010 gr extrahirt und rein dargestellt zur Bestim-

mung des Atomgewichtes der Base. Dasselbe stimmte mit den Ergebnissen der qualitativen Prüfung überein. Aus den Speiseresten wurde ebenfalls Coniin in reichlicher Menge gewonnen. Schertel.

m-Phenylendiaminchlorhydrat als Reagens auf Wasserstoffhyperoxyd, von G. Denigés (*Bull. soc. chim.* [3] 5, 293). Lässt man in einer Röhre einen Tropfen einer 10 procentigen Lösung von *m*-Phenylendiaminchlorhydrat mit etwas Wasser und einem Tropfen Wasserstoffhyperoxyd einige Minuten sieden, so entwickelt sich eine sehr deutliche carminrote Färbung. Dieselbe wird verhüllt durch die Anwesenheit von Nitriten, welche das Reagens gelb färben. Um die Reaction von der Gegenwart der Nitrite unabhängig zu machen, versetzt man einige Tropfen Wasserstoffhyperoxyd mit etwa 2 Tropfen des Reagens und 1 ccm Ammoniak und erhitzt zum Sieden. Die anfangs farblose Mischung wird allmählich schön blau und um so tiefer, je mehr Wasserstoffhyperoxyd vorhanden war. Auf Zusatz einiger Tropfen concentrirter Kalilauge geht die blaue Farbe in roth über. Schertel.

Bestimmung des Glycerins durch eine alkalische Permanganatlösung, von Wm. Johnstone (*Chem. News* 63, 111.) Buttersäure, welche sechs Stunden lang mit verdünnter Schwefelsäure und Natriumbichromat gekocht worden war, ohne Angriff zu erleiden, wurde durch alkalische Lösung von Permanganat fast ganz (94 pCt.) zu Oxalsäure oxydirt. Sonach ist Allens Methode der Glycerinbestimmung in Oelen und Fetten nicht anwendbar, sobald dieselben Buttersäure enthalten. Schertel.

Reaction auf unterphosphorigsaure Salze, von F. H. Moerk (*Pharm. Journ. Trans.* 1891, 738). Die Reduction der Molybdänsäure zu der blauen Verbindung wird nicht nur durch unterphosphorige Säure (siehe E. J. Milhard *diese Berichte* XXII, Ref. 300), sondern auch durch andere reducirende Substanzen, namentlich durch Zinnchlorür bewirkt. Es ist deshalb zuverlässiger, statt Molybdänsäure ein wolframsaures Salz anzuwenden, welches noch die Gegenwart von 1 Gew.-Thl. unterphosphorigsaurem Calcium in 5000 Thln. Wasser durch tiefblaue Färbung anzeigt. Zur Mischung giebt man einen Krystall von Natriumsulfit, säuert dann mit Salpetersäure an, fügt ein gleiches Volum einer 1 procent. Lösung von Natriumwolframat hinzu und erwärmt. Die Färbung entsteht langsam. Schertel.

Neues über die Analyse von Ferrochrom, Ferroaluminium, Ferrowolfram, Ferrosilicium und Ferrotitan, von A. Ziegler (*Dingl. Journ.* 279, 163—166). Zum Aufschliessen von Ferrochrom,

Ferroaluminium, Ferrowolfram und Ferrosilicium hat sich bei Anwendung von 0.5—1 g Substanz eine Mischung von 6 g Natriumhydrat und 3 g Natriumnitrat gut bewährt. Es genügt ein etwa halbstündiges Schmelzen im Silbertiegel mit der kleinen russenden Flamme des Bunsenbrenners, um eine vollkommene Aufschliessung zu bewirken. Beim Behandeln der Schmelze mit Wasser gehen Chrom, Aluminium, Wolfram, Silicium in Gestalt ihrer Natronverbindungen in Lösung. Eisen und Mangan bleiben als Oxyde zurück, die sich ihrerseits leicht in Lösung bringen lassen. Zur Analyse von Ferrotitan ist es geeigneter, das Aufschliessen mit $NaHSO_4$ vorzunehmen. Fällt man aus der mit schwefliger Säure reducirten Lösung der Schmelze in bekannter Weise die Titansäure und schmilzt diese aufs Neue mit $NaHSO_4$, so ist die Trennung von Eisen und Titan eine vollständige.

Foerster.

Eine neue Art der analytischen Bestimmung von Aluminium in Ferroaluminium und Aluminiumstahl, von A. Ziegler (*Dingl. Journ.* 275, 526—528). Ferroaluminium kann durch Schmelzen mit $NaHSO_4$ (vergl. das vorhergehende Referat), Aluminiumstahl zweckmässig durch Salzsäure in Lösung gebracht werden. In dieser wird alles Eisen reducirt und alsdann mit Zinkoxyd die Thonerde gefällt. Der Niederschlag wird in Salzsäure gelöst, mit Ammoniak wieder gefällt und nach dem Glühen andauernd mit Soda geschmolzen. Aus der Lösung der Schmelze wird die Hauptmenge der Thonerde durch Kohlensäure niedergeschlagen und die letzten Mengen alsdann nach dem Ansäuern mit Salzsäure durch Ammoniak gefällt. Man löst wieder in Salzsäure, fällt mit Ammoniak, glüht und wägt.

Foerster.

Ueber ein allgemeines Verfahren zur Analyse des Branntweins und künstlichen Alkohols, von Ed. Mohler (*Compt. rend.* 112, 53—55). In der destillirten, auf 50 Alkoholometergrade gebrachten Flüssigkeit werden bestimmt 1) die Ester durch Kochen mit Kali und Zurücktitriren des Ueberschusses; 2) die Aldehyde durch Zusatz von Rosanilinbisulfit und darauf folgende Verdünnung, bis die eingetretene Färbung in der Intensität übereinstimmt mit der Färbung eines Musters von bekanntem Aldehydgehalt; 3) die höheren Alkohole, nachdem man die Aldehyde durch Destillation mit Anilinphosphat zurückgehalten hat, colorimetrisch durch ihre Färbung mit Schwefelsäure von 66°. Die stickstoffhaltigen Beimengungen werden mit Nessler's Reagens in Form von Ammoniak bestimmt, welches einerseits durch Behandlung mit Soda (aus Ammoniumsalzen und Amiden), andererseits durch Permanganat (aus den Pyridin- und anderen Basen) entsteht.

Gabriel.

Neue Methode zur Prüfung der Oliven- und Samenöle, welche auch zur Prüfung von natürlicher und künstlicher Butter dienen kann, von Raoul Brullé (*Compt. rend.* **112**, 105—106). Werden 5 ccm alkoholischer Silberlösung (welche 25 g Silbernitrat in 1000 ccm 95° Alkohol enthält) mit circa 12 ccm reinem Olivenöl im Wasserbade erwärmt, so tritt nur eine zarte Grünfärbung ein, während bei unreinem Olivenöl und den Samenölen andere dunklere Färbungen auftreten. Unter denselben Bedingungen behält natürliche Butter ihre Farbe, während Margarinbutter ziegelroth wird. Die Methode gestattet noch 5 pCt. Verfälschungen in Olivenöl und Butter zu erkennen. (Vergl. *diese Berichte* XXII, Ref. 607, XXIV, Ref. 98.)

Gabriel.

Untersuchungen über das Türkischrothöl, von Scheurer-Kestner (*Compt. rend.* **112**, 395—397). Die im Türkischrothöl enthaltene Ricinolschwefelsäure kann isolirt werden, wenn man nach Zusatz von Wasser die Fettsäuren mit Aether ausschüttelt und die Sulfonsäure aus der wässerigen Lösung mit einer Glaubersalzlösung von 10° B. niederschlägt. Das Mengenverhältniss zwischen Fettsäuren und Ricinolschwefelsäure wechselt und beträgt im löslichsten Oele 50—60 : 50—40 pCt. Die letztere hat annähernd die Formel $(C_{17}H_{32})_2 . (CO_2H) . CO_2 . O . SO_3H$; sie lässt sich nicht ohne Zersetzung entwässern; unterhalb 60° getrocknet zeigt sie die Formel $(C_{17}H_{32}CO_2H) . CO_2 . C_{17}H_{32} . O . SO_3H + 8H_2O$. Die Zusammensetzung des Oeles kann man durch Titration mit Ammoniak bestimmen, indem man nach einander Lakmus und Phenolphtaleïn als Indicatoren benutzt: ersteres bläut sich nämlich nach Absättigung der Ricinolschwefelsäure, während Phenolphtaleïn sich erst nach Absättigung der schwefelfreien Säuren färbt. (Vergl. *diese Ber.* XXIV, Ref. 188.)

Gabriel.

Eine neue Methode zur quantitativen Bestimmung des Nicotins, von Maximilian Popovici (*Zeitschr. f. physiol. Chem.* **18**, 445—449). Die Extraction des Nicotins aus dem Tabak geschieht nach dem Kissling'schen Verfahren. Der ätherische Auszug wird alsdann in einem Kolben mit 10 ccm einer ziemlich concentrirten salpetersauren Phosphormolybdänsäurelösung geschüttelt. Nach dem Abgiessen der klaren ätherischen Schicht wird der Niederschlag mit Wasser übergossen und auf 50 ccm aufgefüllt. Durch Zusatz von 8 g feingepulvertem Baryumhydroxyd wird die Base in Freiheit gesetzt, indem das Gemisch mehrere Stunden unter öfterem Umschütteln stehen gelassen wird. Aus dem Drehungsvermögen des Filtrates wird die Menge des Nicotins mit Hülfe einer Tabelle berechnet, welche die Drehungswinkel in Minuten für bestimmte Mengen von Nicotin (innerhalb der Grenzen 2.0—1.250 g) angiebt. Die ätherischen Lösungen

von bekanntem Gehalt an Nicotin wurden in derselben Weise, wie die Aetherextracte der Tabake verarbeitet. Die neue Methode giebt im Vergleich mit der Kissling'schen Werthe, welche um 0.04 pCt. (Mittel aus 15 Analysen) höher liegen. Verfasser glaubt, dass bei Anwendung der Kissling'schen Methode während des Abdestillirens des Aethers ein wenig Nicotin verloren geht. Krüger.

Berichtigung:

In dem Referat »Zur Indigosynthese aus Anilidoessigsäure von L. Lederer« muss es heissen: November 1889 statt 1890.

Bericht über Patente

von

Ulrich Sachse.

Berlin, 29. März 1891.

Halogene. L. Mond in London. Neuerung an Apparaten bezw. Gefässen zur Verdampfung von Chlorammonium. (D. P. 54211 vom 14. März 1889, Kl. 75.) Nach Versuchen des Erfinders widerstehen Verdampfgefässe aus Antimon oder aus Legirungen, in denen Antimon vorherrscht, der Einwirkung der Chlorammoniumdämpfe vorzüglich und lassen sich bedeutend billiger herstellen, als diejenigen aus Nickel oder Kobalt; dasselbe gilt von Gefässen, welche damit gefüttert sind. Der einzige Uebelstand, den das Antimon bezw. antimonreiche Legirungen bieten, liegt darin, dass es bei verhältnissmässig niedriger Temperatur bereits schmilzt. Dieser Uebelstand wird leicht dadurch umgangen, dass man die Verdampfung des Chlorammoniums durch allmähliges Einführen desselben in ein auf feurigem Wege geschmolzenes Zinkchloridbad bewirkt, am zweckmässigsten so, dass man das Verdampfgefäss so hoch, als es der von unten zugeführten Wärme direct ausgesetzt ist, mit Chlorzink füllt und seinen oberen Theil bis unter die Schmelztemperatur des Antimons abgekühlt hält, jedoch nicht so tief, dass die Chlorammoniumdämpfe sich wieder verdichten könnten. In dieser Weise wird jede locale Ueberhitzung und daraus folgende Schmelzung des Antimons verhütet. Die Patentschrift

beschreibt eine in einem mit Generatorgase geheizten Ofen eingesetzte, mit Zuführerohr für den festen Salmiak und Ableitungsrohr für die Salmiakdämpfe, Ventilen etc. versehene Retorte aus Gusseisen. Die Salmiakdämpfe sollen z. B. nach dem Verfahren des Patentes 40685 und 47514[1]) zur Darstellung von Chlor und Ammoniak dienen.

Deutsche Solvay-Werke in Bernburg. Neuerung am Verfahren und Apparat zur Darstellung von Chlor und Salzsäure aus Chlorammonium. (D. P. 54450 vom 14. März 1889. II. Zusatz zum Patent 40685 vom 15. Januar 1886, Kl. 75; siehe vorstehend.) Das Verfahren des Hauptpatentes wird dahin abgeändert, dass die Zersetzung der Chlorammoniumdämpfe mittelst Magnesia etc. und die Zersetzung des gebildeten Magnesiumchlorids in einem und demselben Apparat vorgenommen wird, dessen jeweilig erforderliche Temperatur durch Durchleiten heisser und kalter inerter Gase erzielt und dass das gegen Ende der Chlorableitung sehr schwach werdende Gemisch von Chlorgas und Luft nach zuvoriger Erhitzung zur Chlorabtreibung in einem zweiten Apparat benutzt wird. Zur Verdampfung des Salmiaks dienen die im vorstehenden Mond'schen Patente beschriebenen Antimon-Retorten. Die zur Zersetzung der Salmiakdämpfe dienende Magnesia wird durch Fällen mittelst Kalkes aus Chlormagnesiumlaugen erhalten und zweckmässig mit Kaolin, Kalk und Chlorkalium vermischt, in Kügelchenform zur Anwendung gebracht.

Metalle. L. Baffrey in Julienhütte bei Bobreck bei Beuthen (Oberschlesien). Schachtofen zur ununterbrochenen Zinkdestillation mit im Umkreise angebrachten, oberhalb der Windformen mündenden Destillationsmuffeln. (D. P. 53920 vom 20. December 1889, Kl. 40.) Der zur ununterbrochenen Zinkdestillation dienende Schachtofen besitzt im Umkreise desselben oberhalb der Windformen einmündende, schräg nach oben gerichtete Destillationsmuffeln, durch welche die Erzbeschickung, also oberhalb der Windformen, erfolgt, während das Brennmaterial durch einen Perry'schen Trichter von oben her in den Schachtofen erfolgt, so dass sich das Erz entsprechend der fortschreitenden Verbrennung des Brennstoffes in ununterbrochener, niedergehender Bewegung befindet. Jede Muffel sowohl als auch der Schachtofen besitzt an der höchsten Stelle eine Ableitung nach der Zinkvorlage.

E. de Cuyper in Peronnes-lez-Binche. Verfahren zur Aufarbeitung der bei der Kupfergewinnung durch Chlorirung entstehenden Mutterlaugen. (D. P. 54131 vom 21. December 1889; Zusatz zum Patent 53261[2]) vom 1. September 1889,

[1]) Diese Berichte XX, 3, 752 und XXII, 3, 519.
[2]) Diese Berichte XXIV, 3, 224.

Kl. 40). Bei dem Verfahren des Hauptpatentes bildet das Natronsulfat das der Menge nach wichtigste Product in dem von dem Verfahren der Kupfergewinnung mittelst Chlorirung herrührenden Mutterlaugen. Um dieses Natronsulfat zu gewinnen, wird die Lauge auf ungefähr 3° unter Null abgekühlt, bei welcher Temperatur das betreffende Salz vollkommen auskrystallisirt, während die vorhandenen Chlorverbindungen (Fe_2Cl_6, $ZnCl_2$, $NaCl$ u. s. w.) bei 10° unter Null noch nicht erstarren sollen. Um letztere zu gewinnen, wird daher nach Entfernung des Natronsulfats die Lauge vollständig eingedampft, und der verbleibende Rückstand geglüht, so dass beim Lösen reines, festes Eisenoxyd zurückbleibt, während $ZnCl_2$ in Lösung geht und durch Kalkmilch gefällt wird.

L. Petit-Devaucelle in Paris. Verfahren zur Herstellung von Aluminiumlegirungen (D. P. 54132 vom 22. December 1889, Kl. 40). Zur Darstellung von Aluminiumlegirungen wird Schwefelaluminium mit einer aus zwei Metallen bestehenden Legirung zusammengeschmolzen. Das eine dieser Metalle scheidet dann wegen seiner grösseren Verwandtschaft zum Schwefel das Aluminium ab, während das andere das reducirte Metall in sich aufnimmt und die gewünschte Legirung bildet. Bei der Herstellung von Aluminiumbronce wird beispielsweise eine Legirung von Kupfer und Zink mit Schwefelaluminium zusammengeschmolzen, wobei sich dann Schwefelzink und die genannte Bronce bilden.

R. E. Green in Southall (England). Verfahren zur Herstellung von Aluminium oder Aluminiumlegirungen (D. P. 54133 vom 25. December 1889, Kl. 40). Aluminiumfluorid oder Aluminiumnatrium- bezw. kaliumfluorid werden im Gemisch mit Kieselsäure oder Alkalisilicaten unter eventuellem Zusatz von Metallen bei Glühhitze in einem Strom von Kohlenwasserstoffen behandelt. Bei Anwendung von Kryolith und Sand soll sich das Endresultat durch folgende Gleichung ausdrücken lassen:

$$2\,(Al_2Fl_6 \,.\, 6\,NaFl) + 4\,SiO_2 + 16\,H$$
$$= 2\,Al_2 + 4\,Na + 4\,(SiFl_4 \,.\, 2\,NaFl) + 8\,H_2O.$$

Damit die Kohlenwasserstoffe die Schmelze besser zu durchdringen vermögen, werden die Rohmaterialien mit gepulverter Kohle vermischt.

J. A. F. Bang und M. Ch. A. Ruffin in Paris. Entzinnung von Weissblech. (D. P. 54136 vom 5. Februar 1890, Kl. 40.) Bei der Entzinnung von Weissblech mittelst Kali- oder Natronlauge hört die Wirkung der letzteren in Folge der Entwickelung von Wasser-

stoff auf der Oberfläche des Zinns bald auf. Um die Einwirkung der Lauge activ zu erhalten, wird durch ein perforirtes Schlangenrohr Luft mittelst eines Gebläses in die Lauge geleitet.

R. Fleitmann in Schwerte. Verfahren zum Abtrennen eines durch Schweissung (Plattirung) oder durch galvanischen Niederschlag auf Blechen erzeugten Metallüberzuges. (D. P. 54227 vom 1. April 1890, Kl. 40.) Die Abfälle derartiger Bleche werden unter Zuführung von Luft oder eines anderen oxydirenden Mediums, z. B. Wasserdampf, anhaltend erhitzt, um den Metallüberzug zu oxydiren. Dieser wird dann durch einfaches Erkaltenlassen der Abfälle oder durch Abschrecken in Wasser oder durch mechanische Behandlung (z. B. Scheuern im Rollfass oder Pochen) entfernt.

Grusonwerk in Magdeburg-Buckau. Amalgamator zur Gewinnung von Gold. (D. P. 54140 vom 9. März 1890, Kl. 40.) Der Amalgamator besteht aus einer mit concentrischen Rinnen versehenen Schale, in deren Rinnen sich die Trübe und das Quecksilber befinden und einer Drehscheibe, welche sich über der Schale dreht und deren mit den Rinnen correspondirende, nach unten gerichtete Ringe die Trübe beunruhigen und so das Gold so viel wie möglich mit dem Quecksilber in Berührung bringen, ohne letzteres übermässig zu bewegen.

Th. C. Sanderson in Minas do Corgo bei Lixa (Portugal). Trennung von Gold und Antimon. (D. P. 54219 vom 26. Februar 1890, Kl. 40.) Behufs Erlangung eines für genannten Zweck geeigneten Elektrolyten in Gestalt einer eine starke Verdünnung ertragenden Antimonchloridlösung wird die sogenannte Antimonbutter in einer mit Chlorwasserstoffsäure angesäuerten, stark concentrirten Lauge von Kochsalz, Chlorkalium oder Chlorammonium gelöst. Die goldhaltigen Antimonplatten werden als Anoden in diesen Elektrolyten eingehängt und beim Durchgang des Stromes allmählich aufgelöst; das Antimon schlägt sich auf den Kathoden nieder, während die Goldtheilchen niedersinken. Dieselben werden von Zeit zu Zeit aus den Bädern entfernt und zusammengeschmolzen.

C. G. P. de Laval in Stockholm. Verfahren und Apparat zur höheren Erhitzung bereits verflüssigter Metalle. (D. P. 54146 vom 12. April 1890, Kl. 40.) Die Erhitzung geschieht mittelst des elektrischen Stromes, welcher auf einen schmalen Streifen des bereits flüssigen Metalles wirkt.

L. Dienelt in Hamburg. Verfahren zur Herstellung einer Metalllegirung. (D. P. 54316 vom 8. Januar 1890, Kl. 40). Zur Herstellung einer Legirung von homogenem Gefüge wird eine bestimmte Menge Kupfer (ca. 50 pCt.) einer bestimmten Menge vorher geschmolzenen Nickels (ca. 6 pCt.) zugesetzt. Nachdem diese beiden Metalle sich legirt haben, wird dem flüssigen Metallbad noch ca. 10 pCt. Blei, 32 pCt. Zink und 2 pCt. Zinn zugesetzt. Auf diese Weise soll eine bessere Mischung erreicht werden als bei der gewöhnlichen Neusilber-Bereitung.

Alaun. E. Augé in Montpellier (Frankreich). Neuerung an dem durch Patent 50323[1]) geschützten Verfahren zur Darstellung von Natronalaun. (D. P. 52836 vom 22. Januar 1890, Zusatz zum Patent 50323 vom 2. August 1889, Kl. 75.) Das Wesen des im Haupt-Patent geschützten Verfahrens besteht in der Concentrirung der Aluminiusulfat- und Natriumsulfatlösung unter bestimmten Verhältnissen, in der Krystallisation der Lösungen und der Erhaltung bestimmter Mutterlaugen. Hierbei hat sich herausgestellt, dass der bei 0° C. krystallisirende Alaun einen grossen Ueberschuss von Natriumsulfat enthält; der Thonerdegehalt kann von den geforderten 11,20 pCt. auf 7 pCt. sinken. Ausserdem verwittert der erhaltene Alaun sehr stark und zerfällt nach wenigen Tagen in Staub. Um diesen Uebelstand zu vermeiden, ist es nur nöthig, die Temperatur im Krystallisationsraum über 10° C. zu erhalten. Zugleich muss dieselbe unter 25° C. bleiben, weil bei 28° C. schon gar keine Krystallisation mehr oder wenigstens eine industriell nicht verwerthbare stattfindet. 15° sind eine gute Arbeitswärme, bei welcher ein Alaun entsteht, der, mit gleich warmem Wasser gewaschen, sich Monate lang mit einem Gehalt von 11,20 pCt. Thonerde hält, ohne zu verwittern. Vortheilhaft ist es, einen kleinen Ueberschuss Aluminiumsulfat in die Lösung zu bringen. — Um eisenfreien Alaun zu erhalten, muss man Natriumsulfat verwenden, dessen Eisen durch Soda, Kalk usw. gefällt ist. Das Sulfat kann durch das Bisulfat und selbst durch das Chlorid ersetzt werden, jedoch ist die Anwendung des neutralen, wasserfreien oder wässrigen Sulfats vorzuziehen.

Photographie. J. R. France in New-York (County and State of New-York, V. St. A.). Verfahren zur Herstellung unverwischbarer Bilder. (D. P. 54170 vom 5. Januar 1890, Kl. 15.) Die Bilder, welche vorher mit Alkohol oder einer anderen das Pyroxylin lösenden Flüssigkeit befeuchtet sind, werden auf der Vorderseite oder auf der Vorder- und Rückseite mit Blättern aus Pyroxylin be-

[1]) Diese Berichte XXIII, 3, 182.

legt, und letztere aufgepresst; doch kann das letztere auch ohne Zuhülfenahme lösender Flüssigkeiten durch Druck und Wärme allein bewirkt werden.

Nahrungsmittel. A. Wählin, C. J. Lundstrom, beide in Stockholm und Th. Collins in Winchester, New-Hampshire (V. St. A.). Verfahren und Apparat zur Buttergewinnung aus Rahm beim Austritt aus der Trommel der Schleudermaschine. (D. P. 54119 vom 29. März 1890, Kl. 45.) Der in der Schleudermaschine ausgeschiedene Rahm spritzt beim Austritt aus der Trommel gegen bewegte Prallflächen, damit an denselben die Buttertheilchen anhaften, während die Buttermilch abläuft. Diese Prallflächen haben z. B. die Form von schräggestellten Platten, welche von einem gemeinschaftlichen Kranze herabhängen, oder von um ihre Spindeln oder Zapfen drehbaren Flügeln oder von durch mechanischen Antrieb angetriebenen Flügeln.

C. D. Hellström in Stockholm. Verfahren zum Ausscheiden von Fett aus Emulsionen. (D. P. 54490 vom 29. Januar 1890, Kl. 45.) Die Emulsion wird der gleichzeitigen Einwirkung der Schleuderkraft und einer hin- und hergehenden Bewegung ausgesetzt, welche der Emulsion in der Richtung der Schleudertrommelachse oder annähernd in dieser Richtung ertheilt wird.

H. Citron und S. Joseph in Berlin. Gährverfahren für Backwaaren. (D. P. 54548 vom 11. März 1890, Kl. 53.) Die die Gährung hervorbringende Eigenschaft der Hefe wird bei der Gährung von Backwaaren dadurch gesteigert, dass der Gährprocess in einem luftverdünnten Raume, z. B. einem luftleer gepumpten, mit luftdicht schliessendem Deckel versehenen, eisernen Backtrog stattfindet.

J. B. König in Berlin. Mittel zur Vertilgung von den Pflanzen schädlichen Organismen (Reblausmittel). (D. P. 54223 vom 4. März 1890, Kl. 45.) Das Mittel wird durch Zusammenschmelzen von Schwefel mit Naphtalin, Campher oder α- oder β-Naphtol und Pulverisiren der Schmelze hergestellt. Die Masse wird je nach dem beabsichtigten Zweck mit Kupfersulfat und Kalkmilch oder mit Magnesia oder mit Eisenvitriol vermischt.

C. Paal in Erlangen. Verfahren zur Darstellung von halogenwasserstoffsauren Peptonsalzen. (D. P. 54587 vom 23. Mai 1890, Kl. 53.) Handelspeptone oder Proteïnkörper werden mit Halogenwasserstoffsäuren behandelt, die Producte der Reaction in Alkohol aufgenommen und die alkoholischen Lösungen im Vacuum eingedampft.

C. Paal in Erlangen. Verfahren zur Darstellung von Peptondoppelsalzen. (D. P. 54747 vom 23. Mai 1890, Kl. 53.) Die nach vorstehendem Patent erhaltenen Peptonsalze sind dadurch besonders gekennzeichnet, dass sie mit gewissen Metallchloriden Doppelsalze liefern, von denen einige, so diejenigen mit Eisen- und Quecksilberchlorid, therapeutisch brauchbar sind. Das letztere wird erhalten, indem man 3 Theile trockenes, chlorwasserstoffsaures Pepton und 1 Theil Sublimat in wenigem warmen Wasser löst, die Lösung filtrirt, concentrirt, mit Alkohol mischt und im Vacuum bis 100° erhitzt, bis das Salz in eine weisse, voluminöse Masse umgewandelt ist.

Papierfabrikation. A. Mitscherlich in Freiburg i. B. Verfahren zum Leimen von Papier. (D. P. 54206 vom 8 Mai 1890; Zusatz zum Patent 34 420 vom 11. Juni 1885, Kl. 55.) Lösungen von thierischem Leim oder eiweissartigen Körpern werden der Ablauge der Sulfitzellstofffabrikation zugesetzt. Die entstandenen, von der Flüssigkeit geschiedenen Niederschläge werden in säurefreiem oder alkalischem Wasser gelöst und dem Papierbrei beigemischt. Derselbe erhält ausserdem einen geringen Zusatz von Säuren oder Salzen, um den Gerbstoffleim im Papierbrei in stark leimender Form auszuscheiden.

Brenn- und Leuchtstoffe. G. C. Trewby in London (England.) Beschickungsvorrichtung für Gasretorten. (D. P. 54417 vom 12. Juni 1890, Kl. 26.) Um eine möglichst gleichmässige Eintheilung der Kohlen über die ganze Retorte zu bewirken, wird in letztere eine Platte eingeschoben, wodurch dieselbe in zwei übereinander liegende Abtheilungen getheilt wird. An dem vorderen Ende der Platte sitzt ein Einfülltrichter, welcher durch einem Schieber von einer unterhalb der Platte liegenden Rinne geschieden ist. Soll eine Retorte beschickt werden, so wird die Platte in dieselbe eingeführt, der Trichter mit der entsprechenden Menge Kohlen gefüllt und der Schieber geöffnet. Die Kohlen fallen dann in die Rinne und von dort in die Retorte, woselbst sie sich unterhalb der Platte gleichmässig vertheilen.

Zucker. R. Ch. Garton, Ch. H. Garton und W. Lawrence in London. Verdampfapparat. (D. P. 54100 vom 29. August 1889. Kl. 89.) Die von innen oder von aussen berieselten Röhren dieses Verdampfers sind nicht glatt, sondern schraubenförmig gewunden.

A. Komorowski in Sojki, (Russland). Verfahren der Regelung der Alkalität von Zuckersäften zur Vermehrung der Ausbeute. (D. P. 54359 vom 19. Februar 1890, Kl. 89.)

Nach dem Fertigkochen der Füllmasse auf Korn erhöht man ihre Alkalität durch Einziehen von 0.1 bis 0.8 pCt. Kalkmilch oder Sodalösung in dem Vacummkochapparat. Hierdurch wird der die Zuckerkörner umgebende klebrige Syrup dünnflüssiger, so dass sich kleine lose Nachkrystalle, welche das Centrifugiren erschweren, nicht bilden können und der Syrup sich schärfer von den Zuckerkrystallen trennen lässt. Um die Alkalität der Füllmasse zu Beginn des Verkochens niedrig zu halten, verwendet man den Dicksaft mit einer Alkalität von nur 0.015 bis 0.02 pCt. Calciumoxyd.

E. Schmidt in Wien. Verfahren zum Reinigen von Rohzucker. (D. P. 54366 vom 24. Mai 1890, Kl. 89). Der Rohzucker wird mit kleinen Stücken von porösen leichten Materialien, z. B. Kork, Maiskolben, Bagasse, Holzkohle oder Knochenkohle oder mit Sägespänen vermischt und mit geringwerthigem Syrup systematisch ausgelaugt, wodurch das Decken und Auslaugen erleichtert wird. Das zurückbleibende Gemisch von gereinigtem Zucker und Mischmaterial wird zur Gewinnung von Raffinade mit wenig Wasser eingeschmolzen und das Mischmaterial durch eine Siebvorrichtung abgeschieden. Soll dagegen direct Consumzucker gewonnen werden, so wird das Mischmaterial trocken vom Zucker durch Absieben getrennt.

Handelsgesellschaft Drost & Schulz in Breslau. Verfahren zur Erzeugung von Krystallzucker in Rohzuckerfabriken. (D. P. 54372 vom 25. December 1889. Zusatz zum Patent 50 100 [1]) vom 15. November 1888, Kl. 89). Statt Rübenrohdicksaft wird zum Decken von Rohzucker jetzt Saft verwendet, welchem durch Einwerfen von Füllmasse oder Rohzucker oder Anreicherung mit Zucker während des Deckens in der Centrifuge die erforderliche Concentration (spec. Gew. 1.325) ertheilt ist, oder eine Deckflüssigkeit, welche man durch Zusatz von gereinigtem Rohsaft oder Wasser zu bereits auskrystallisirter Füllmasse herstellt.

A. und L. Lefrance in Tracy-le-val, A. Vivien in St. Quentin und J. Görz in Berlin. Reinigung von Zuckerlösungen, Melassen u. s. w. durch gewisse Fluorsiliciumverbindungen. (D. P. 54 374 vom 31. December 1889, Kl. 89). Die Fluorsiliciumverbindungen, welche zur Reinigung von zuckerhaltigen Flüssigkeiten dienen und sowohl die Salze wie die organischen Nebenbestandtheile des Rübensaftes zur Ausscheidung bringen sollen, sind Fluorsiliciumblei und Fluorsiliciumeisen. Auf 1 hl Rübensaft z. B. setzt

[1]) Diese Berichte XXIII, 3, 167.

man wenigstens 3.6 L Fluorsiliciumbleilösung von 33° B. zu, filtrirt nach Verlauf einer Stunde, neutralisirt das saure Filtrat mit Kalkmilch, filtrirt von Neuem, fügt eine geringe Menge Phosphorsäure oder Schwefelsäure zu bis zur bleibenden schwachsauren Reaction, macht wieder mit Kalk alkalisch, erhitzt schwach und filtrirt über mechanisch wirkende oder Knochenkohlefilter.

Referate

(zu No. 8; ausgegeben am 11. Mai 1891.)

Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

Zur Kenntniss der Stickstoffwasserstoffsäure, von Th. Curtius und R. Radenhausen (*Journ. für pr. Chem.* **43**, 207—208). Es ist den Verfassern jetzt gelungen, die Stickstoffwasserstoffsäure N_3H im reinen Zustand darzustellen. Die grosse Neigung der Säure, heftig zu explodiren, hat es allerdings bisher unmöglich gemacht, die physikalischen Eigenschaften festzustellen, und die Autoren theilen ihre Beobachtungen heute nur deshalb schon mit, um vor der Darstellung der wasserfreien Säure zu warnen. Stickstoffwasserstoffsäure oder Azoimid, N_3H, ist eine wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit, welche bei + 37° unzersetzt siedet, von unerträglichem Geruch, mit Wasser und Alkohol mischbar. Sie explodirt durch Berührung mit einem heissen Körper, unter Umständen aber schon bei Zimmertemperatur ohne jede Veranlassung mit beispielloser Heftigkeit unter glänzend blauer Lichterscheinung. Nach dem elektrischen Leitungsvermögen ist die Säure etwas stärker als Eisessig. Die reine Säure wird aus der wässerigen Lösung durch mehrmaliges Fractioniren und Trocknen mit Chlorcalcium gewonnen. Die von Mendelejeff gestellte Prognose, dass sich Stickstoffammonium N_4H_4 nach Art des cyansauren Ammoniums umlagern werde, hat sich nicht bestätigt. Stickstoffammonium ist ein in grossen, glänzenden Prismen krystallisirender Körper, welcher seine Eigenschaften weder durch Kochen mit Wasser, noch durch Sublimiren ändert. Die nicht hygroskopischen Krystalle verflüchtigen sich langsam schon bei Zimmertemperatur, indem sie zunächst trübe werden und im Verlauf einiger Tage völlig verschwinden. Aber auch der letzte Rest entwickelt beim Uebergiessen mit Mineralsäuren unveränderte Stickstoffwasserstoffsäure.

Schotten.

Einwirkung der Wärme auf Kohlenoxyd, von Berthelot (*Compt. rend.* 112, 594—597). Wenn man Kohlenoxyd in einer Glasröhre auf 500—550° erhitzt, so treten kleine Mengen (3—4 Tausendstel) Kohlensäure auf, ohne dass sich gleichzeitig Kohlenstoff abscheidet. Steigert man dagegen, während Kohlenoxyd durch ein Porcellanrohr streicht, die Temperatur bis auf dunkle oder helle Rothgluth, so beobachtet man annähernd dieselbe Kohlensäuremenge wie zuvor, aber gleichzeitig Kohlenabscheidung. Hieraus kann man schliessen, dass Kohlenoxyd nicht einfach dissociirt, sondern zunächst polymerisirt wird und dass das Polymerisationsproduct nach der Gleichung: $C_n O_n = C_{n-1} O_{n-2} + CO_2$ in Kohlensäure und Kohlenstoffsuboxyde zerfällt, welche ihrerseits bei höherer Hitze freien Kohlenstoff liefern. Gabriel.

Ueber eine Reaction des Kohlenoxyds; von Berthelot, (*Compt. rend.* 112, 597). Eine Silbernitratlösung, welche man mit der zur Wiederauflösung des zunächst entstandenen Niederschlages eben nöthigen Menge Ammoniak versetzt hat, färbt sich beim Einleiten von Kohlenoxyd oder durch Zusatz einer wässerigen Lösung des Gases in der Kälte bald braun und wird in der Hitze sofort schwarz gefällt. Gabriel.

Ueber die Einwirkung der Jodwasserstoffsäure auf Chlorsilicium; von A. Besson (*Compt. rend.* 112, 611—614). Wenn Jodwasserstoff mit Siliciumchloriddampf beladen durch eine Glasröhre bei Rothgluth geleitet wird, so erhält man ein Destillat, aus welchem sich nach Entfernung des freien Jodes (mit Quecksilber) folgende Körper isoliren lassen: 1. $SiCl_3J$ vom Siedepunkt 113—114°, welches sich auch bei Einwirkung von HJ auf $SiHCl_3$ (bei 200—250°) bildet, an der Luft raucht und — besonders bei gleichzeitiger Einwirkung von Licht — Jod abscheidet, durch Wasser zerlegt wird und sich mit Ammoniak zu $2SiCl_3J.11NH_3$ (fest, amorph) verbindet; 2. $SiCl_2J_2$ vom Siedepunkt 172°, welches sich auch aus $SiClJ_3$ durch Erhitzen mit HJ auf 250° darstellen lässt, ähnliche Eigenschaften wie das erstere zeigt und eine Verbindung $SiCl_2J_2.5NH_3$ (fest, amorph) bildet; 3. eine Verbindung vom Siedepunkt ca. 220°, anscheinend $SiClJ_3$, welche im Gegensatz zu den beiden vorangehenden Körpern erstarrt, und gegen — 30° schmilzt; es raucht an der Luft und färbt sich schnell roth. Gabriel.

Ueber brom- und stickstoffhaltige Platinverbindungen, von M. Vèzes (*Compt. rend.* 112, 616—619). Wenn man Brom mit einer concentrirten Lösung von Kaliumplatonitrit $K_2Pt(NO_2)_4$ zusammenbringt, so fällt ein feurig gelbes, krystallinisches Pulver von $Pt.4NO_2.K_2.Br_2$ (Kaliumplatibromonitrit) aus, welches sich wenig

in kaltem, ziemlich leicht in warmem Wasser löst. Erhitzt man die wässrige Lösung längere Zeit auf etwa 80°, so schlägt ihre Farbe von Gelb in ein lebhaftes Roth um, während nitrose Gase entweichen; beim Verdunsten der Flüssigkeit bleiben alsdann rothe Krystalle von $PtBr_3.NO.2NO_2.K_2$(Kaliumplatibromonitrosonitrit). Sie lösen sich viel leichter als das erstgenannte Salz und zersetzen sich, wenn man sie mit Wasser zu lange nahezu bis zum Sieden erhitzt, unter Bildung von Kaliumbromoplatinat. Aehnlich wie Brom wirkt Bromwasserstoffsäure auf Kaliumplatonitrit ein, doch lässt sich die Reaction schwieriger regeln: man erhält stets ein Gemisch der beiden bromhaltigen Salze.

Gabriel.

Ueber die Theorie der Färbeprocesse, von Léo Vignon (*Compt. rend.* 112, 623—624). Im Hinblick auf seine früheren Beobachtungen (*diese Berichte* XXIV, Ref. 259 und 294) stellt Verfasser den Satz auf, dass die Färbung von Gespinstfasern oder von Oxyden nur dann zu Stande kommen kann, wenn einerseits die zu färbenden Stoffe, andererseits die Farbstoffe sauren oder basischen Charakter besitzen. Die Färberei mit löslichen Farbstoffen ist also ein rein chemischer Vorgang.

Gabriel.

Neue Methode zur Erkennung der schwachen Streifen in Bandenspectren. Anwendung zur Untersuchung des Spectrums von Kohlenwasserstoffen, von H. Deslandres, (*Compt. rend.* 112, 661 — 663.) Die 3 Streifen ($\lambda = 438.19$, $\lambda = 437.13$, $\lambda = 436.5$) treten nicht bei der Verbrennung von Kohlenwasserstoffen auf, zeigen sich mit den gewöhnlichen Streifen der Kohlenwasserstoffe und des Cyans im elektrischen Flammenbogen und bei der Verbrennung des Cyans, und sind anfänglich dem Cyan zugeschrieben worden. Verfasser zeigt nun, dass auf Grund des von ihm aufgestellten Vertheilungsgesetzes der Banden (*Compt. rend.* 1887) diese 3 Streifen dem Spectrum der Kohlenwasserstoffe angehören.

Gabriel.

Ein Verfahren zur Darstellung von Vanadylchlorid, von L. L'Hôte (*Ann. Chim. Phys.* [6] 22, 407—409). Um aus Vanadinit das Vanadium zu gewinnen, kann die leichtere Flüchtigkeit des Vanadylchlorides gegenüber den Chloriden des Eisens und Bleies benutzt werden. Der aufgeriebene Vanadinit wird mit dem vierten Theile seines Gewichtes Kienruss gemischt, mittelst Oels zu einem Teige angemacht und in einem Tiegel zur lebhaften Rothgluth erhitzt, um Arsen und Zink auszutreiben. Das Glühproduct wird in einem Strom gewaschenen und getrockneten Chlorgases in einem Oelbade erhitzt. Das rechtwinklig gebaute, mit einer Mischung von Paraffin und Oel gefüllte kupferne Oelbad trägt auf dem Deckel ein Abzugsrohr und

wird durch horizontale kupferne Röhren durchsetzt, welche die mit dem Glühproduct gefüllten Glasröhren aufzunehmen bestimmt sind. Die Glasröhren sind mit U-förmigen Kugelröhren verbunden, die in Kältemischungen stehen. Sobald der Apparat mit Chlor gefüllt ist, wird das Oelbad langsam erwärmt. Vanadylchlorid beginnt bei 210° überzugehen; man lässt die Temperatur bis auf 300° steigen. Sobald keine Dämpfe mehr übergehen, unterbricht man den Chlorstrom und bringt an Stelle der erschöpften Röhre eine neue. Der Rückstand ist völlig frei von Vanadin. Das so gewonnene Vanadylchlorid ist goldgelb, siedet bei 126.5° und besitzt bei 18° das spec. Gew. 1.854.

Schertel.

Ueber den Gehalt an Vanadin und die Bestimmung desselben in Gesteinen und Mineralien, von L. L'Hôte (*Ann. Chim. Phys.* [6] 22, 409—412). Das vorhin beschriebene Verfahren zur Gewinnung des Vanadins eignet sich auch zur Bestimmung desselben. Das vanadinhaltige Mineral wird, mit dem vierten Theile seines Gewichts Kohle innig gemengt, bei einer Temperatur von 300° mit Chlor behandelt. Ist das Mineral arsenhaltig, so muss es zuvor mit Oel zu einem Teige angemacht und geglüht werden. Die mit der Mischung gefüllte Glasröhre ist mit zwei Kugelröhren in Verbindung, die mit destillirtem Wasser gefüllt sind. Die Gegenwart von Vanadin giebt sich durch eine rothe Färbung in der ersten Kugel zu erkennen, wenn nicht die Menge desselben eine sehr geringe ist. In solchem Falle dampft man den Inhalt der Condensationsröhren mit verdünnter Salzsäure ein und befeuchtet den Rückstand mit einem Tropfen farblosen Schwefelammoniums, welcher die charakteristische Purpurfarbe des Vanadinsulfides hervorruft. Man bestimmt das Vanadin durch Reduction mit Zink und Titrirung mittels einer $\frac{1}{1000}$ norm. Permanganatlösung in der Wärme. Das destillirte Wasser darf Permanganat nicht entfärben. — In einem Kilogramm Bauxit von Baux wurden 0.050 g, in einem solchen von Cluse de Pereille 0.031 g, in böhmischen Uranpecherzen 1.620 g bezw. 1.400 g, in Eisenerz von der Mosel 0,083 g Vanadin gefunden.

Schertel.

Die Extraction des Goldes aus armen Erzen durch Cyanide, von F. Graham Young und Watson Smith (*Soc. Chem. Ind.* 1891, 93—98).

Die Zersetzung des Strontiumcarbonates in der Hitze, von James T. Conroy (*Soc. Chem. Ind.* 1891, 104—105). Reines, künstlich dargestelltes Strontiumcarbonat verliert auch durch mehrstündiges Erhitzen im Platintiegel über dem Bunsenbrenner keine Kohlensäure. In der Kupferschmelzhitze wird es langsam, aber vollständig

zersetzt; die hierzu nöthige Zeit ist bedingt durch die Menge der Substanz; 1.26 g Strontiumcarbonat mussten etwa neun Stunden in der Muffel der Temperatur von 1050—1100° ausgesetzt bleiben, um völlig in Strontiumoxyd verwandelt zu werden. Schertel.

Ueber die Schmelzpunkte gewisser Legirungen, von Fred. C. Weld (*Americ. Chem. Journal* 13, 121—123). Nach Heycock und Neville erniedrigt jedes Atom der nachgenannten Metalle, welches mit 100 Atomen Zinn legirt wird, den Schmelzpunkt um folgende Beträge: Zink 2.53°; Kupfer 2.47°; Silber 2.67°; Cadmium 2.16°; Blei 2.22°; Quecksilber 2.3°; Aluminium 1.34°; Antimon steigert um 2°. Versuche des Verfassers ergaben, dass für Zinnbleilegirungen diese Regel nur giltig ist, bis 15 Atome Blei auf 100 Atome Zinn treffen, und dass der niedrigste Schmelzpunkt (180°) erreicht wird, sobald 100 Atome Zinn 38 Atome Blei aufgenommen haben. Auch addiren sich die Wirkungen nicht, wenn mehrere Metalle mit Zinn zu einer Legirung vereinigt werden. Schertel.

Dampfspannungen, von Ch. Antoine (*Ann. Chim. Phys.* [6] 22, 281—288). Verfasser, welcher früher bereits versucht hat darzuthun, dass die Gleichung $\log H = A - \frac{B}{t + c}$ eine leichtere Berechnung der Dampfspannungen gestatte, verändert in dieser Mittheilung einige der früher vorgeschlagenen Coëfficienten und zeigt durch ziemlich zahlreiche Berechnungen, innerhalb welcher Grenzen seine Formel den Erfahrungsthatsachen entspricht. Schertel.

Werden chemische Vorgänge durch Magnetismus beeinflusst? von Morris Loeb (*Americ. Chem. Journal* 18, 145—153). Verfasser kritisirt die bisherigen Versuche, welche über den Einfluss des Magnetismus auf chemische Vorgänge Aufschluss geben sollen, als nicht entscheidend, und wählt zur Beobachtung die Geschwindigkeiten, mit welchen die Reactionen $6\,FeSO_4 + KClO_3 + 3\,H_2SO_4 = 3\,Fe_2(SO_4)_3 + KCl + H_2O$ und $2\,HJ + 2\,FeCl_3 = J_2 + 2\,FeCl_2 + 2\,HCl$ innerhalb und ausserhalb des magnetischen Feldes sich vollziehen. Die Ergebnisse waren durchaus negativ und Verfasser hält den Schluss berechtigt, dass eine Beziehung zwischen dem Magnetismus und den im magnetischen Felde verlaufenden chemischen Reactionen nicht besteht. Schertel.

Ueber das Goldsulfid Au_2S_3, von U. Antony und A. Lucchesi, (*Gazz. chim.* XX, 601—606). Leitet man Schwefelwasserstoff über Kaliumgoldchlorid bei — 10°, bis keine Salzsäure mehr entweicht, so erhält man eine geschwefelte Goldverbindung, welche durch Wasser rasch zersetzt, aber durch absoluten Alkohol nicht angegriffen wird.

Wendet man statt Kaliumgoldchlorid Lithiumgoldchlorid an, so lässt sich das unter denselben Bedingungen entstehende Schwefelungsproduct durch Alkohol leicht vom Chloralkali trennen. Schwefelkohlenstoff entzieht dem Körper keine Spur Schwefel; die Analyse der Verbindung ergab Zahlen, welche scharf auf die Formel Au_2S_3 stimmen; es dürfte somit die Auffindung dieses bisher unbekannten Goldsulfids (vergl. Krüss und Hoffmann *diese Berichte* XX, 2704) gelungen sein. Wendet man wasserfreies Lithiumgoldchlorid an, so bedarf es keiner Abkühlung, sondern die Reaction verläuft auch bei gewöhnlicher Temperatur im gewünschten Sinne. Das Goldsulfid Au_2S_3 ist ein schwarzes, graphitähnliches, amorphes Pulver, welches sich bei 200°—205° in seine Bestandtheile zersetzt. Foerster.

Chemische Analyse des bei Collescipoli bei Terni am 3. Februar 1890 gefallenen Meteorsteines, von G. Trottorelli (*Gazz. chim.* XX, 611—615). Der Meteorstein hatte im Innern eine aschgraue Farbe und war von zahlreichen metallischen Flittern durchsetzt. Beim Pulvern der Masse war ein Geruch wie nach verbrennendem Schiesspulver bemerkbar. In Wasser waren 0,13 pCt. löslich. Beim Uebergiessen mit Salzsäure brauste die Substanz auf; in den entweichenden Gasen konnte die Anwesenheit von schwefliger Säure konstatirt werden. Die Analyse des Meteorsteins ergab auf 100 Theile: Flüchtige Stoffe 2.1, Na_2O 10.39, SiO_2 31.06, CaO 0.12, Al_2O_3 0.93, MgO 0.02, Pd 0.77, Mn 1.01, Fl 40.98, Ni 1.54, Cr 0.56, S 7.68 Theile; ausserdem waren kleine Mengen Phosphor, sowie Spuren Co, Pb, Sb, Sn, K, Li, SO^2 und Cl vorhanden. Von den flüchtigen Stoffen, deren Menge durch Glühen der Substanz mit Ammoniumcarbonat ermittelt wurde, kommen 0.56 auf durch Benzol dem Meteorstein zu entziehende kohlenstoff- und wasserstoffhaltige Körper Das Palladium wurde durch Ueberführung in sein Jodid nachgewiesen. Foerster.

Organische Chemie.

Ueber Isonitrostearinsäure, von Ad. Claus und O. Pfeiffer (*Journ. f. prakt. Chem.* 48, 161—176). Die Säure wird dargestellt, indem eine Eisessiglösung von 100 g Stearinsäure nach allmählichem Zusatz von 250 g. rauchender Salpetersäure mehrere Tage hindurch im Sieden erhalten wird; die Ausbeute beträgt dann gegen 60 pCt. Wiederholt mit Wasser ausgekocht und eventuell zur Entfernung von Stearin-

säure in Alkohol aufgenommen, bildet dieselbe eine butterähnliche Masse von der Zusammensetzung $C_{18}H_{35}NO_4$. Die Isonitrostearinsäure ist eine starke zweibasische Säure, deren Molekül zwei durch Metalle ersetzbare Wasserstoffatome enthält. Von den, übrigens nicht im krystallisirten Zustand erhaltenen Salzen sind die mit alkalischen Erden und mit den Schwermetallen in Wasser unlöslich. Da die Nitrosäure bei der Reduction keine Amidosäure liefert, sondern Ammoniak abspaltet, so wollen sich die Verfasser über die Bindungsart der Stickstoff-Sauerstoffgruppe vorläufig nicht aussprechen.

Schotten.

Ueber Pikryl- und α-Dinitrophenyl-α- und β-Naphtylhydrazine sowie einige Derivate derselben, von C. Willgerodt und Fr. Schulz (*Journ. f. prakt. Chem.* 48, 177—189). Die Pikrylnaphtylhydrazine, durch Einwirkung molecularer Mengen Hydrazin oder Hydrazinchlorhydrat auf alkoholische Pikrylchloridlösung dargestellt, existiren in zwei Modificationen, deren labile, gelbe, amorphe sich durch Erwärmen in die stabile, rothe, krystallinische überführen lässt; die labile Modification bildet sich, wenn bei der Darstellung die Temperatur von 40° nicht überschritten wird. Rothes, stabiles Pikryl-α-naphtylhydrazin zersetzt sich bei 176° und geht bei 140° aus der gelben Modification hervor; rothes Pikryl-β-naphtylhydrazin geht schon bei 100° aus der labilen Form hervor. Die Isomerieen werden von den Autoren als stereochemische aufgefasst. Chromsäure in Eisessiglösung verwandelt die Pikrylhydrazine in Pikryl-α-azonaphtalin und Pikryl-β-azonaphtalin, kochender Eisessig in Dinitronitrosophenyl-α- und β-azonaphtalin, Alkohol in geschlossenen Röhren bei 120° in Dinitrosonitrophenyl-α- und β-azonaphtaline. — Dinitrophenylhydrazine entstehen nur dann, wenn man *o-p*-Dinitrochlorbenzol mit 2 Mol. Hydrazin in neutralen Lösungsmitteln behandelt. Es wurden dargestellt: *o-p*-Dinitrophenyl-α- und β-naphtylhydrazin in je nur einer, der rothen, stabilen Modification; ferner die Dinitrophenylazonaphtaline, die Nitronitrosophenylazonaphtaline und die Dinitrosophenylazonaphtaline. Die nach Raoult'scher Methode ausgeführten Moleculargewichtsbestimmungen mit Naphtalin als Lösungsmittel ergaben, dass die besprochenen Körper Derivate der einfachen Nitrohydrazoverbindungen sind.

Schotten.

Zur Kenntniss der Substitutionsproducte des Isochinolins, von A. Edinger und E. Bossung (*Journ. f. prakt. Chem.* 43, 190—200). Monobromisochinolin, Schmp. 130—135°, mit dem Bromatom im Pyridinkern, erhält man durch Erhitzen von freiem oder bromwasserstoffsaurem Isochinolindibromid und ferner durch Erhitzen von salzsaurem Isochinolin mit Brom im Rohr, neben höher bromirten

Producten. Monobromisochinolinjodmethylat schmilzt bei 233°, Monobromisochinolinbenzylchlorid bei 115°, das mit einem Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure in der Kälte hergestellte Nitrobromisochinolin bei 173°, ein aus den sauren Mutterlaugen des letzteren durch Ammoniak gefälltes Isomeres bei 158°. Dem ersteren Nitrobromchinolin entspricht ein bei 136° schmelzendes Amidobromisochinolin, welches bei der Behandlung mit salpetriger Säure und weiter mit Kupferbromür in Dibromisochinolin, Schmp. 138°, übergeht. Schotten.

Zur Kenntniss der Bromnitrobenzoësäuren von Ad. Claus und W. Scheulen (*Journ. f. prakt. Chem.* 48, 200—207). Durch Nitriren des *m*-Bromacetanilids wird 3-Brom-4-Nitroacetanilid neben dem mit Wasserdampf flüchtigen, in Chloroform und Benzol löslichen 3-Brom-6-Nitroacetanilid erhalten. Das aus der ersteren Acetverbindung mit Hülfe von Schwefelsäure abgespaltene *m*-Brom-*p*-Nitroanilin, Schmp. 172°, wird durch die Diazoverbindung in *m*-Brom-*p*-nitrobenzonitril, Schmp. 104°, und weiter in die *m*-Brom-*p*-nitrobenzoësäure übergeführt. Dieselbe krystallisirt aus Wasser in farblosen Nadeln, Schmp. 197°. In analoger Weise wurde *p*-Brom-*o*-Nitroanilin durch die Diazoverbindung und das *p*-Brom-*o*-nitrobenzonitril, Schmp. 99°, in die *p*-Brom-*o*-nitrobenzoësäure, Schmp. 163°, verwandelt und letztere in Eisessiglösung durch Zinnchlorür in *p*-Brom-*o*-amidobenzoësäure, Schmp. 222°. Von allen drei Säuren wird eine Anzahl von Salzen beschrieben. Schotten.

Ueber Formyl- und Oxalyl-Derivate des *o*-Amidobenzamids, von E. Knape (*Journ. f. prakt. Chem.* 209—231). Lässt man auf 1 Mol. *o*-Amidobenzamid 1.5 Mol. 95 procentige Ameisensäure einwirken, so entsteht das *diese Berichte* XVIII, Ref. 190, bereits erwähnte, bei 123° schmelzende Formyl-*o*-Amidobenzamid; wendet man aber nur 1 Mol. Ameisensäure an, so resultirt hauptsächlich Formyl-Di-*o*-amidobenzamid, $C_{15}H_{16}N_4O_3$. Dasselbe zerfällt beim Erhitzen über seinen Schmelzpunkt (135°) in das mit dem Griess'schen Carbimidamidobenzoyl identische Anhydroformyl-*o*-amidobenzamid oder δ-Oxychinazolin (Schmp. 211—212°) und *o*-Amidobenzamid; bei der Behandlung mit Kali und Jodmethyl liefert es, ebenso wie das δ-Oxychinazolin, das bei 71° schmelzende γ-Methyl-δ-oxychinazolin, welches letztere auch aus Formylamidobenzmethylamid, Schmp. 111—112°, durch Wasserabgabe entsteht. — Beim Erhitzen von *o*-Amidobenzamid mit Jodmethyl und Methylalkohol im Rohr entsteht Dimethyl-*o*-amidobenzamid, Schmp. 139—140°, und Methyl-*o*-amidobenzamid, Schmp. 160°. Die Formylverbindung des letzteren liefert beim Erhitzen über den Schmelzpunkt (113°) eine dem

γ-Methyl-δ-oxychinazolin isomere, bei 123° schmelzende Methylverbindung. — Bei der Einwirkung von Oxalsäureestern auf *o*-Amidobenzamid bildet sich, weil sowohl die Carboxylgruppen als auch die Amidogruppen in Reaction treten, eine Reihe von Umsetzungsproducten, deren Trennung nicht gelungen ist. Mischt man alkoholische Lösungen von *o*-Amidobenzamid und Oxalestern in der Kälte, so bilden sich Verbindungen durch Addition von 2 Mol. Amid mit 1 Mol. Ester. Schotten.

Beiträge zur Kenntniss der Alizarinsulfosäuren und der Ueberführung der Anthrachinon-α-und β-Disulfosäure in Flavo- und Anthrapurpurin, von Robert E. Schmidt (*Journ. f. prakt. Chem.* 48, 232—237). Vergl. die Beschreibungen der Patente No. 50164, 50708, 56951, 56952 und *diese Berichte* XXIII, Ref. 165 und 221. Schotten.

Ueber neue Farbstoffe der Anthrachinonreihe von Robert E. Schmidt (*Journ. f. prakt. Chem.* 48, 237—246). Verfasser skizzirt den Inhalt einer ganzen Reihe von Patentanmeldungen der Farbenfabriken vorm. Bayer & Co., über welche, soweit sie zu Ertheilungen von Patenten führen, im Laufe des Jahres an dieser Stelle referirt werden wird. Schotten.

Ueber neue Farbstoffe der Anthrachinonreihe, von L. Gattermann (*Journ. f. prakt. Chem.* 43, 246—252). Das durch Behandlung von Alizarin mit rauchender Schwefelsäure und nachherige Zersetzung der Sulfoverbindung durch heisse Salzsäure erhaltene, Alizarinbordeaux genannte Tetraoxyanthrachinon ist mit dem von Liebermann aus der Hemipinsäure dargestellten Chinalizarin identisch. Es liefert beim Nitriren ein in dunkeln, metallisch-grün glänzenden Nadeln krystallisirendes Mononitroderivat, welches sich durch Zinnchlorür zu einem ähnlichen krystallisirenden, aber durch ein leicht lösliches Natronsalz unterschiedenen Amidoderivat reduciren lässt. Bordeaux selbst liefert bei der Reduction mit Zinnchlorür einen braunen Farbstoff. Das Chinalizarin liefert bei der angegebenen Behandlung dieselben Producte, wie das Alizarin. Bei der Einwirkung von Braunstein auf eine schwefelsaure Lösung von Bordeaux entsteht ein Pentaoxyanthrachinon und bei der Einwirkung von Schwefelsäure bei 200° auf Bordeaux oder von Schwefelsäureanhydrid bei ca. 30° auf Anthrachinon entsteht ein Hexaoxyanthrachinon, während bei der Behandlung von Purpurin mit rauchender Schwefelsäure nur eine Hydroxylgruppe hinzutritt unter Bildung eines neuen Tetraoxyanthrachinons. Schotten.

Ueber die (4,5) Dichlorphtalsäure und einige Derivate des *o*-Xylols, von Ad. Claus und C. Groneweg (*Journ. f. prakt. Chem.* 48, 252—259). Die 4,5-Dichlorphtalsäure (*diese Berichte* XVIII, 1370) bildet ein bei 143° schmelzendes Anhydrid; ihre Alkalisalze

sind in Wasser ausserordentlich leicht löslich, weniger löslich das mit 4 Mol. aq. krystallisirende Calciumsalz und noch weniger, wenn auch immer noch in heissem Wasser ziemlich leicht, das mit 2 Mol. aq. krystallisirende Baryumsalz. Bei der Destillation mit Natronkalk liefert die Säure *o*-Dichlorbenzol, allerdings in nur geringer Menge. Als 4,5-Dichlorphtalsäure weist sich die in Rede stehende Säure durch die später zu veröffentlichende Ueberführung des Dinitrodichlorxylols in Dichlor-*o*-xylochinon aus. Beim Chloriren von *o*-Xylol haben die Verfasser neben dem 4,5-Dichlor-1,2-Xylol nur ein bei 195° siedendes 4-Chlor-1,2-Xylol erhalten, welches von warmer conc. Salpetersäure in 5-Nitro-4-Chlor-1,2-Xylol, Schmp. 73°, von Brom in Chloroformlösung in 5-Brom-4-Chlor-1,2-Xylol, Schmp. 75°, übergeführt wird. Letzteres liefert beim Erwärmen mit rauchender Salpetersäure ein bei 223° schmelzendes Nitrobromchlorxylol. 4,5-Dichlor-3-Brom-*o*-xylol, durch Bromiren des Dichlorxylols dargestellt, schmilzt bei 90°. Durch Oxydation des Bromchlorxylols wurde eine bei 205° schmelzende 5-Brom-4-Chlor-*o*-phtalsäure erhalten. Schotten.

Ueber die Einwirkung von Alkalien und Aminen auf halogensubstituirte Chinone, von F. Kehrmann (*Journ. f. prakt. Chem.* 43, 260—267). Ein Uebergang der β-Chinonäther in α-Hydrochinonäther bei der Reduction mit Zinnchlorür, wie er früher (*diese Berichte* XXIII, Ref. 110) irrthümlich beobachtet worden war, findet nicht statt. Während Anilin das α-Diäthoxydichlorchinon in *p*-Dianilido-*p*-dichlorchinon überführt, resultirt bei der Einwirkung des Anilins auf den isomeren β-Aether das bei 232° schmelzende Chloräthoxydianilidochinon, in conc. Schwefelsäure mit violetter Farbe löslich; bei der Einwirkung von Dimethylamin das bei 90° schmelzende Tetramethyldiamidochloräthoxychinon, von Methylamin das Dimethyldiamidochloräthoxychinon, Schmp. 210°. In den β-Aethern dürften demnach die Aethoxylgruppen und damit auch die Chloratome nicht in Parastellung stehen. Alkoholisch-wässrige Kalilauge verwandelt den β-Aether in Chloräthoxy-*p*-dioxychinon, Schmp. 169°. Die beschriebenen Chloranilsäureäther dokumentiren sich auch dadurch als echte Chinonderivate, dass sie sich mit den zugehörigen Hydrochinonen in molecularen Verhältnissen zu Chinhydronen vereinigen, welche sich durch schön rothe Farbe und hervorragende Krystallisationsfähigkeit auszeichnen. Es wurden dargestellt: Tetrachlortetramethoxychinhydron und die entsprechende Aethylverbindung. Schotten.

Neue Pyridinverbindungen, von Raoul Varet (*Compt. rend.* 112, 622—623). Durch Auflösen der betreffenden Metallhalogenide in heissem Pyridin und Erkaltenlassen der Lösung wurden folgende

Körper erhalten: $ZnBr_2.2C_5H_5N$, Nadeln, $NiBr_2.4C_5H_5N$, grünes Pulver, $CuBr_2.6C_5H_5N$, dunkelgrüne Kryställchen und $AgJ.C_5H_5N$, Krystallwärzchen. — $AgBr.C_5H_5N$, (Nadeln), bildet sich nicht in der Wärme, sondern, wenn man ein Gemisch der Componenten im Dunkeln stehen lässt. (Vergl. auch *diese Berichte* XXIV, Ref. 303.) Gabriel.

Ueber den Ursprung der höheren Alkohole im Rohsprit, von P. L. Lindet (*Compt. rend.* 112, 663 — 666). In Uebereinstimmung mit seiner früheren Angabe (*diese Berichte* XXIV, Ref. 303), der zufolge die höheren Alkohole das Product einer secundären Gährung sind, hat Verfasser gefunden, dass die höheren Alkohole in geringerem Betrage entstehen, wenn man die Gährung durch Vermehrung des Hefezusatzes oder durch Zusatz von sterilisirtem Braumalz (Delbrück) beschleunigt oder den Gährprocess bei den günstigsten Temperaturen (vergl. *diese Berichte* XXI, Ref. 734) verlaufen lässt. Gabriel.

Ueber die Verbindungen des Anilins mit Chromsäure, Chlorsäure und Ueberchlorsäure von Ch. Girard und L. L'Hôte (*Ann. Chim. Phys.* [6] 22, 401 — 406). Vermischt man gleiche Volumina der gesättigten, möglichst weit abgekühlten Lösungen von Kaliumbichromat und Anilinchlorhydrat, so beobachtet man die Bildung zahlreicher gelber Krystalle. Man saugt die Krystallmasse auf dem Trichter durch eine Pumpe ab, wäscht rasch mit wenigem Wasser chlorfrei, bringt die Krystallmasse auf eine poröse Porcellanplatte und lässt im Vacuum über Schwefelsäure trocknen. Das Anilinbichromat bildet klinorhombische Prismen, die sehr stark polarisiren; es ist wenig löslich in Wasser, (4.63 g in 1 Liter). Feucht wird es von Luft und Licht stark verändert. Bei etwa 108° entzündet es sich, durch Schlag und Stoss detonirt es. Mit Schwefelsäure oder rauchender Salpetersäure befeuchtet, beginnt es zu verbrennen. Durch die Behandlung mit warmem Wasser entstehen violette Farbstoffe. — Anilinchlorat scheidet sich in krystallischen Nadeln aus, sobald man Chlorsäure in farbloses Anilin eingiesst; auch durch Umsetzung zwischen Anilinchlorhydrat und Natriumchlorat kann es in grossen Mengen gewonnen werden. Das Salz ist sehr löslich in Wasser und entzündet sich, wenn es mit rauchender Salpetersäure oder conc. Schwefelsäure befeuchtet wird. — Anilinperchlorat, aus Ueberchlorsäure und Anilin dargestellt, bildet getrocknet glänzende Blättchen, die an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur sehr beständig sind. Schertel.

Zersetzung einiger Diazoverbindungen des Naphtalins mit Alkohol, von W. R. Orndorff und F. L. Kortright (*Amer. Chem. Journ.* 13, 153 — 164). α-Diazonaphtalinsulfat. 10 g α-Naphtylamin, mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührt, werden mit 40 g conc. Schwefelsäure versetzt und im Mörser innig verrieben.

In diese Mischung leitet man nitrose Dämpfe aus Arsentrioxyd und Salpetersäure, solange Absorption stattfindet; dabei kühlt man das Gefäss durch Einstellen in Eiswasser und rührt die Mischung unausgesetzt, solange Salpetrigsäure aufgenommen wird. Hierauf filtrirt man die Flüssigkeit rasch, saugt ab, behandelt das Filtrat mit Aetheralkohol und kühlt in einer Kältemischung bis alles Diazonaphtalinsulfat auskrystallisirt ist. Die Krystalle werden mit Alkohol und Aether gewaschen und zwischen Filtrirpapier getrocknet. Die Ausbeute beträgt 79 pCt. der theoretischen. Das *α*-Diazonaphtalinsulfat krystallisirt in lichtgelben flachen Nadeln. Es ist sehr löslich in Wasser, nur wenig in Alkohol und unlöslich in Aether. Am Licht wird es rasch grün; bei 115° verpufft es mit Hinterlassung eines verkohlten Rückstandes. Die Bestimmung der Schwefelsäure ergab ein mit der Formel $C_{10}H_7N_2HSO_4$ übereinkommendes Ergebniss. — Die Zersetzung des *α*-Diazonaphtalinsulfates mit Alkohol erfolgt unter Bildung von Aldehyd in der Weise, dass etwa 40 pCt. des Diazosulfates in Naphtalin und 23 pCt. in *α*-Aethoxynaphtalin verwandelt werden. Diese von Schaeffer zuerst dargestellte Verbindung (*Lieb. Ann.* 152, 286) siedet bei 277° und hat bei 0° das spec. Gew. 1,0746. Am Licht wird es grün. Zersetzt man *α*-Diazonaphtalinsulfat durch Kochen mit Wasser, so entsteht neben einem rothen Farbstoff und theerartigen Producten *α*-Naphtol. — Darstellung von *β*-Diazonaphtalinsulfat. Diese Verbindung wurde aus käuflichem *β*-Naphtylamin auf dieselbe Weise erhalten wie das entsprechende Derivat des *α*-Naphtylamins. Doch muss man concentrirte Schwefelsäure etwa im vierfachen Gewichte des Naphtylamins anwenden, weil sonst das schwerer lösliche Nitrat des Diazonaphtalins auskrystallisirt. Das *β*-Diazonaphtalinsulfat ist in Wasser löslich und krystallisirt daraus auf Zusatz von Alkohol und Aether in flachen gelben Nadeln. Am Lichte geht die Farbe rasch in Grün und zuletzt in Dunkelbraun über. Bei 115° explodirt es schwach. Beim Kochen mit Alkohol liefert es etwa 7 pCt. seines Gewichtes Naphtalin, 30 pCt. Aethyläther von *β*-Naphtol und eine geringe Menge *β*-Naphtol. *β*-Aethoxynaphtalin krystallisirt in farblosen, schimmernden Tafeln, die bei 37° schmelzen und am Lichte braun werden. Durch Wasser wird *β*-Diazonaphtalinsulfat in *β*-Naphtol zersetzt, nebenbei wird rother Farbstoff und eine theerähnliche Substanz gebildet. Lässt man das *β*-Diazosulfat mit einem grossen Ueberschusse von 40procentiger Salzsäure mehrere Wochen in der Kälte stehen, so findet man das Gefäss mit feinen Krystallen erfüllt. Uebersättigt man die Lösung mit Natron und destillirt mittelst Dampf, so geht *β*-Chlornaphtalin — etwa 50 pCt. des Sulfates — über; auch beträchtliche Mengen *β*-Naphtol entstehen. — *β*-Diazonaphtalinnitrat. *β*-Naphtylamin wird in einem Mörser mit Wasser verrieben und zu der gekühlten Masse das gleiche

Gewicht Salpetersäure (1.426 spec. Gew.) zugegeben. Man leitet sodann nitrose Dämpfe ein, filtrirt den Niederschlag, löst ihn in Wasser, welches 40° warm ist, fügt zu dieser Lösung Alkohol und lässt abkühlen. Man erhält etwa 53 pCt. der berechneten Menge des Nitrates in Krystallen. Das β-Diazonaphtalin ist bei gewöhnlicher Temperatur löslich in Wasser und scheidet sich daraus durch Abkühlung in harten, warzigen Krystallen aus. Aus der mit Alkohol und Aether versetzten wässrigen Lösung krystallisirt es in flachen gelben Nadeln. Am Lichte zersetzt es sich und wird roth. Durch Schlag oder Erwärmen auf 100° explodirt es heftig. Beim Erhitzen des Nitrates mit Alkohol werden etwa 26 pCt. desselben in β-Aethoxynaphtalin und 7 pCt. in Naphtalin verwandelt; ausserdem werden kleine Mengen α-Nitro-β-naphtol und $\alpha_1\alpha_4$-Dinitro-β-naphtol gebildet. Die Zersetzung des Diazonitrates durch Wasser erfolgt unter Bildung von β-Naphtol. — Für das β-Aethoxynaphtalin wurde der Schmelzpunkt bei 37° festgestellt, während Schaeffer 33° angiebt. Schertel.

Die Reactionen des Natriumalkoholates mit Tribromdinitrobenzol und Tribromtrinitrobenzol, von C. Loring Jackson und W. H. Warren (*Amer. Chem. Journ.* 13, 164—193). Die Arbeit wurde unternommen, um Thatsachen zu gewinnen, durch welche die bei der Bildung von Bromdinitrophenylmalonsäureester und ähnlicher Verbindungen stattfindende Substitution von Brom durch Wasserstoff (siehe *diese Ber.* XXII, 990a, 1232a) erklärt werden könne. Einwirkung von Natriumäthylat auf Tribromdinitrobenzol in der Kälte. 20 g Tribromdinitrobenzol, gelöst in einer Mischung von 40 ccm Benzol und 90 ccm absolutem Alkohol, wurden mit einer alkoholischen Lösung von Natriumäthylat (3.4 g Natrium) versetzt und einige Tage in verkorkter Flasche stehen gelassen. Die Flüssigkeit war rothbraun geworden und eine beträchtliche Menge fester Substanz hatte sich ausgeschieden. Dieselbe wurde filtrirt, das Bromnatrium auf dem Filter mit Wasser gelöst und der unlösliche Rückstand später mit dem Hauptproducte vereinigt, welches sich aus dem Filtrate durch freiwillige Verdunstung des Lösungsmittels ausschied. Man wäscht es mit Wasser und lässt es aus heissem Alkohol krystallisiren bis es unverändert bei 184° schmilzt. Es bildet dann ziemlich dicke flache bisweilen einen Centimeter lange gelblich-weisse Nadeln, deren Zusammensetzung der Formel $C_6HBr(C_2H_5O)_2(NO_2)_2$ entspricht. Die Verbindung ist also der Diäthyläther des Bromdinitroresorcins. Schwefelsäure, Salpetersäure und Salzsäure sind in der Kälte wie in der Wärme ohne merkliche Einwirkung auf denselben. Die Ausbeute an dieser Verbindung beträgt nur etwa 28 pCt. der theoretischen. Die alkoholische Mutterlauge hinterliess beim Verdampfen noch einen zähen halbflüssigen Rückstand, welcher nach einigen Wochen

erstarrte und ein Gemenge verschiedener Substanzen darstellt, deren Untersuchung noch nicht beendet ist. — Einwirkung von Natriumäthylat auf Tribromdinitrobenzol in der Wärme. Eine Lösung von 10 g Tribromdinitrobenzol in 20 ccm Benzol wurde mit einer Lösung von Natriumäthylat, aus 45 ccm Alkohol und 1.7 g Natrium bestehend, zehn Minuten lang in einer mit Rückflusskühler versehenen Flasche zu gelindem Sieden erhitzt und sodann die eigenthümlich riechende, trübe, rothe Lösung in einer Abdampfschale freiwillig verdunsten gelassen. Der Rückstand wurde mit Wasser gewaschen und aus Alkohol krystallisirt, bis die Krystalle den constanten Schmelzpunkt 133° zeigten. Dieselben haben die Zusammensetzung des Diäthyldinitroresorcinäthers $C_6H_2(C_2H_5O)_2(NO_2)_2$. Scheidet sich derselbe beim Abkühlen einer heissen alkoholischen Lösung aus, so bilden die Krystalle lange, dünne Nadeln mit scharfer Spitze, lässt man die alkoholische Lösung freiwillig verdunsten, so entstehen haarähnliche gekräuselte Krystalle. Conc. Schwefelsäure löst die Substanz in der Kälte mit gelber Farbe, Salpetersäure löst erst beim Erhitzen ohne Färbung. Die Verbindung ist isomer mit der von Aronheim (*diese Ber.* XII, 32) erhaltenen. — Wird Bromdinitroresorcindiäthyläther mit Natriumäthylat zehn Minuten erwärmt, so entsteht gleichfalls Dinitroresorindiäthyläther und die Wirkung einer heissen Lösung von Natriumäthylat besteht sonach in der Ersetzung des Broms durch Wasserstoff. Diese Umwandlung wird nicht bewirkt, wenn man den Bromdinitroresorcindiäthyläther statt mit Natriumäthylat mit Malonsäureester oder einer Mischung aus Malonsäureester und Natriummalonsäureester behandelt. — Einwirkung von Natriummethylat auf Tribromdinitrobenzol. Lässt man Natriummethylat in der Kälte oder Wärme auf Tribromdinitrobenzol wirken, so wird die Flüssigkeit roth und beim Abdampfen derselben erhält man einen krystallischen Rückstand, welchen man durch kleine Mengen heissen Alkohols von einer anhaftenden zähen Substanz frei wäscht. Der ungelöst bleibende Theil wird aus grösseren Mengen heissen Alkohols oder aus Eisessig krystallisirt. Man erhält kurze weisse Prismen, die bei 237°—238° schmelzen und aus Bromdinitroresorcindimethyläther bestehen. Erhitzt man denselben bei etwas über 100° mit Anilin, so wird das Brom durch Anilin ersetzt, und man erhält den bei 196° schmelzenden Anilidodinitroresorcindimethyläther $C_6H(C_6H_5NH)(CH_3O)_2(NO_2)_2$. Derselbe bildet glänzend gelbe Nadeln. — Aus der zähen Masse, welche vom Bromdinitroresorcindimethyläther durch Alkohol entfernt wurden, liessen sich durch wiederholte Krystallisationen aus Alkohol zweierlei Krystalle gewinnen; anfangs treten vorzugsweise citronengelbe monokline Prismen auf, welche allmählich in weisse Nadeln übergehen, die an der Luft braun werden. Die gelben Krystalle sind Dinitroresorcindimethyläther, $C_6H_2(CH_3O)_2(NO_2)_2$, vom Schmelz-

punkte 167° (sonach isomer mit Hönigs bei 67° schmelzender Verbindung, *diese Berichte* XI, 1041); die weissen zu Büscheln vereinigten Nadeln bestehen aus derselben, mit 1 Mol. Krystallalkohol vereinigten Verbindung. — Einwirkung von Phenolnatrium auf Tribromdinitrobenzol. Phenolnatrium wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr schwach auf gelöstes Tribromdinitrobenzol. Erhitzt man die Mischung auf dem Wasserbade, so wird dieselbe dunkelbraun und nachdem das Lösungsmittel abdestillirt ist, hinterbleibt ein dunkler zäher Rückstand, welcher nach einigen Tagen fester wird. Durch Alkohol wird demselben Bromdinitroresorcindiphenyläther entzogen, welcher wollige Massen unregelmässig verwachsener Nadeln bildet, die bei 165° schmelzen. Die Versuche, das Brom aus dem Bromdinitrophenyläther durch Erwärmen mit Natriumäthylat herauszunehmen, führten zu keinem befriedigenden Ergebnisse; es bildete sich zwar Bromnatrium, aber als Zersetzungsproducte konnte nichts als theerige Massen erhalten werden. — Einwirkung von Natriumäthylat auf Tribromtrinitrobenzol. 10 g. Tribromtrinitrobenzol (Schmp. 285°) wurden mit Alkohol übergossen und Natriumäthylat (1.6 g Na enthaltend) in kleinen Antheilen unter sorgfältiger Kühlung zugegeben. Die Krystalle lösten sich und die Lösung nahm zuletzt eine blutrothe Farbe an und über Nacht schieden sich Krystalle aus. Diese, sowie der Abdampfrückstand der Lösung wurden, nachdem sie mit Wasser gewaschen waren, aus Alkohol krystallisirt. Man erhielt wohl ausgebildete, weisse, flache Prismen, die bisweilen durch zwei unter stumpfem Winkel sich schneidende Flächen begrenzt waren. Dieselben schmelzen bei 101°. Ihre Zusammensetzung ist diejenige des Tribromnitroresorcindiäthyläthers $C_6Br_3.NO_2.(OC_2H_5)_2$; es sind also zwei Nitrogruppen gegen zwei Aethyloxydgruppen vertauscht worden. In der That konnte in den Waschwassern, welche das Natronsalz enthielten, nur Natriumnitrit, aber kein Bromid nachgewiesen werden. Bei einem Versuche, bei welchem das Tribromtrinitrobenzol statt mit Alkohol allein mit einer Mischung von Alkohol und Benzol überdeckt wurde und keine künstliche Abkühlung stattfand, wurde Tribromdinitrophenetol $C_6Br_3(NO_2)_2OC_2H_5$, Schmp. 147°, in weissen nahezu quadratischen Prismen gewonnen. — Durch die Einwirkung von Natriummethylat auf Tribromtrinitrobenzol erhält man Tribromnitroresorcindimethyläther, welcher weisse, flache, meist schief zugeschnittene Prismen bildet, die bei 126° schmelzen. — Einwirkung von Phenolnatrium auf Tribrombenzol. Durch kurzes Erwärmen beider Substanzen auf dem Wasserbad erhält man eine grüne Lösung, welche beim Erkalten sich plötzlich mit einer wolligen Masse zu Kugeln vereinigter Nadeln erfüllt. Durch Krystallisation aus einer Mischung von Alkohol und Benzol gereinigt, sind dieselben weiss, werden aber an der Luft olivenbraun. Sie sind

frei von Brom, schmelzen bei 175° und besitzen die Zusammensetzung eines Trinitrophloroglucintriphenyläthers, $C_6(NO_2)_3(OC_6H_5)_3$. Starke Mineralsäuren üben weder in der Kälte noch in der Wärme eine Einwirkung auf die Verbindung. Dieser Fall ist der einzige, in welchem die Ersetzung aller drei Bromatome durch ein Alkoholradical beobachtet wurde. Es ist bemerkenswerth, dass dieses gerade mit Phenyloxyd gelingt, welches die am meisten saure Eigenschaft besitzt, da doch in früher beschriebenen Versuchen die drei Bromatome des Tribromtrinitrobenzols nur gegen Amidogruppen vertauscht werden konnten. — Natriumacetat, Natriumpikrat und Nitromethannatrium zeigen keine Einwirkung auf Tribromdinitrobenzol oder Tribromtrinitrobenzol. Durch die früheren Versuche über Einwirkung von Natriummalonsäureester auf Tribromdinitrobenzol (*diese Berichte* XXI, 2034 und XXIII, Ref. 460) wurde ermittelt, dass das durch Wasserstoff ersetzte Bromatom seine Stellung zwischen zwei Nitrogruppen habe. Um zu erfahren, ob es diese Stellung allein sei, welche den Umtausch erleichtert, wurde nochmals die Einwirkung von Malonsäureester auf Tribromdinitrobenzol untersucht und gefunden, dass keine Reaction statt habe. Sonach scheint die Ersetzung des einen Bromatoms durch Wasserstoff noch von anderen Bedingungen abhängig, als von dem Einflusse der Nitrogruppen und anderer Bromatome auf dasselbe. Die Untersuchung wird fortgesetzt. Schertel.

Einige Derivate der Sulfinidphtalsäure, von C. W. Moulton (*Amer. Chem. Journ.* 13, 193—203; vergl. Stokes, *diese Berichte* XVIII, Ref. 21). Zur Darstellung der freien Sulfinidphtalsäure geht Verfasser vom sauren Kaliumsalze der Säure aus. 30 g des Salzes werden in 450 ccm Wasser gelöst, mit 50 ccm concentrirter Salzsäure (spec. Gew. 1.175) versetzt und in einer mit Rückflusskühler versehenen Flasche fünfzehn Minuten lang gekocht. Hierauf dampft man die Lösung langsam zur Trockne und gewinnt das Sulfinid durch Umkrystallisiren rein. Enthält die Lösung neben dem Sulfinide noch von dem sauren Salze, so krystallisirt dieses bei einer gewissen Concentration zuerst aus. — Einwirkung der Salzsäure auf Sulfinidphtalsäure. Als 5 g Sulfinid in 250 ccm verdünnter Salzsäure zehn Stunden lang gekocht worden waren, war alles Sulfinid verschwunden und, wie einige Versuche zeigten, wahrscheinlich in das saure Ammoniumsalz der Sulfophtalsäure verwandelt. Auch durch längeres Kochen mit Kaliumcarbonat erfährt das Sulfinid Veränderung. — Aether der α-Sulfaminphtalsäure. Dimethyläther. 10 g des bei 185° getrockneten sauren Kaliumsalzes werden in 100 ccm Methylalkohol suspendirt und etwa drei Stunden lang trockenes Chlorwasserstoffgas eingeleitet. Der Dimethyläther krystallisirt aus Wasser in langen schmalen dünnen Platten, welche getrocknet Perlglanz be-

sitzen. Der Schmelzpunkt liegt bei 185°. — Der Diäthyläther scheidet sich beim Abkühlen der concentrirten wässerigen Lösung als Emulsion aus, welche beim Stehen unter Bildung von langen, zu Bündeln vereinigten Nadeln krystallisirt. Aus weniger concentrirten Lösungen krystallisirt es direct in Krystallgruppen, welche charakteristische, Korallen ähnliche Formen zeigen. Dieselben schmolzen bei 101.5—102° und zeigten die Zusammensetzung $C_6H_3.(SO_2NH_2)(CO_2C_2H_5)_2$. — Der Dipropyläther nimmt nur schwierig Krystallform an und zeigt sich meist als schweres Oel. Die Krystalle schmolzen bei 64°, beziehungsweise bei 68°. Die Schmelzpunkte der drei Aether zeigen nahezu gleiche Differenzen. — Einwirkung von Ammoniak auf den Diäthyläther. Der Aethyläther wurde 24 Stunden mit starkem Ammoniak in der Kälte stehen gelassen und darauf die Lösung auf dem Wasserbade zu dünnem Syrup concentrirt. Aus demselben krystallisirt beim Abkühlen die Verbindung $C_6H_3.(SO_2NH_2)(CONH_2)_2$ oder $C_6H_3\left\{\begin{matrix}SO_2\\CO\\CONH_2\end{matrix}\right\}>N.NH_4$. Die Lösung dieser Krystalle in Wasser gab beim Ansäuern einen Niederschlag von reinem Carbaminsulfinid: $C_6H_3\left\{\begin{matrix}SO_2\\CO\\CONH_2\end{matrix}\right\}>NH$. Dieses ist in kaltem Wasser etwas mehr, in heissem etwas weniger löslich als das saure Kaliumsalz des Sulfinides; in starkem kochendem Alkohol löst es sich wenig, in Aether gar nicht. Es schmilzt bei 275°. Die aus heisser Lösung sich ausscheidenden Krystalle ähneln denen der sauren Kaliumsalze, die langsam gewachsenen bilden rautenförmige Tafeln. Das Ammoniumsalz (als solches wurde das Product der Einwirkung von Ammoniak auf den Diäthyläther angesehen, siehe oben) ist sehr stark löslich in Wasser, aus dem es in orthorhombischen Prismen krystallisirt. Das Baryumsalz, $C_6H_3\left\{\begin{matrix}SO_2\\CO\\CONH_2\end{matrix}\right\}>NBa^1/_2$, wird durch Kochen des Carbaminsulfinides mit Baryumcarbonat und Eindampfen der Lösung als krystallischer Niederschlag erhalten. Das Silbersalz bildet kleine orthorhombische Prismen, welche mit einem steilen Brachydoma enden. — α-Sulfophtalsäure. Das durch Einwirkung von verdünnter Salzsäure auf Sulfinidphtalsäure erhaltene saure Ammoniumsalz (siehe oben) wird mit einem Ueberschuss von Phosphorpentachlorid vermischt und stark erwärmt. Das gebildete Chlorid wird mit kaltem Wasser gewaschen, es krystallisirt nicht. Durch längeres Kochen mit Wasser wird es in die Säure verwandelt, welche in Wasser und Alkohol sehr leicht, in Aether nicht löslich ist. Die zum dünnen Syrup eingedickte wässerige Lösung erstarrt beim Erkalten zu einer festen Krystallmasse.

Die Krystalle scheinen triklin zu sein; dieselben enthalten ungefähr 4 Mol. Krystallwasser, eine genaue Bestimmung war nicht möglich. Nach mehrtägigem Stehen an der Luft werden sie trübe. Salze dieser Säure sind von Comstock und von Stokes beschrieben. Der Versuch, das Anhydrid der Säure darzustellen, blieb erfolglos. Schertel.

Die Einwirkung einer alkoholischen Lösung von Silbernitrat auf den Aethyläther der Phenyldibrompropionsäure, von Leonard P. Kinnicut und George D. Moore (*Amer. Chem. Journ.* 18, 204—205). In einer früheren Veröffentlichung (*diese Berichte* XVIII, Ref. 298) haben Kinnicut und Sweetser mitgetheilt, dass alkoholisches Silbernitrat der Phenyldibrompropionsäure nur die Hälfte des Broms entziehe. Die wieder aufgenommene Untersuchung hat gezeigt, dass das Reactionsproduct der Aethyläther der Phenyl-α-brom-β-nitropropionsäure, $C_6H_5CHNO_2CHBrCOOC_2H_5$, ist. Die Säure scheidet sich, wenn nach dem Absetzen des Bromsilbers die klare alkoholische Lösung in Wasser gegossen wird, als Oel aus, welches durch Ausschütteln mit Aether dem Wasser entzogen werden kann. Es besitzt eine blass strohgelbe Farbe und süsslichen Geruch. Unter 20 mm Druck beginnt es unter Ausgabe von Bromwasserstoff bei 75° zu sieden, später steigt die Temperatur rasch auf 165—175°. Der zuerst übergehende Antheil besteht aus Benzoylaldehyd, die letzten Antheile enthalten noch Brom und Stickstoff, geben bei der Oxydation Benzoylaldehyd und bei der Behandlung mit Natriumhydroxyd Monobromzimmtsäure (Schmp. 131°). Deshalb muss die Nitrogruppe sich in der β-Stellung befinden. Nach Kinnicut und Sweetser nimmt Silbernitrat alles Brom aus der Phenyl-β-brompropionsäure, während es ohne Wirkung auf die beiden isomeren Monobromzimmtsäuren ist. Die Verfasser glauben zeigen zu können, dass durch alkoholisches Silbernitrat die Stellung des Broms in den Seitenketten bestimmt werden könne. Schertel.

Studien über das Saccharin, von C. Kornauth (*Landw. Versuchsstationen* 38, 241—256). Die Triebkraft von Saccharomyces cerevisiae wird durch einen Zusatz von Saccharin bedeutend vermindert, sobald dieser Zusatz 5 pCt. der angewandten Hefe beträgt. Andere Mikroorganismen scheinen durch Saccharin in ihrer Entwickelung weniger gestört zu werden. — Die Verfütterung von Saccharinum pur. an Hund, Ente und Schwein, selbst von praktisch unmöglichen Dosen und lange Zeit fortgesetzt, liess weder eine schädliche Einwirkung auf den Organismus, noch eine Verminderung der Ausnutzung des Futters erkennen. Eine allgemeine Abneigung der Thiere gegen das Saccharin lässt sich nicht behaupten. Schertel.

Ueber Benzylphosphine und ihre Derivate, von **Letts** und **R. F. Blake** (*Separatabdruck aus Transact. of the Roy. Soc. of Edinburgh* XXXV, 2, 528—628). Bei der Einwirkung von Benzylchlorid auf Jodphosphonium bei Gegenwart von Zinkoxyd erhält man die besten Ausbeuten von Benzylphosphin, wenn man das Gemenge nur auf 120° im Rohr erhitzt. Das Benzylphosphin wurde so mit den von v. Hofmann beschriebenen Eigenschaften gewonnen. Mit den Halogenwasserstoffsäuren giebt es schön krystallisirte Verbindungen, welche in einer Atmosphäre der betreffenden Säure unzersetzt sublimirt werden können. In Benzol und den concentrirten wässerigen Lösungen der Halogenwasserstoffsäuren sind die Verbindungen schwer löslich, wodurch weitere Darstellungsweisen für sie gegeben sind. Wasser zersetzt die Verbindungen. Unter dem Einflusse der Luft oxydirt sich Benzylphosphin zu Phosphorsäure, Benzylphosphinsäure und Benzylphosphosäure. Brom wirkt auf das rohe Oxydationsproduct, je nach den Versuchsbedingungen verschieden, in complexer Reaction, indem einmal eine Verbindung $(C_7H_7)_3P_2Br_2H_3O_7$, ein anderes Mal eine bei 176° schmelzende Säure $C_{26}H_{24}P_2O_5$, deren Baryumsalz mit 4 H_2O krystallisirt, erhalten wurde. Schwefel löst sich unter heftiger Schwefelwasserstoffentwickelung in Benzylphosphin auf, indem wahrscheinlich Pyrobenzylthiophosphinsäure $(C_7H_7)_2P_2S_5H_2$ entsteht. Wässrige Schwefelbaryumlösung wirkt auf das Reactionsproduct unter Entstehung eines Salzes $(C_7H_7)_2P_2S_3O_3Ba$, 2 H_2O, während durch Barytwasser das Salz $C_7H_7PO_2SBa$, H_2O gebildet wird, welches in heissem Wasser schwerer löslich ist als in kaltem. Die entsprechende Säure spaltet, sobald sie in Freiheit gesetzt ist, Schwefelwasserstoff ab. Die Einwirkung von Schwefelkohlenstoff, Chlor- und Bromessigsäure, sowie von Chlorkohlensäureester auf Benzylphosphin wurde studirt. Der aus den vom Benzylphosphin befreiten Reactionsrückständen von v. Hofmann isolirte und als Dibenzylphosphin angesprochene feste Körper hat sich als Tribenzylphosphinoxyd herausgestellt. Es hat sich erweisen lassen, dass, entgegen dem bisher allgemein beobachteten Reactionsverlauf, bei der Einwirkung von Benzylchlorid auf Jodphosphonium und Zinkoxyd neben Benzylphosphin nicht nur Dibenzylphosphin, sondern auch Tribenzylphosphin und aller Wahrscheinlichkeit nach auch Tetrabenzylphosphoniumjodid entsteht. Nur aus der ursprünglichen Bildung des letzteren kann man wohl die sehr reichliche Entstehung von Tribenzylphosphinoxyd erklären, indem unter dem Einflusse des dem Reactionsproduct zum Zweck der Abscheidung des Dibenzylphosphins zugesetzten Kalis eine Zersetzung nach der Gleichung $(C_7H_7)_4PJ + KOH = (C_7H_7)_3PO + C_7H_8 + KJ$ vor sich geht. Neben jenen Reactionsproducten wurden noch kleine Mengen Mono- und Dibenzylphosphinsäure und Benzylphosphosäure aufgefunden; ausserdem liess sich aus dem nach

dem Behandeln des vom Benzylphosphin befreiten Reactionsproductes mit Kali verbleibenden Harze durch viel heisses Wasser ein Körper ausziehen, der bei 111° schmilzt, mit Jodcadmium eine Doppelverbindung giebt und vielleicht die Zusammensetzung $(C_7H_7)_2HPO$ besitzt. Beim Behandeln des das secundäre und tertiäre Phosphin enthaltenden Oeles mit Aether bleibt neben Tribenzylphosphinoxyd, welches durch siedenden Alkohol entfernt werden kann, ein bei 276°—277° schmelzender Körper ungelöst zurück, welcher aus Eisessig krystallisirt und die Zusammensetzung $(C_7H_7)_3PO_2$ besitzt. Dibenzyl- und Tribenzylphosphin entstehen auch durch Einwirkung von Benzyljodid auf Benzylphosphin und zwar ist bei gewöhnlicher Temperatur Dibenzylphosphin das Hauptproduct der Reaction. Benzylchlorid wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nicht ein, bei gesteigerter Temperatur entsteht fast nur Tribenzylphosphin und Tetrabenzylphosphoniumchlorid. Dibenzylphosphin ist eine ölige, nicht unzersetzt destillirbare Flüssigkeit; Tribenzylphosphin krystallisirt aus Alkohol in quadratischen Platten. Mit gasförmigen Halogenwasserstoffsäuren vereinigen sich beide Phosphine zu krystallisirten Verbindungen, welche durch Wasser zersetzt werden. Das Tribenzylphosphin bildet ein bei 276° schmelzendes Sulfid und ein bei 256.5° schmelzendes Selenid. Löst man 40 Theile Phosphor und 68 Theile Jod in Schwefelkohlenstoff, destillirt den Schwefelkohlenstoff vollkommen ab und lässt in einer Kohlensäureatmosphäre zu der erhaltenen »Phosphormischung« Benzylalkohol tropfen, so geht unter starker Wärmeentwickelung eine stürmische Reaction vor sich. Als Producte derselben konnten alle Oxydationsproducte von Mono-, Di- und Tribenzylphosphin nachgewiesen werden, nämlich: Phosphorsäure, phosphorige Säure, Benzylphosphinsäure, Benzylphosphosäure, Dibenzylphosphinsäure und Tribenzylphosphinoxyd; daneben wird in erheblicher Menge Toluol abgespalten. Die Reaction entspricht anscheinend derjenigen von Wasser auf «Phosphormischung», wobei Jodphosphonium, Phosphor und Phosphorsäure entstehen. Bei einem Versuch, bei welchem der Reactionsverlauf besonders gemässigt und überschüssige »Phosphormischung« angewandt wurde, konnte auch Tetrabenzylphosphoniumjodid erhalten werden. Als reducirtes Product tritt Jodwasserstoffsäure in grossen Mengen auf. Diese Reaction scheint auch auf andere Alkohole anwendbar zu sein. Benzylphosphinsäure wird aus dem rohen Oxydationsproducte des Benzylphosphins dadurch abgeschieden, dass man Phosphorsäure und Benzylphosphorsäure in Gestalt ihrer Blei- bezw. Baryumsalze entfernt und aus den Mutterlaugen die Benzylphosphinsäure in Freiheit setzt. Die Säure ist eine syrupartige, nicht krystallisirende Flüssigkeit, welche in Wasser, Alkohol und Aether löslich ist und beim Erhitzen sich nach der Gleichung: $3(C_7H_7 = H_2PO_2) = 2\,C_7H_7H_2PO_3 + C_7H_7PH_2$ zer-

setzt. Von ihren Salzen wurden die folgenden analysirt: $(C_7H_7HPO_2)_2Ba$, $4H_2O$; $3[(C_7H_7HPO_2)_2Ca]H_2O$; $(C_7H_7HPO_2)_2Mg$, $5H_2O$; $(C_7H_7HPO_2)_2Zn$; $(C_7H_7HPO_2)_2Cd$; $2[(C_7H_7HPO_2)_2Pb]H_2O$. Mit Kupferacetat giebt eine conc. Lösung eines benzylphosphinsauren Salzes einen hellgrünen Niederschlag; aus den Mutterlaugen scheidet sich beim Erwärmen ein ebensolcher aus, um sich jedoch beim Abkühlen wieder zu lösen. Der Niederschlag ist unreines benzylphosphosaures Kupfer. Benzylphosphosäure entsteht in untergeordneter Menge bei der Oxydation von Benzylphosphin, sowie als Nebenproduct bei der Darstellung des letzteren. In reichlicher Menge erhält man sie jedoch bei der Einwirkung von Benzylalkohol auf »Phosphormischung«. Die Säure löst sich leicht in Wasser und Alkohol und schmilzt bei 169°—169,5°. Folgende Salze wurden analysirt: $C_7H_7PO_3Ba$, $2H_2O$; $(C_7H_7HPO_3)_2Ba$, $3H_2O$; $C_7H_7PO_3Ca$, H_2O; $C_7H_7PO_3Mg$, H_2O; $C_7H_7PO_3Zn$, H_2O; $C_7H_7PO_3Cd$, H_2O; $C_7H_7PO_3Pb$, H_2O; $C_7H_7PO_3Cu$, H_2O; $C_7H_7PO_3K_2$, H_2O. Von diesen ist besonders das neutrale Baryumsalz dadurch characterisirt, dass es in heissem Wasser sehr viel weniger löslich ist als in kaltem. Bei vorsichtigem Erhitzen giebt die Benzylphosphosäure die entsprechende Pyrobenzylphosphosäure, welche in Wasser weniger löslich ist als jene und ein in langen Nadeln mit $3H_2O$ krystallisirendes schwer lösliches Baryumsalz giebt. Mit phosphoriger Säure erhitzt giebt die Benzylphosphosäure Benzylphosphin, ähnlich wie phosphorige Säure für sich erhitzt, Phosphorwasserstoff liefert.

Dibenzylphosphinsäure wird in reichlicher Menge bei der Einwirkung von Benzylalkohol auf Phosphormischung erhalten und dem Reaktionsprodukt durch Auskochen mit Wasser entzogen. Beim Erkalten der Lösung krystallisirt die Säure in perlmutterglänzenden Blättchen aus, welche aus Alkohol umkrystallisirt werden und bei 192° schmelzen. Aus der Mutterlauge erhält man dann die Benzylphosphosäure und Benzylphosphinsäure, welche auf Grund der verschiedenen Löslichkeit ihrer Baryumsalze leicht zu trennen sind. Folgende zum Theil sehr schön krystallisirenden Salze wurden analysirt: $[(C_7H_7)_2PO_2]_2Ba$, $8H_2O$; $[(C_7H_7)_2PO_2]_2Ca$, $8H_2O$; $[(C_7H_7)_2PO_2]_2Mg$, $3H_2O$; $[(C_7H_7)_2PO_2]_2Cd$; $[(C_7H_7)_2PO_2]_2Cu$; $(C_7H_7)_2PO_2Ag$; $2[(C_7H_7)_2PO_2Na]$, $7H_2O$; $2[(C_7H_7)_2PO_2K)$, $7H_2O$; $(C_7H_7)_2PO_2NH_4$ $7H_2O$. Beim Erhitzen der Säure destillirte der grössere Theil derselben unzersetzt über, ein anderer Theil zersetzt sich nach der Gleichung $2(C_7H_7)_2HPO_2 = (C_7H_7)_3PO + HPO_3 + C_7H_8$; ein dritter Theil verkohlt.

Tribenzylphosphinoxyd ist bereits früher mehrfach erhalten worden. Seine Lösung in Eisessig liefert auf Zusatz von Lösungen der Halogene im gleichen Lösungsmittel krystallisirte, leicht zersetzliche Verbindungen. Die Analysen lassen es zweifelhaft, ob dem Bromid

die Formel $7(C_7H_7)_3PO, 5Br_2$ od. $5(C_7H_7)_3PO, 4Br_2$ zukommt; das Jodid ist nach der Formel $7(C_7H_7)_3PO, 5J_2$ zusammengesetzt. Durch Einleiten von trockenen gasförmigen Halogenwasserstoffsäuren in die eisessigsaure Lösung des Tribenzylphosphinoxydes erhält man unbeständige Additionsverbindungen; das Chlorhydrat entsteht beim Ueberleiten von Salzsäuregas über das trockene Oxyd; es scheint die Formel $4(C_7H_7)_3PO.3HCl$ zu haben; ein Brombydrat constanter Zusammensetzung konnte nicht erhalten werden; die Analysen des Jodhydrates stimmen auf die Formel $3(C_7H_7)_3PO, 2HJ$. Durch schmelzendes Kali wird Tribenzylphosphinoxyd nach der Gleichung $(C_7H_7)_3PO + KOH = (C_7H_7)_2PO_2K + C_7H_8$ verändert. Foerster.

Methylguanicyl und Trimethylguanicyl von T. Curatolo. (*Gazz. chim.* XX, 585 — 593). Das bereits von R. Behrend dargestellte Methylguanicyl wurde auch vom Verfasser durch Digestion von Guanidincarbonat mit Acetessigäther erhalten. Es krystallisirt aus Wasser, besser aus verdünntem Ammoniak in schönen Prismen, sublimirt ohne zu schmelzen, in geschlossenen Röhrchen erfolgt bei 292 — 294° Schmelzung unter vollständiger Zersetzung. Die Substanz löst sich leicht in alkoholischem Alkali zu den entsprechenden Alkalisalzen; ebenso ist sie leicht in Säuren löslich. Das Chlorhydrat bildet salmiakähnliche, leicht lösliche Krystalle, das Chlorplatinat krystallisirt in Rhomboedern. Das Formiat bildet Nädelchen, welche sich in Wasser leichter lösen als in Alkohol und welche bei 125° vollkommen dissociirt sind. Das Acetat ist amorph und nur zum Theil dissociirbar. Durch Methylirung bei 130° — 140° gelangt man zum Trimethylguanicyl, dessen Jodhydrat seidenglänzende Nädelchen vom Schmp. 219° — 220° bildet. Die freie Base krystallisirt aus heissem Wasser oder Alkohol in Nädelchen vom Schmp. 320°, welche auch leicht sublimiren.

Nitro- und Amidoderivate des α-Toluylamids und ihre Constitution, von A. Purgotti (*Gazz. chim.* XX, 593 — 600). Nitrirt man α-Toluylamid (vergl. *diese Berichte* XXIII, Ref. 336) in der Kälte und giesst die salpetersaure Lösung in Wasser, so scheidet sich ein Mononitroproduct ab, das aus Alkohol in langen, farblosen Nadeln vom Schmp. 197 — 198° krystallisirt und durch Ueberführung in *p*-Nitro-α-toluylsäure als *p*-Nitro-α-toluylamid erkannt wurde. Aus der wässerigen Lösung, aus welcher der Körper ausgefällt war, erhält man durch Eindampfen bei gelinder Temperatur kleine Mengen von *m*-Nitro-α-toluylamid vom Schmp. 109—110°. Der Körper ist sowohl in Wasser wie in Alkohol wesentlich leichter löslich als die Paraverbindung; seine Constitution folgt aus seiner Ueberführbarkeit in *m*-Nitro-α-toluylsäure. Durch Reduction von *p*-Nitro-α-toluylamid

mit wässerigem Schwefelammonium erhält man *p*-Amido-*α*-toluylamid, welches aus heissem Alkohol in glänzenden Blättchen vom Schmp. 153—154° krystallisirt. Erhitzt man die letztere Verbindung mit Acetamid auf 160—170°, so erhält man unter Ammoniakentwicklung *p*-Acetylamido-*α*-toluylamid, welches sich aus siedendem Wasser als ein weisses amorphes Pulver vom Schmp. 235° abscheidet.

Foerster.

Einige Bemerkungen über das Verhalten des Cumarons, von D. Bizzari (*Gazz. chim.* XX, 607—611). Die vor Kurzem von Krämer und Spilker gemachte Bemerkung (*diese Berichte* XXIII, 78), dass Cumaron gegen Ammoniak vollkommen beständig sei, wird unter den verschiedensten Bedingungen bestätigt. Ebenso verhält sich im Allgemeinen auch Anilin. Wenn man aber Cumaron und Anilin mit Zinkchlorid 5 Stunden bei 220° einschliesst, aus dem Reactionsproduct das Anilin mit Wasserdampf abbläst, den dann verbleibenden Rückstand in warmem Alkohol löst und die entstandene Lösung in concentrirtes wässriges Ammoniak giesst, so lässt sich aus dem nunmehr ausfallenden Körper durch siedendes Benzol eine beim Erkalten der Lösung in weisslichen Blättchen auskrystallisirende Substanz isolieren. Dieselbe löst sich in Alkohol und in Aether und zersetzt sich beim Erhitzen. Mit Pikrinsäure und Salzsäure verbindet sie sich. Der Analyse nach liegt ein Amidophenanthren vor; in der That konnte durch Elimination der Amidogruppe Phenanthren daraus erhalten und durch Ueberführung in Phenanthrenchinon als solches erkannt werden.

Foerster.

Ueber die Diazoverbindungen der aromatischen Reihe, von G. Oddo (*Gazz. chim.* XX, 631—654). Natriumalkoholat wirkt auf Diazobenzolchlorid sehr lebhaft ein; der dabei sich abspielende Vorgang lässt sich annähernd durch folgende Gleichung ausdrücken: $5\,C_6H_5N_2Cl + 5\,NaOC_2H_5 = C_6H_5NH_2 + NH_3 + 2\,C_6H_5C_6H_5 + 5\,NaCl + 5\,C_2H_4O + 4\,N_2$. Natriummethylat wirkt in demselben Sinne. — Lässt man Halogenalkyl auf Diazobenzolchlorid bei Gegenwart des Gladstone-Tribe'schen Zinkkupferpaares einwirken, so erhält man z. B. mit Jodmethyl glatt Jodbenzol; etwas weniger glatt verläuft bei Anwendung von Bromoform die Darstellung von Brombenzol nach dieser Methode, während Chloroform und Diazobenzolchlorid bei Gegenwart des Zinkkupferpaares in sehr complexer Reaction auf einander wirken, bei welcher u. A. auch Diphenyl entsteht. Für die Darstellung des bisher stets nur in geringer Menge erhaltenen *β*-Bromnaphtalins eignet sich die neue Methode ebensowenig wie die Sandmeyer'sche Reaction. Man gelangt jedoch nach der Gattermann'schen Methode (*diese Berichte* XXIII, 1218) auf folgende Weise zu befriedigendem Resultate: Man giesst 60 g HBr

(spec. Gew. 1.19) und 50 g Wasser auf 14.3 g β-Naphtylamin und diazotiert mit 7.3 g $NaNO_2$ in 40 g Wasser, indem man auf das Sorgfältigste von aussen durch eine Kältemischung, von innen durch Eisstückchen die Temperatur unter 10° hält. Die filtrirte Lösung lässt man zu einer Lösung von 36 g KBr in 100 g Wasser und zu 30 g feuchtem Kupferpulver fliessen, welche man vorher im Wasserbade auf 50—70° erhitzt hat; schliesslich kocht man eine Viertelstunde am Luftkühler. Ausbeute 46—48 pCt. der Theorie. — Lässt man anorganische Salze auf Diazobenzolsalze einwirken, so findet dann ein Austausch der negativen Radikale statt, wenn das an das Metall gebundene Radikal weniger negativ ist als das in der Diazoverbindung enthaltene. So wirken Kaliumbromid, -cyanid, -nitrit auf Diazobenzolchlorid unter Bildung von Brom-, Cyan-, Nitrobenzol. Dagegen kann aus Chlornatrium und Diazobenzolbromid kein Chlorbenzol gewonnen werden. Aus demselben Grunde, der übrigens aus dem thermochemischen Verhalten der Halogene schon von vornherein einleuchtet, kann man auch aus Diazobenzolchloriden durch Fluormetalle nicht zu Fluorbenzolkohlenwasserstoffen gelangen, sondern muss zu diesem Zweck von Diazoamidoverbindungen ausgehen, falls man nicht, wie es Eckbom und Mauzelius (*diese Berichte* XXII, 1846) mit den Naphtylaminen zuerst thaten, die Diazotierung der Amine bei Gegenwart starker Flusssäure vornehmen will. Die auf gleichem Wege angestrebte Darstellung von Fluornitrobenzolen ist dem Verfasser bisher nicht gelungen. Diazotiert man nämlich *p*-Nitranilin bei Gegenwart von 33—40procentiger Flusssäure, so wird auf Wasserzusatz aus der Lösung Dinitro-*p*-Amidoazobenzol $NO_2 C_6 H_4 N_2 C_6 H_3 . (NO_2) NH_2$ gefällt, welches aus Alkohol in kleinen röthlichgelben Krystallen erhalten wird. Dieselben schmelzen bei 201—215° unter Zersetzung und lösen sich in Alkalien mit prächtigrother Farbe. Aus dem wässerigen Filtrat erhält man *p*-Nitrophenol, welches bei Anwendung von verdünnter Flusssäure als einziges Reactionsproduct auftritt. Diazotirt man *m*-Nitroanilin bei Gegenwart etwa 40procentiger Flusssäure, so erhält man ein Dinitro-*m*-amidoazobenzol, welches in Alkohol schwer löslich ist und daraus in geraden, glänzenden, rothen Prismen vom Schmp. 193—195° krystallisirt. In Alkali löst sich der Körper mit rother Farbe. Aus den alkoholischen Mutterlaugen scheiden sich noch leichte flockige Krystalle ab, sowie eine kleine Menge einer undeutlich krystallisirten Substanz. In letzterer liegt scheinbar ein isomeres Dinitro-*m*-amidoazobenzol vor. Es ist zu bemerken, dass weder dieser, noch der eben beschriebene Körper mit dem früher von Hallmann (*diese Berichte* IX, 389) dargestellten Isomeren in seinen Eigenschaften übereinstimmt.

Foerster.

Eine neue Bildungsweise des Benzoësäureanhydrids, von G. Minunni und L. Caberti (*Gazz. chim.* XX, 655—656). Wenn man 50 g frisch destillirtes Benzoylchlorid mit 150 g geschmolzenem und gepulvertem Natriumnitrit 12 Stunden im Wasserbade erwärmt, so lässt sich Benzoësäureanhydrid durch Aether in einer Ausbeute von 74 pCt. dem Reactionsproducte entziehen. Der Vorgang entspricht der Gleichung: $2C_6H_5COCl + 2NaNO_2 = (C_6H_5CO)_2O + 2NaCl + N_2O_3$. Acetylchlorid giebt unter entsprechenden Bedingungen nur sehr geringe Mengen von Essigsäureanhydrid, während der grösste Theil der in Reaction tretenden Substanz verharzt. Der beschriebene Vorgang ist also ein ganz ähnlicher, wie derjenige, nach welchem Lachowicz (*diese Berichte* XVII, 1281 und XVIII, 2990) durch Einwirkung von Nitraten auf Säurechloride zu den entsprechenden Säureanhydriden gelangte.

Foerster.

Physiologische Chemie.

Ueber den eigenthümlichen Geruch des Erdbodens, von Berthelot und André (*Compt. rend.* 112, 598—599). Der eigenartige, nicht unangenehme Erdgeruch, welchen man nach dem Befeuchten des Bodens, z. B. nach einem kurzen Regen, wahrnimmt, ist nach den vorliegenden Versuchen im Wesentlichen durch eine organische Materie verursacht; dieselbe lässt sich mit Dampf übertreiben, riecht durchdringend, fast stechend, ähnlich den Kampherarten; ihre Menge beträgt etwa einige Millionstel. Der Körper ist neutral und kein Aldehyd; seine concentrirte Lösung wird durch Soda unter Bildung eines Harzes gefällt, giebt mit Kali erhitzt einen scharfen Geruch ähnlich dem Aldehydharz, liefert mit ammoniakalischem Silber keine Metallabscheidung und giebt mit Kali und Jod reichlich Jodoform.

Gabriel.

Ueber das glycolytische Vermögen des Blutes, von R. Lépine und Barral (*Compt. rend.* 112, 604—605). Verfasser haben das glycolytische Vermögen des Blutes, d. h. die Procente Zucker, welche das Blut durch einstündiges Erwärmen auf 38—39° einbüsst, bei verschiedenen Kranken gemessen und u. a. gefunden, dass es bei Diabetikern sehr gering (zuweilen unter 2) ist, während es bei Gesunden erheblich über 25 beträgt.

Gabriel.

Ueber pflanzliches Hämatin, von L. T. Phipson (*Compt. rend.* 112, 666—667). Das vom Verfasser (*diese Berichte* XII, 2162) beschriebene Palmellin aus der Alge Palmella cruenta ist mit Linossier's Aspergillin (*diese Berichte* XXII, Ref. 273) identisch. Gabriel.

Verwendung der flüssigen Kohlensäure zur schnellen Filtration und Sterilisation organischer Flüssigkeiten, von A. d'Arsonval (*Compt. rend.* 112, 667—668). Siehe die Zeichnung und Beschreibung des Apparates im Original. Gabriel.

Einfluss des Salzwassers auf die Bildung der Stärke in den chlorophyllhaltigen Pflanzentheilen, von Pierre Lesage (*Compt. rend.* 112, 672—673). Durch den Einfluss des Salzwassers (Meerwassers) wird die Bildung der Stärke schliesslich ganz aufgehoben. Gabriel.

Ueber die gleichzeitige Ausscheidung von Sauerstoff und Kohlensäure bei den Cacteen, von E. Aubert (*Compt. rend.* 112, 674—676). Die gleichzeitige Ausscheidung beider Gase findet bei erhöhter Temperatur (35°) und mässig starkem Lichte statt. Der Sauerstoff entstammt vielleicht der nachweislich vorhandenen Aepfelsäure (vgl. Mayer, *Landw. Versuchsstat.* 1880, 12, 277). Gabriel.

Ueber die Bestimmung des Stickstoffes in Ackererden nach Kjeldahl's Verfahren, von J. A. Müller (*Ann. Chim. Phys.* [4], 22, 393—401). Durch 12- bis 18 stündiges Erhitzen der Erde mit rauchender Schwefelsäure unter Zusatz von etwas Benzoësäure wurden Ergebnisse erhalten, welche mit den nach dem Natronkalkverfahren erzielten in guter Uebereinstimmung waren. Die Einzelheiten des Verfahrens sind im Auszuge nicht kurz zu schildern. Schertel.

Versuche über die Einwirkung verschiedener organischer Säuren bei der Verdauung der Eiweissstoffe, von A. Stutzer (*Landw. Versuchsst.* 38, 257—261). Es sollte ermittelt werden, ob und in welchen Verhältnissen organische Säuren, welche in verschiedenen Nahrungsmitteln sich finden, die Salzsäure bei der Verdauung der Eiweissstoffe zu vertreten vermögen. Die Säuren wirkten in äquivalenten Mengen auf je 100 mg Stickstoff in der Form von verdaulichem Eiweiss (im Baumwollsaatmehle) in 500 ccm Gesammtflüssigkeit. Milchsäure, Aepfelsäure, Weinsäure und Citronensäure erwiesen sich der Verdauung sehr förderlich, nur in geringem Grade die Essigsäure (während der Ameisensäure ein hoher Wirkungswerth zukommt). Schertel.

Versuche über Wirkungen des Kochsalzes bei der Verdauung, von A. Stutzer (*Landw. Versuchsst.* 38, 262—267). Es wurde als Aufgabe gestellt, zu untersuchen: ob gleiche Mengen von

saurem Magensaft bei Anwesenheit von Chlornatrium mehr Eiweiss zu lösen vermögen als ohne Chlornatrium, und ferner: ob das Chlornatrium hierbei eine specifische Wirkung auf das Pepsin oder auf die Salzsäure, oder auf beide habe. Die Versuche ergaben, dass sehr schwache Salzsäure (0,05 pCt.) bei Gegenwart von Chlornatrium beträchtlich mehr Eiweiss zu lösen vermag, als in Abwesenheit des Kochsalzes. Das Lösungsvermögen stärkerer Säuren wird durch Chlornatrium nur unwesentlich erhöht, durch stärkere Zusätze sogar herabgedrückt. Aehnlich verhält sich Chlornatrium in Gegenwart von Pepsin.

Schertel.

Untersuchungen über Veränderungen, welche bezüglich der Verdaulichkeit der Eiweissstoffe durch Erwärmen der Nahrungs- und Futtermittel eintreten, von A. Stutzer (*Landw. Versuchsst.* 38, 267—276). Dass durch Erhitzen der Futtermittel die Verdaulichkeit des Proteïns im thierischen Organismus vermindert werde, ist durch Kreusler und G. Kühn nachgewiesen. Verfasser untersucht das Verhalten der auf 90°—100° erhitzten Eiweissstoffe gegenüber der Verdauung ausserhalb des Organismus. Wird Weizenkleie einige Minuten mit Wasser im Sieden erhalten, so vermindert sich die Menge des in Wasser löslichen Eiweissstickstoffes nicht. Salzsäure bleibt fast wirkungslos auf die gekochte Kleie. Trockene Wärme vermindert die Verdaulichkeit in geringerem Grade. Aus den Versuchen mit Brod und Mehl ergab sich, dass saurer Magensaft den pepsinlöslichen Stickstoff des Mehles in 30 Minuten vollständig löste, dass aber durch den Backprocess die Verdaulichkeit der stickstoffhaltigen Substanzen nicht unerheblich herabgedrückt wird. Die stickstoffhaltigen Verbindungen der Kruste sind schwieriger verdaulich, als diejenigen der Krume. Salzsäure ohne Pepsin löst von dem Eiweiss des Mehles ganz beträchtliche Mengen, dieselbe ist aber fast wirkungslos gegenüber den stickstoffhaltigen Substanzen des Brodes. Wasser ohne irgend welche Zusätze löste von den Eiweissubstanzen des Mehles ungefähr viermal soviel als von denjenigen des Brodes. — Aehnliche Ergebnisse wurden aus den Versuchen mit Erdnusskuchen gewonnen.

Schertel.

Uebt die Gegenwart mässiger Mengen von Fett oder von fetten Oelen einen hindernden Einfluss auf die Verdaulichkeit der Eiweissstoffe durch Magensaft? von A. Stutzer (*Landw. Versuchsst.* 38, 277—279). Die Versuche wurden mit Oelkuchen von Baumwollsaatmehl und gemahlenen Kokoskuchen zuerst in unverändertem Zustande, sodann nach völliger Entfettung durch Aether angestellt. Es ergab sich, dass der natürliche Fettgehalt dieser Futtermittel der lösenden Wirkung des Wassers und der Salzsäure

geringe Hindernisse in den Weg stellt. Dagegen liegen die bei der Einwirkung von saurem Magensaft auf die entfetteten und nicht entfetteten Futtermittel beobachteten Unterschiede innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler. Schertel.

Analytische Chemie.

Untersuchungen von Butterfett, von M. Schrodt und O. Henzold (*Landw. Versuchs-Stationen* 38, 349—373). Diese auf der milchwirthschaftlichen Versuchsstation in Kiel ausgeführten Versuche waren in der Absicht unternommen, Aufschluss zu erhalten über die Schwankungen in dem Gehalte des Butterfettes an unlöslichen und flüchtigen Fettsäuren und zwar unter Berücksichtigung der Lactationsdauer, der Ernährungsweise und der Individualität der betreffenden Milchkühe. Aus den Versuchsergebnissen ist zu schliessen: 1. Der Gehalt des Butterfettes an flüchtigen und an unlöslichen Fettsäuren, sowie an Olein ist von dem Stande der Lactationszeit abhängig. Nach dem Kalben behält der Gehalt an flüchtigen Fettsäuren ungefähr 2 Monate lang seinen höchsten Stand, um dann mit dem Vorrücken der Lactationszeit allmählig abzunehmen. Der Gehalt an Olein erfährt dagegen eine allmählige Steigerung. In der Altmilchperiode ist der Gehalt an unlöslichen Fettsäuren ein höherer als in der Frischmilchperiode. Der Brechungsexponent des Butterfettes unterliegt nur geringen Schwankungen, die anscheinend weder durch den Stand der Lactationsperiode noch durch die Fütterung hervorgerufen sind. 2. Ein durch die Individualität bedingter Einfluss auf die Zusammensetzung des Butterfettes machte sich nur in der Weise bemerkbar, dass das Butterfett einer Kuh grössere Schwankungen im Verhältnisse der Bestandtheile aufwies, als es bei dem von mehreren Kühen stammenden Butterfett der Fall war. 3. Die Ernährung durch winterliche Stallfütterung oder sommerlichen Weidegang hatte keinen Antheil an der Zusammensetzung des Butterfettes. Die Schwankungen im Gehalte der flüchtigen Fettsäuren, welche nach dem von Wollny verbesserten Reichert-Meissl'schen Verfahren bestimmt wurden, bewegten sich zwischen 21.70 bis 34.33; die Jodzahl schwankte zwischen 27.38 und 43.46, der Brechungsexponent zwischen 1.458 bis 1.463; der höchste Werth für die unlöslichen Fettsäuren betrug 89.76 pCt. Ferner geht aus den beobachteten Schwankungen hervor, dass durch Bestimmung der flüchtigen oder der unlöslichen Fettsäuren ein Zusatz von 20—25 pCt. Margarine nicht nachweisbar ist. Schertel.

Ueber die Constitution des Butterfettes, von J. Alfred Wanklyn (*Journ. Soc. Chem. Ind.* 1891. 89).

Die Elektrolyse metallischer Phosphate in saurer Lösung, von Edgar F. Smith (*Amer. Chem. Journ.* 13, 206—209). Ueber die Ausführung des Verfahrens gilt das in *diesen Berichten* XXIII, Ref. 600, Angegebene. Trennung des Cadmium von Mangan. 10 ccm einer Lösung von Cadmiumsulfat, enthaltend 0.2399 g Cd, 10 ccm Mangansulfat mit 0.1000 g Mn, 20 ccm Dinatriumphosphat (sp. G. 1.0358), 3 ccm Phosphorsäure (sp. G. 1.347) und 100 ccm Wasser wurden mit einem Strome von 10 ccm Knallgas in der Minute elektrolysirt. In 12 Stunden war das Cadmium frei von Mangan ausgeschieden. Der Metallniederschlag war sehr krystallisch. — Platin. 0.2590 g Ammoniumplatinchlorid wurde in Wasser gelöst, 30 ccm Dinatriumphosphatlösung und 5 ccm Phosphorsäure hinzugegeben und mit Wasser auf 150 ccm verdünnt. Ein Strom, welcher mehr als 0.2 ccm und nicht über 0.8 ccm Knallgas in der Minute entwickelt, fällt das Platin auf einem mit Kupfer überzogenen Kegel zusammenhängend aus. — Palladium. 0.1825 g Pd, 20 ccm Dinatriumphosphat, 5 ccm Phosphorsäure und 125 ccm Wasser. Der Strom, welcher 0.7 ccm Knallgas in der Minute entwickelte, fällte das Palladium dicht und zusammenhängend. Eine Trennung des Palladiums von anderen Metallen gelang nicht; das Palladium enthielt stets Antheile des begleitenden Metalles oder schied sich schwammig aus. — Unter ähnlichen Verhältnissen wurde Gold elektrolytisch bestimmt. Die Trennung desselben von Cadmium gelang nicht, wohl aber diejenige von Zink und Kobalt.

Schertel.

Bericht über Patente

von

Ulrich Sachse.

Berlin, den 4. April 1891.

Glas und Thonwaaren. Fr. E. Grosse in Berlin. Verfahren zur Herstellung eines in verschiedenen Färbungen durchscheinenden Glases. (D. P. 54091 vom 26 Juli 1889, Kl. 32). Verschieden gefärbte Glasflüsse, in je einen Hafen abgeschmolzen, werden mit der Pfeife aufgenommen und darauf innig zusammengewolpert.

Holz. R. Himmel in Berlin. Verfahren zur Herstellung mehrfarbiger Ornamente. (D. P. 54464 vom 8 November 1889, Kl. 38). Fourniere verschiedener Färbung oder auch Zink-, Kupfer-, Gold- und Silberplatten werden auf einander geleimt und dann zur Erzeugung verschiedener Farbentöne die Figuren oder Muster bis auf das entsprechend gefärbte Fournier oder Platte abgearbeitet.

Färberei und Zeugdruck. Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zum Drucken mit den gelben bis orangerothen Farbstoffen aus Dioxyweinsäure und Hydrazinen. (D. P. 54314 vom 10 Januar 1890, Kl. 8). Die zum Drucken zu verwendenden, an sich bekannten Farbstoffe, werden durch Combination von Dioxyweinsäure mit Phenyl-, Tolyl- oder Xylylhydrazin oder α- oder β-Naphtylhydrazin hergestellt und nach Art der Alizarinfarbstoffe mit Chromsalzen, besonders Chromacetat und der üblichen Stärkeverdickung aufgedruckt oder auch wie die Alizarinfarbstoffe durch Dämpfen auf der Faser entwickelt. Man kann auch je zwei verschiedene Hydrazine mit der Dioxyweinsäure combiniren und erhält so eine grosse Anzahl von Farbentönen, welche sämmtlich mit Chromsalzen sehr feste, beständige Farblacke bilden.

Farbstoffe. Société anonyme des matières colorantes et produits chimiques de St. Denis in Paris. Verfahren zur Darstellung von Disazofarbstoffen aus *p*-Azoxyanilin. (D.P. 54655 vom 27. November 1889, Kl. 22.) Die Darstellung dieser rothvioletten bezw. blauvioletten Farbstoffe geschieht durch Combination des Disazo-

derivate des *p*-Azoxyanilins mit *α*-Naptholsulfosäure (Nevile und Winther) oder *β*-Naphtoldisulfosäure (R-Salz) in der allgemein üblichen Weise. Die Farbstoffe sind in Wasser löslich; sie besitzen die Eigenschaft, ungebeizte Baumwolle im alkalischen Bade zu färben, wobei sich nach dem Auswaschen mit reinem Wasser Nüancen ergeben, welche gegen schwache und gegen starke Säuren sehr widerstandsfähig sind. Diese Farbstoffe sind von den im Patent 44045[1]) beschriebenen analogen Derivaten des *m*-Azoxyanilins verschieden, denn die Disazoverbindung des *m*-Azoxyanilins giebt mit *β*-Naphtoldisulfosäure (R-Salz) ein lebhaftes Roth.

Badische Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung blauer substantiver Baumwollfarbstoffe mittelst Benzoylamidonaphtolmonosulfosäure. (D. P. 54662 vom 8. Mai 1890, Kl. 22.) Beim Verschmelzen der 1.8-Naphtylaminsulfosäure (vergl. Erdmann[2]) desgl. Schulz[3]) mit der dreifachen Menge Aetzalkali unter Zusatz von etwas Wasser bei Temperaturen von 200 bis 210°C. erhält man das 1.8-Amidonaphtol, dessen Amidonaphtolsulfat bei der Einwirkung von etwa der vierfachen Menge concentrirter Schwefelsäure bei 15 bis 10° C. eine schwer lösliche Monosulfosäure giebt. Diese Säure giebt mit den Tetrazoverbindungen des Benzidins, *o*-Tolidins, *o*-Dianisidins und des Diamidostilbens blaue substantive Baumwollfarbstoffe, welche jedoch wegen ihres stumpfen Tones ohne besonderen Werth sind. Durch Einführung von Säureradicalen der aromatischen wie der Fettreihe in die Amidogruppe dieser 1.8-Amidonaphtolmonosulfosäure entstehen Producte, welche blaue substantive Baumwollfarbstoffe von grossem Werth geben. So giebt die Acetyl- wie die Benzoylverbindung der 1.8-Amidonaphtolmonosulfosäure mit der Tetrazoverbindung des Benzidins Farbstoffe, welche dem aus *o*-Dianisidin und *α*-Naphtol-*α*-sulfosäure dargestellen Benzazurin nahestehen; die *o*-Tolidin- und *o*-Dianisidincombinationen der neuen alkylirten Säuren übertreffen das Benzazurin an Reinheit und Schönheit des Farbentones. Die genannten Farbstoffe können jedoch nur in ätzalkalischem Bade gefärbt werden. Durch Einführung von Sulfoxyl- oder Carboxylgruppen in das Farbmolekül werden die Farbstoffe löslicher und können in neutralem oder schwach alkalischen Bade zur Verwendung gelangen. Leichter lösliche Farbstoffe von hervorragender Schönheit sind namentlich durch Combinationen der auch im Patent 43524[4]) verwendeten

[1]) Diese Berichte XXI, 3, 766.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 247, 318.
[3]) Diese Berichte XX, 3161.
[4]) Diese Berichte XXI, 3, 492.

o-Diamidodiphensäure und der Benzidinmonosulfosäure (Patent 44779)[1]) mit der Benzoyl-1.8-amidonaphtolmonosulfosäure erhalten. — Die Darstellung der Benzoyl-1.8-amidonaphtolmonosulfosäure geschieht durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf eine alkalische Lösung des Natronsalzes der 1.8-Amidonaphtolmonosulfosäure. Die durch Zusatz von Salzsäure abgeschiedene Benzoylverbindung ist in reinem Wasser leicht löslich und wird durch Kochsalz gefällt.

Badische Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung von Trioxybenzophenon. (D. P. 54661 vom 6. Mai 1890, Kl. 22). Nach den seitherigen Beobachtungen condensirt sich Pyrogallol mit Benzotrichlorid zu einem beizenfärbenden violetten Farbstoff. Um einer Zersetzung des Benzotrichlorids hierbei vorzubeugen, wurde bisher nur mit nichtwasserhaltigen und nichtwasserabspaltenden Lösungsmitteln gearbeitet. Wird dagegen die Condensation in wasserhaltigen oder wasserabspaltenden Lösungsmitteln ausgeführt, so bildet sich das im Patent 49149[2]) beschriebene Trioxybenzophenon. Das Verfahren wird wie folgt ausgeführt: 20 kg Pyrogallol werden in 40 kg Aethylalkohol (90 pCt.) gelöst und zum Sieden erhitzt. Alsdann werden langsam 40 kg Benzotrichlorid eingetragen; es tritt dabei unter Rothfärbung der Lösung eine kräftige Reaction ein, nach deren Beendigung man das Reactionsproduct in 3000 l kochendes Wasser giesst und die Lösung filtrirt. Beim Erkalten scheidet sich aus derselben das Trioxybenzophenon in Form gelber Krystalle aus. Bei der Condensation kann der Alkohol durch Wasser oder andere wasserhaltige oder wasserabspaltende Lösungsmittel ersetzt werden.

Badische Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung von Rhodamin. (D. P. 54684 vom 3. April 1890, Kl. 22.) Erhitzt man nach Patent 54085[3]) das Monoresorcinphtaleïn (Dioxybenzoylbenzoësäure) bei Gegenwart von Chlorzink mit alkylirten *m*-Amidophenolen, so entstehen (ausser Fluoresceïn und Rhodamin) Verbindungen von geringerem Farbwerth, welche als Rhodole bezeichnet und nach dem durch Patent 48367[4]) geschützten Verfahren in die durch ihre werthvollen Eigenschaften ausgezeichneten Farbstoffe der Rhodamingruppe übergeführt werden. Hiernach lässt sich auch in den Rhodolen durch Erhitzen mit Chlorphosphor das noch vorhandene Hydroxyl gegen Chlor austauschen und das eingetretene Chloratom ist dann seinerseits eines Austausches

[1]) Diese Berichte XXI, 3, 873.
[2]) Diese Berichte XXIII, 3, 43.
[3]) Diese Berichte XXIV, 3, 245.
[4]) Diese Berichte XXII, 3, 625.

gegen eine alkylirte Amidogruppe fähig, wodurch wirkliche Rhodamine entstehen. So liefert das beim Erhitzen von Monoresorcinphtaleïn mit Diäthyl-*m*-amidophenol entstehende Diäthylrhodol beim Behandeln seines Chlorids mit Diäthylamin das gewöhnliche Tetraäthylrhodamin, während durch Verwendung von anderen Basen unsymmetrisch substituirte, seither unzugängliche Rhodamine entstehen können.

Badische Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen a. Rh. Neuerung in dem Verfahren zur Ueberführung von Alizarinblau in eine lösliche Verbindung. (D. P. 54390 vom 30. April 1890. Zweiter Zusatz zum Patente 17695[1]) vom 14. August 1881, Kl. 22.) Die Ueberführung von Alizarinblau in wasserlösliche Verbindungen wird nach Patent 17695 durch Behandlung desselben mit sauren, schwefligsauren Alkalien oder mit anderen Metallsulfiten oder Doppelsulfiten, Patent 23008[2]), I. Zusatz zum Patent 17695 bewirkt; dasselbe gelingt nach diesem II. Zusatzpatente nun auch durch Behandlung mit neutralen oder sauren Sulfiten organischer Basen sowie von schwefliger Säure selbst. Behandelt man Alizarinblau z. B. mit Anilinsulfit, so entsteht zunächst Alizarinblauanilinsulfit, welches sich dann mit Alkalisalzen, z. B. Kochsalz, umsetzt unter Bildung von Alizarinblau S. Hierzu eignen sich besonders diejenigen organischen Basen, welche im Stande sind, in Wasser leicht lösliche Sulfite zu bilden, insbesondere Anilin und seine Homologen, alkylirte Aniline, wie Dimethylanilin, ferner Pyridin und Chinolin. Lässt man andererseits auf Alizarinblau schweflige Säure selbst einwirken, so entsteht zunächst Alizarinblausulfit, welches dann durch Natriumacetat oder andere Alkalisalze, welche durch freie schweflige Säure in Sulfit übergeführt werden, auch durch den vorsichtigen Zusatz von Alkali, in Alizarinblau S übergeht.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung von Tetramethyldiamidodiphenylmethansulfon. (D. P. 54621 vom 20. März 1890, Kl. 22.) Tetramethyldiamidodiphenylmethan wird allmälich in die fünffache Menge rauchender Schwefelsäure (20 pCt. SO_3) eingetragen. Nachdem alles gelöst ist, wird die Masse auf 150° erwärmt, so lange, bis der in einer Probe nach dem Verdünnen mit Wasser und Uebersättigen mit Ammoniak entstehende Niederschlag beim Kochen nicht mehr schmilzt. Nach beendeter Reaction wird die Masse in Wasser einlaufen gelassen und die Flüssigkeit alkalisch gemacht. Das Sulfon scheidet sich als farbloser, flockiger Niederschlag ab, der sich an der Luft unter Bildung eines Hydrols leicht grün färbt. Aus Alkohol

[1]) Diese Berichte XV, 1, 969. [2]) Diese Berichte XVI, 2, 1892.

umkrystallisirt, bildet es farblose Blätter und zeigt den Schmelzpunkt 216°; dasselbe dient als Ausgangsmaterial zur Darstellung von Triphenylmethanfarbstoffen.

Badische Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen a/R. Verfahren zur Darstellung künstlichen Indigos. (D. P. 54626 vom 6. Mai 1890, Kl. 22). Die neue Indigosynthese beruht auf der Beobachtung, dass Phenylglycocoll (Phenylamidoessigsäure $C_6H_5.NH.CH_2.COOH$) beim Schmelzen mit Kali oder Natron in eine Leukoverbindung übergeht, deren alkalische Lösung bei Berührung mit dem Sauerstoff der Luft alsbald Indigo abscheidet. Zu dem Ende erhitzt man ein Gemenge von 1 Theil Phenylglycocoll, welches nach bekannter Methode [1]) aus Monochloressigsäure und Anilin gewonnen wird, mit 2 Theilen trockenem Aetzkali bei möglichst vollständigem Luftabschluss, z. B. in einer Retorte, zum Schmelzen und steigert die Temperatur auf ca. 260°, wobei unter Aufschäumen und Dampfentwicklung sich die Schmelze tief orangegelb färbt. Während der Schmelzoperation werden Proben genommen und in Wasser gebracht. Vermehrt sich die bei Luftzutritt momentan stattfindende Indigoausscheidung nicht weiter, so lässt man die Schmelze erkalten und löst sie in Wasser, während gleichzeitig ein Luftstrom eingeleitet wird. Der abgeschiedene Indigo wird abfiltrirt, zuerst mit Wasser, dann mit salzsäurehaltigem Wasser, und zuletzt mit Alkohol ausgewaschen und getrocknet. Statt des Phenylglycocolls können natürlicherweise auch dessen Salze und Aether verwendet werden, da sie beim Schmelzen mit Alkalien ebenso wie das Phenylglycocoll selbst in dessen Alkalisalz übergehen; ferner kann man, anstatt die Oxydation der in der Schmelze enthaltenen Leukoverbindung durch den Luftsauerstoff zu bewirken, auch Oxydationsmittel, wie Eisenchlorid u. s. w., anwenden.

L. Cassella & Co. in Frankfurt a. M. Verfahren zur Darstellung blauer basischer Farbstoffe aus Neublau. (D. P. 54658 vom 25. März 1890, Kl. 22). Das Verfahren besteht in der Einwirkung von secundären Basen der Fettreihe — Dimethylamin, Diäthylamin — auf gewisse Farbkörper der Oxazinreihe. Die letzteren verbinden sich mit grosser Leichtigkeit mit jenen Basen unter Bildung von Leukobasen, die bei der Oxydation Farbstoffe liefern, welche reiner und grüner (bezw. blauer) färben als die Ausgangskörper und ausserdem durch ihre Beständigkeit gegen Alkalien sich von letzteren wesentlich unterscheiden. Die für die Oxazinkörper charakterische Lichtbeständigkeit besitzen die neuen Derivate in gleichem Maasse. Von diesen Oxazinkörpern werden zunächst diejenigen angewendet,

[1]) Diese Berichte X, 2047.

welche durch Einwirkung von Nitrosodimethylanilin oder Nitrosodiäthylanilin auf β-Naphtol entstehen, die im Handel den Namen »Neublau führen und als Dimethyl- bezw. Diäthylamidonaphtophenoxazinchloride bezeichnet werden können. Diese reagiren mit den secundären Basen der Fettreihe unter Zusammentritt gleicher Aequivalente und es entstehen schwach gefärbte Condensationsproducte, die schon durch den Sauerstoff der Luft, sehr leicht durch Eisenchlorid, Chromat etc. in grünblaue Farbstoffe von grosser Intensität übergeführt werden.

Beispiel: 32 kg Neublau (R) werden mit einer concentrirten wässrigen Lösung von 14 kg Dimethylamin sorgfältig zerrieben, bis kein unverändertes Blau nachweisbar ist. Nimmt man die Reaction unter Luftabschluss vor, so löst sich eine Probe in verdünnter Salzsäure mit schwach grüner Farbe, und es wird aus dieser Lösung durch Kochsalz die Leukoverbindung des neuen Farbstoffes in Form hellgrüner Nädelchen gefällt. Die Masse wird dann unter gutem Rühren in einem Luftstrom langsam eingetrocknet, bis eine Probe sich nahezu vollständig in Wasser mit rein blauer Farbe löst. Man nimmt mit kochendem Wasser unter Zusatz von wenig Essigsäure oder Salzsäure auf, filtrirt und fällt aus der erkalteten Lösung den Farbstoff mit Kochsalz aus. Er krystallisirt in grünglänzenden, zarten Nadeln. Er färbt auf tannirte Baumwolle ein seifen- und lichtechtes Grünblau von grosser Reinheit. Ein in seinen Eigenschaften analoges Product von etwas rötherer Nüance wird bei Anwendung von Diäthylamin erhalten. Wird statt der Dimethylverbindung das Diäthylamidonaphtophenoxazinchlorid verwendet, so entstehen die entsprechenden Aethylverbindungen, welche in den Eigenschaften den Methylderivaten gleichen, jedoch grüner als diese färben.

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung eines wasserlöslichen Indulins. (D. P. 54617 vom 9. November 1889, Kl. 22). Durch Zusammenschmelzen des Induline $C_{24}H_{18}N_4 . HCl$ mit aromatischen *m*- und *p*-Diaminen werden nach Patent 50819[1]) wasserlösliche, indulinartige Farbstoffe erhalten; aber auch derjenige spritlösliche Farbstoff des rohen Induline, welcher mit organischen Säuren keine beständigen, löslichen Salze giebt, liefert nach dem vorliegenden Patent beim Schmelzen mit aromatischen Diaminen, besonders mit *p*-Phenylendiamin, sehr werthvolle, wasserlösliche, indulinartige Farbstoffe.

Beispiel: 100 kg spritlösliches Indulin (als Rückstand erhalten beim Auskochen des rohen Indulinbasengemenges mit verdünnter Essigsäure nach Patent 50534[2]), 150 kg *p*-Phenylendiamin und 30 kg salz-

[1]) Diese Berichte XXIII, 3, 310. [2]) Diese Berichte XXIII, 3, 221.

saures *p*-Phenylendiamin werden in einem emaillirten Kessel mit Rührer so lange auf 180° erhitzt, als eine Probe, in verdünnter Salzsäure gelöst, noch blauer in der Nüance wird; die Schmelze dauert etwa drei Stunden. Dem Reactionsproduct wird durch Auskochen mit Wasser das unverbrauchte *p*-Phenylendiamin entzogen. Der Rückstand wird hierauf in 2000 L Wasser und 70 kg Salzsäure (30 pCt.) heiss gelöst, die Lösung filtrirt und der Farbstoff ausgesalzen. Der Farbstoff färbt gebeizte und ungebeizte Baumwolle blau. Das obengenannte spritlösliche Indulin giebt bei der Elementaranalyse Zahlen, welche auf die einfachste Formel $C_{18}H_{15}N_3$ stimmen. Es ist somit isomer (oder polymer) mit dem Azodiphenylblau von Hofmann und Geyger[1]) jedoch nicht identisch mit demselben, wie aus den in folgender Tabelle zusammengestellten Eigenschaften ersichtlich ist:

	Spritlösliches Indulin, $C_{18}H_{15}N_3$, der Farbwerke	Azodiphenylblau, $C_{18}H_{15}N_3$, von Hofmann und Geyger
Farbe des salzsauren Salzes in alkoholischer Lösung	rothviolett	blauviolett
Farbe der Farbbasis in alkoholischer Lösung	roth	braunviolett

Beide Induline zeigen ein ganz verschiedenes Verhalten gegenüber concentrirter Schwefelsäure (Monohydrat); während nämlich Azodiphenylblau von Monohydrat bei 15° C. leicht sulfurirt wird, bleibt das spritlösliche Indulin unter denselben Bedingungen unangegriffen und bildet im Gegensatz zu dem Indulin, $C_{36}H_{27}N_5$, ein in Alkohol mit rothvioletter Farbe leicht lösliches salzsaures Salz, während die alkoholische Lösung der Base fuchsinroth ist.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a/M. Verfahren zur Isolirung eines Farbstoffes der Indulinreihe. (D. P. 54657 vom 22. Februar 1890. Zusatz zum Patent 50534[2]) vom 10. Mai 1889, Kl. 22). Die Trennung der Base $C_{24}H_{18}N_4$ von dem in Wasser unlöslichen Product der Induliuschmelze lässt sich ausser in der beschriebenen Weise auch dadurch erreichen, dass man die Ueberführung der salzsauren Induline in Basen und das Auskochen der letzteren mit verdünnten organischen Säuren in eine Operation vereinigt, indem man z. B. die salzsauren Induline mit berechneter

[1]) Diese Berichte V, 472.
[2]) Diese Berichte XXIII, 8, 221.

Menge essigsauren Natrons in wässeriger Lösung kochend unter Druck behandelt, hierauf filtrirt und aus dem Filtrat die Base $C_{24}H_{18}N_4$ mit Alkali abscheidet. (Vergl. auch D. P. 54617; siehe vorstehend.)

K. Oehler in Offenbach a/M. Verfahren zur Darstellung eines wasserlöslichen beizenfärbenden Baumwollfarbstoffes aus Indulin. (D. P. 54679 vom 8. September 1889. Zusatz zum Patent 53357 [1]) vom 30. Juli 1889, Kl. 22). In gleicher Weise wie *p*-Phenylendiamin wirkt auch *p*-Toluylendiamin auf das in der Patentschrift 53357 erwähnte Spritindulin. Das Verfahren ist das nämliche wie das im Hauptpatent beschriebene. Der entstehende Farbstoff färbt mit etwas rötherem Ton als der mittelst *p*-Phenylendiamin erhaltene und löst sich in völlig von Salz befreitem Zustande in heissem und kaltem Wasser sehr leicht.

---

[1]) Diese Berichte XXIII, 3, 783.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin S, Stallschreiberstr. 45/46.

Referate

(zu No. 9; ausgegeben am 25. Mai 1891.)

Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

Neue Methode der Oxydation der Chromerze und der Darstellung von Chromaten, von J. Massignon und E. Vatel (*Bull. soc. chim.* [3] 5, 371—376). Pelouze hat durch Reduction von Kaliumbichromat ein sehr unbeständiges Calciumchromit erhalten, welches Sauerstoff aus der Luft aufnahm und unter der dunklen Rothgluth sich in Calciumchromat verwandelte. Den Verfassern ist es gelungen, solch ein Calciumchromit aus Chromeisenstein zu erhalten. Das fein gepulverte Mineral wird mit gelöschtem Kalk oder mit Kreide (etwas mehr als zur Bildung von Calciumchromat aus dem Chromgehalt des Erzes nöthig ist) gemengt, und die Mischung mit einer concentrirten Lösung von Chlorcalcium zu einem Teige geknetet. Man formt aus demselben Brode oder Ziegel, welche man an der Luft trocknen lässt. Hat man Calciumhydrat oder eine Mischung von Calciumhydrat und Kreide angewendet, so erhärtet die Masse. Die getrockneten Steine werden in einem Ofen (Kalkofen) erst mässig erhitzt, um die Trocknung zu vervollständigen, und dann gebrannt, bei einer Temperatur, bei welcher Calciumcarbonat zu Aetzkalk wird. Die gebrannte Masse ist nun hinreichend porös, so dass die Luft bis ins Innere eindringen kann und es genügt, dieselbe bei gewöhnlicher Temperatur der Luft auszusetzen, damit die Oxydation des Chromoxydes zu Chromsäure sich vollziehe, wozu etwa Monatsfrist erforderlich ist. Wird das Brennen in einem continuirlichen Ofen mit Gasfeuerung vorgenommen, so kann die Oxydation schon in der Wärme unter dem Einflusse des abkühlenden Luftstromes beginnen. Die Menge des Chlorcalciums darf nicht zu gross sein, damit die Masse beim Brande nicht schmelze, auch nicht zu hygroskopisch werde, weil alsdann ein Theil der Chromsäure wieder reducirt werden könnte. Doch ist es nöthig,

dass die Luft, in welcher die Oxydation sich vollzieht, eine geringe Menge Feuchtigkeit enthält; in völlig trockener Luft hört die Oxydation fast ganz auf. Der Fortschritt der Oxydation kann an der Veränderung der Farbe der Masse beurtheilt werden. Aus der Masse laugt man das Chlorcalcium und verwandelt das im Rückstande befindliche Calciumchromat in das Kalium- oder Natriumsalz. Schertel.

Einwirkung des Phosphorpentafluorides auf den Platinschwamm bei Rothgluth von Henri Moissan (*Bull. soc. chim.* [3] 5, 454—456). In Fortsetzung der Versuche, über welche in diesen Berichten XIX, Ref. 286, und XXIII, Ref. 11, Mittheilungen gegeben worden sind, wurde ermittelt, dass Fluorplatinverbindungen erhalten werden können, wenn man Phosphorpentafluorid bei einer die dunkle Rothgluth wenig überschreitenden Temperatur auf wohlgereinigten Platinschwamm wirken lässt. Wird der Versuch in einem Platinrohre vorgenommen, so condensirt sich im kälteren Theile der Röhre eine krystallische, in feuchter Luft veränderliche Substanz, welche bei gelindem Erhitzen zu einer dichten Flüssigkeit schmilzt und bei höherer Temperatur Spaltung erleidet. Die Verbindung enthält Fluor, Phosphor und Platin und scheint der von Schützenberger entdeckten Phosphorplatinverbindung $P Cl_3 Pt Cl_2$ zu entsprechen. Der Darstellung stellen sich Schwierigkeiten in den Weg, weil die Platinröhre leicht zum Schmelzen kommt, bei der Darstellung im Glasrohre aber Verunreinigung eintritt. Verfasser glaubt, dass man durch Dissociation dieser complicirten Verbindung zu einer Darstellung des Fluors gelangen könne. Schertel.

Ueber die Darstellung und die Eigenschaften des Fluorsilbers, von Henri Moissan (*Bull. soc. chim.* [3] 5, 456—458). Durch Fällung von Silbernitrat aus verdünnter Lösung durch Natriumbicarbonat stellt man sich reines Silbercarbonat dar, welches man durch destillirtes Wasser in grossem Ueberschusse wäscht. Der dicke Brei wird in einer Platinschale mit Flusssäure, welche von Kieselsäure frei ist, versetzt und die klare Lösung zuerst über freiem Feuer, dann, sobald die Krystallisation beginnt, auf dem Sandbade unter stetem Umrühren mit dem Spatel zur Trockne gebracht. Man erhält einen schwarzen pulvrigen Rückstand, welcher sehr hygroskopisch ist, in Wasser leicht sich löst und nur eine geringe Menge einer schwarzen Substanz zurücklässt. Stellt man in die Lösung ein Silberblech, so erhält man das von Guntz beschriebene krystallisirte Silbersubfluorid (*diese Berichte* XXIV, Ref. 551). Wird die filtrirte Lösung in einer Platinschale im Vacuum bei abgeschlossenem Lichte über einem grossen Ueberschuss von Schwefelsäure eingedampft, so erhält man eine lichtgelbe Masse von der Elasticität des Hornes, dem Chlorsilber ähnlich. Dieses Fluorid ist in Wasser ohne Rückstand löslich und bei 435° schmelzbar. Es

setzt sich rasch um mit den Chloriden der Metalloïde. So bildet es durch gelindes Erwärmen mit Phosphorpentachlorid unter lebhaftem Erglühen Phosphorpentafluorid und Chlorsilber. Die entsprechenden Reactionen vollziehen sich zwischen Fluorsilber und Phosphortrichlorid, Phosphoroxychlorid, den Chloriden des Siliciums und Bors.

Schertel.

Einwirkung des Fluorwasserstoffes auf Phosphorsäureanhydrid. Darstellung von Phosphoroxyfluorid von Henri Moissan (*Bull. soc. chim.* [3] 5, 458—459). Lässt man wasserfreie gasförmige Fluorwasserstoffsäure bei einer 19,5° überschreitenden Temperatur auf Phosphorsäureanhydrid wirken, so erwärmt sich dasselbe und es entbindet sich gasförmiges Phosphoroxyfluorid. Dasselbe bildet an der Luft dichte Nebel und zerlegt sich in Berührung mit Wasser sofort. Das spec. Gew. der gasförmigen Verbindung wurde gleich 3,72 gefunden. Diese Darstellung des Phosphoroxyfluorides ist analog der Bildung des Oxychlorides, welche Bailey und Fowler (*diese Berichte* XXI, Ref. 883) beobachtet haben. Phosphorsäureanhydrid lässt sich also zum Trocknen des Fluorwasserstoffes nicht anwenden.

Schertel.

Darstellung und Eigenschaften des Bortrijodids, von Henri Moissan (*Compt. rend.* 112, 717—720). Zur Darstellung des Bortrijodids kann man entweder Jodwasserstoff und Borchlorid durch eine rothglühende Porzellanröhre leiten, oder Jod auf Bor bei 700—800° wirken lassen oder — am zweckmässigsten — über amorphes Bor, (welches bei 200° im Wasserstoffstrom getrocknet ist) trockene Jodwasserstoffsäure leiten, während man es in einem Verbrennungsrohr nahezu bis zum Erweichen des Glases erhitzt. Dabei gewinnt man durch etwas freies Jod purpurn gefärbte Blätter, welche durch Lösen in Schwefelkohlenstoff, Durchschütteln mit Quecksilber und Verjagen des Lösungsmittels farblos erscheinen. Das so gewonnene Trijodid färbt sich sehr leicht am Licht, ist äusserst hygroskopisch, schmilzt bei 43°, kocht bei 210°, verbrennt bei Rothgluth an der Luft, hat annähernd die Dichte 3.3 bei 50° und löst sich leicht in Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff und Benzol. Das Trijodid wird durch Wasser zu Borsäure und Jodwasserstoff umgesetzt, reagirt mit Phosphor, mit Fluorsilber und mit Magnesium (bei 500°), unter Feuererscheinung, nicht mit Aluminium, Natrium und Silber. Es setzt sich um mit Alkohol und Aether nach den Gleichungen:

$$3C_2H_6O + BJ_3 = 3C_2H_5J + B(OH)_3;$$
$$3C_4H_{10}O + BJ_3 = 3C_2H_5J + B(OC_2H_5)_3.$$

Gabriel.

Ueber die Darstellung der Bromwasserstoffsäure, von M. Fileti und F. Crosa. (*Gazz. chim.* XXI, 64—65). Die Verfasser haben bei der Darstellung von Bromwasserstoffsäure das zur Absorption von mitgerissenen Bromdämpfen bisher mit gelbem Phosphor beschickte

Rohr, welches leicht zu Störungen Veranlassung giebt, mit Erfolg durch einen Absorptionsthurm ersetzt, welcher mit einem, mit Bromwasserstoffsäure befeuchteten Gemische von Asbest und rothem Phosphor beschickt wird. Auch hat es sich bewährt, am Entwicklungskolben den rothen Phosphor soweit mit Sand zu vermischen, dass mit dem anwesenden Wasser ein dicker Brei entsteht. Foerster.

Ueber einige Derivate einer neuen Platinammoniumbase, von A. Cossa (*Atti d. R. Acc. d. Lincei Rndct.* 1891, I. Sem., 3—4). Verfasser ist dazu gelangt, eine Platinbase aufzufinden, welche dem von ihm kürzlich entdeckten, dem grünen Magnus'schen Salz isomeren Platososemiamine homolog ist (vergleiche *diese Berichte* XXIII, 2503). Es wird vorläufig mitgetheilt, dass die neue Verbindung aus einem Molekül Platosodipyridinchlorid und zwei Mol. Platososemiäthylaminchlorid besteht. Foerster.

Anwendung der photometrischen Methode auf das Studium der Reaction zwischen gelösten Eisenoxydsalzen und Sulfocyanaten, von G. Magnanini (*Atti d. R. Acc. d. Lincei Rndct.* 1891, I. Sem., 104—112). Die in Eisenlösungen durch Rhodankalium hervorgebrachte Färbung wird nach Gladstone (Ostwald, *Lehrb. d. allg. Ch.* II, 578) sowohl durch den Zusatz von Eisenchlorid als auch durch einen solchen von Rhodankalium verstärkt. Dies zeigt, dass wir es hier mit einem chemischen Gleichgewicht von $Fe\,Cl_3 + 3\,KCNS$ einerseits und $Fe\,(CNS)_3 + 3\,KCl$ andererseits zu thun haben. Wie Verfasser bereits früher (*diese Berichte* XXIII, Ref. 484 und 542) die Verhältnisse eines ähnlichen Gleichgewichtes durch die Unterstützung des elektrischen Leitvermögens der betreffenden Lösungen studirt hat, kann er auch im vorliegenden Falle auf Grund einer anderen physikalischen Eigenschaft, nämlich des Absorptionsvermögens, die zwischen den obigen vier Salzen sich abspielenden Vorgänge beobachten. Indem mit Hülfe des Hüfner'schen Absorptionsapparates die Extinctionscoëfficienten bestimmt wurden, zeigte es sich, dass bei gleichem Volumen der Lösung die entstehende Menge von Rhodaneisen, — mit Ausnahme der wohl durch secundäre Processe beeinflussten Fälle der Anwendung sehr starker Ueberschüsse eines der beiden Salze — eine regelmässige Function der in der Lösung vorhandenen Mengen Eisenchlorid oder Rhodankalium ist; die durch weiteren Zusatz eines dieser beiden Salze bewirkte Vermehrung an Rhodaneisen nimmt stetig ab. Es bilden sich dieselben Mengen Rhodaneisen, wenn $p\,Fe\,Cl_3 + q\,(KCNS)_3$ od. $q\,Fe\,Cl_3 + p\,(KCNS)_3$ auf einander einwirken. Diese Resultate stehen im Widerspruch zu denjenigen, welche G. Krüss und H. Moraht vor Kurzem erhielten (*diese Berichte* XXIV, Ref. 8), und wonach der Vorgang bei der Entstehung von Rhodaneisen der Gleichung $Fe\,Cl_3 + 12\,KCNS = Fe\,(CNS)_3,\ 9\,KCNS + 3\,KCl$ ent-

spräche, eine Ansicht, welche sich einerseits darauf stützte, dass ein solches Doppelsalz krystallisirt erhalten werden kann, andererseits darauf, dass nach den Beobachtungen jener Forscher bei Anwendung von Mengenverhältnissen, welche genau obiger Gleichung entsprachen, das Maximum der Absorption erreicht wird. Die Annahme der Existenz des Doppelsalzes $Fe(CNS)_3$, $9KCNS$ in wässriger Lösung dürfte auf Grund der Thatsache, dass ein solches Doppelsalz durch feuchten Aether in $KCNS$ und $Fe(CNS)_3$ zersetzt wird, vielleicht Zweifeln begegnen. Die zur Bestätigung jener Annahme angeführte Thatsache, dass eine nur noch schwach gelb gefärbte, reine Rhodaneisenlösung sich auf Zusatz von Rhodankalium alsbald roth färbt, verliert an Bedeutung, wenn man beachtet, dass eine Lösung des Doppelsalzes $Fe(CNS)_3$, $9KCNS$ sich ebenso verhält; es wird nämlich durch Zusatz von Rhodankalium die Menge Ionen (CNS) vermehrt, also die Dissociation von $Fe(CNS)_3$ zum Theil aufgehoben und dadurch die Färbung verstärkt. Foerster.

Ueber das merkwürdige Verhalten gewisser Zinksulfidverbindungen, von John Cawley (*Chem. News* 68, 88). Bei der Fabrikation von Schwefelzinkpigmenten wurde die Beobachtung gemacht, dass gewisse Präparate ausserordentlich lichtempfindlich waren und schwarz wurden, ihre weisse Farbe aber im Dunkeln wieder annahmen. Verfasser theilt seine diesbezüglichen Erfahrungen mit. Freund.

Die Einwirkung der dunklen elektrischen Entladung auf Chlor, von H. M. Vernon (*Chem. News* 68, 67). Der Verfasser hat constatirt, dass Chlor, ohne irgend welche Condensation zu erleiden, der Einwirkung der dunklen Entladung ausgesetzt werden kann. Freund.

Ueber eine neue Sauerstoffverbindung des Molybdäns, von E. Péchard (*Compt. rend.* 112, 720—722). Auf trockenem Wege bereitetes Kaliumtrimolybdat löst sich schwierig in Wasser, leicht dagegen bei Anwesenheit von Wasserstoffsuperoxyd auf; die so erhaltene orangefarbene Lösung liefert nach dem Einengen beim Erkalten gelbe, anscheinend trikline Krystalle von $K_2O . 4H_2O . Mo_2O_7$, welche beim Erwärmen im Vacuum in Wasser, Sauerstoff und saures Kaliummolybdat zerfallen. Auf analogem Wege wird ein gelbes Ammoniumsalz, $(NH_4)_2O . 4H_2O . Mo_2O_7$, erhalten. Die beiden Salze werden durch Alkali bezw. Salzsäure unter Entwicklung von Sauerstoff bezw. Chlor zerlegt, enthalten also anscheinend Uebermolybdänsäure. Wenn man eine Lösung von Molybdänsäure in Wasserstoffsuperoxyd im Vacuum verdunsten lässt, bleibt ein röthlichgelber, nicht krystallisirter, wasserunlöslicher Rückstand. Gabriel.

Organische Chemie.

Ueber Thioxanthon, von C. Graebe und O. Schulthess (*Lieb. Ann.* 268, 1—15). Wie Ziegler (*diese Berichte* XXIII, 2471) mitgetheilt hat, kann man aus Phenylthiosalicylsäure Thioxanthon, $C_6H_4<^{S}_{CO}>C_6H_4$, bereiten in ähnlicher Weise, wie man nach Graebe aus Phenylsalicylsäure Xanthon, $C_6H_4<^{O}_{CO}>C_6H_4$, gewinnt. Verfasser haben nunmehr Ziegler's Untersuchung fortgesetzt und analytisch ausgearbeitet. Die aus salzsaurer *o*-Diazobenzoësäure und Natriumthiophenylat entstehende gelbe Diazoverbindung $C_6H_4(CO_2H).N_2SC_6H_5$ schmilzt bei 60° unter Explosion und wird durch Alkalien unter Stickstoffabgabe in Phenylthiosalicylsäure $CO_2H.C_6H_4.S.C_6H_5$ (Z.'s Diphenylsulfid-*o*-carbonsäure) vom Schmelzpunkt 166° verwandelt, deren K- und NH_4-salz in Nadeln krystallisiren, und deren Aethylester (Nadeln) bei 151° schmilzt. Die Säure wird 1. durch warme, verdünnte Salpetersäure oxydirt zu Sulfobenzid-*o*-carbonsäure $CO_2H.C_6H_4.SO_2C_6H_5 + H_2O$ (aus Alkohol in Nadeln vom Schmp. 99°; wasserfrei: Schmp. 152°), und 2. durch Schwefelsäure unter Wasserabspaltung in Thioxanthon (vgl. l. c.) übergeführt. Letzteres wird 1. durch Kaliumhydrat bei 200° in Phenylthiosalicylsäure zurückverwandelt, 2. durch Chromsäure in Eisessig zu Beckmann's Benzophenonsulfon $C_6H_4<^{SO_2}_{CO}>C_6H_4$ oxydirt, 3. durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor (5—6 Stunden auf 160—180°) fast quantitativ (weniger gut durch Zinkstaubdestillation) zu Diphenylenmethansulfid, $C_6H_4<^{S}_{CH_2}>C_6H_4$, reducirt. Letzteres stellt Nadeln vom Schmp. 128° dar, siedet bei 340° [730 mm] und bildet sich auch, wenn man Phenyl-*o*-tolylsulfid $C_6H_5.S.C_6H_4.CH_3$ (Sdp. 304.5° [724 mm]) durch ein schwach rothglühendes Rohr leitet. Benzophenonsulfon (s. oben) wird durch Jodwasserstoff und Phosphor bei 160—170° zu Diphenylenmethansulfon $C_6H_4<^{SO_2}_{CH_2}>C_6H_4$ (aus Alkohol in Nadeln vom Schmp. 170°) reducirt.

Gabriel.

Ueber Chloranil, von C. Graebe (*Lieb. Ann.* 268, 16—31). Zur Darstellung des Chloranils, $C_6Cl_4O_2$, empfiehlt Verfasser die Oxydation von salzsaurem *p*-Phenylendiamin mit Kaliumchlorat und Salzsäure. Das auf diese Weise erhältliche rohe Chloranil enthält Trichlorchinon, welches man durch Behandlung des Rohproductes mit Salzsäure in Tetrachlorhydrochinon verwandelt und dann durch

Kaliumchlorat oder -bichromat zu Chloranil oxydirt. (Einzelheiten siehe im Original.) Reines Chloranil schmilzt im verschlossenen Röhrchen bei 290°.

Zur Darstellung der Chloranilsäure $C_6H_2Cl_2O_4$ kann man zweckmässig das rohe Chloranil (s. oben) mit Natronlauge behandeln. Die Säure enthält nicht 1 Mol. Krystallwasser (Erdmann), sondern deren zwei und wird bei 100° schnell wasserfrei. In 100 Theilen Wasser von 13.5° (98.8°, 99°) lösen sich 0.19 (1.37, 1.41) Theile wasserfreie Chloranilsäure. Das Kaliumsalz enthält 1, das Natriumsalz 4 Mol. Krystallwasser.

Reduction und Trennung von Tri- und Tetrachlorchinon. Wenn man das mit Alkohol befeuchtete Gemisch (s. oben) mit 10 Theilen Wasser übergiesst, 10 Minuten lang mit Schwefligsäuregas behandelt, dann filtrirt und sofort mit Wasser wäscht, so geht das aus dem Trichlorchinon entstandene Trichlorhydrochinon grösstentheils ins Filtrat über; der Rückstand wird vom Rest des Trichlorhydrochinons und von etwas Tetrachlorhydrochinon durch Ausziehen mit Alkohol befreit und besteht dann aus unverändertem Tetrachlorchinon. Zur Ueberführung des letzteren in Tetrachlorhydrochinon ist Jodwasserstoffsäure und rother Phosphor zu empfehlen.

Perchlorbenzol wird aus Chloranil glatt gemäss der Gleichung: $C_6Cl_4O_2 + PCl_5 + PCl_3 = C_6Cl_6 + 2POCl_3$ erhalten, wenn man die drei Substanzen im Mengenverhältniss 6 : 6 : 5—6 auf 190—200° vier Stunden lang erhitzt. Gabriel.

Ueber Bromanil, von C. Graebe und L. Weltner (*Lieb. Ann.* **268**, 31—38). Darstellung des Bromanils. Eine Lösung von 10 g *p*-Phenylendiamin in 40 ccm Eisessig wird zu 40 ccm Brom unter Kühlung allmählich zugesetzt, das Ganze durchgerührt, über Nacht stehen gelassen, dann auf dem Wasserbad erwärmt, mit Wasser versetzt und abfiltrirt. Das dunkele Product wird getrocknet und dann (zweimal) mit 40 ccm Salpetersäure erwärmt und eingedampft; der dabei verbliebene gelbe Rückstand (A.) liefert aus Toluol umkrystallisirt 27—28 g Bromanil (Schmp. 295—300°; ganz rein: 300°).

Zur Bereitung der Bromanilsäure kann man das rohe Bromanil (A.) mit Kalilauge behandeln; die Säure verliert ihr Krystallwasser allmählich an der Luft, löst sich in 100 Theilen Wasser von 99° zu 2.26—2.24 Theilen und liefert ein Natriumsalz mit 4, ein Kaliumsalz mit 2 Mol. Krystallwasser. — Brom wird durch ein Gemisch von Phosphorchlorid und -oxychlorid bei 190—200° in Hexachlorbenzol und durch ein Gemenge von je 2 Theilen Phosphorpenta- und -tribromid bei 260—280° in Hexabrombenzol verwandelt. — Wird Bromanil (1 Theil) in 40 ccm einer warmen Lösung,

welche 2.8 g Kaliumdisulfit enthält, eingetragen und unter Erwärmen gelöst, so krystallisirt aus der eingeengten Flüssigkeit $C_6Br_2(OH)_2(SO_3K)_2 + 2H_2O$ (farblos); die Lösung dieses Salzes giebt mit Chlorbaryum allmählich farblose Nadeln von

$$C_6Br_2(OH)_2(SO_3)_2Ba + H_2O.$$

Gabriel.

Ueber Tetrazotsäure, Oxy- und Dioxytetrazotsäuren, von W. Lossen (*Lieb. Ann.* 268, 73—108). Veranlasst durch die Beobachtung, dass bei der Einwirkung von Säuren auf salpetrigsaures Benzenylamidin eine Säure $C_7H_6N_4O_2$, also von der Zusammensetzung eines Dinitrosobenzenylamidins entsteht (siehe *diese Berichte* XXI, 1250), hat Verfasser weitere Untersuchungen anstellen lassen, deren wesentlichste Ergebnisse die Folgenden sind:

1. Auch aus anderen Amidinen entstehen, wenn in ihnen der Wasserstoff der Gruppe $C\begin{matrix}\diagup NH \\ \diagdown NH_2\end{matrix}$ nicht durch Alkyle ersetzt ist, entsprechend zusammengesetzte Säuren.

2. Die erhaltenen Säuren $X.CN_4O_2H$ = Dioxytetrazotsäuren (z. B. $C_6H_5.CN_4O_2H$ = Benzenyldioxytetrazotsäure) werden durch Natriumamalgam zu Oxytetrazotsäuren, $X.CN_4OH$ (z. B. $C_6H_5.CN_4OH$ = Benzenyloxytetrazotsäure), oder zu Tetrazotsäuren, $X.CN_4H$ (z. B. $C_6H_5.CN_4H$ = Benzenyltetrazotsäure), reducirt.

3. Die Dioxytetrazotsäuren zerfallen, wenn man sie aus ihren Salzen frei macht; ihre trockenen Metallsalze sind äusserst explosiv.

4. Die Oxytetrazotsäuren stehen bezüglich der Beständigkeit in der Mitte zwischen den sehr labilen Dioxytetrazotsäuren und den recht beständigen Tetrazotsäuren, welch' letztere ebensowenig wie ihre Salze explosiv sind.

5. Nach Raoult'schen Bestimmungen kommt der Benzenyltetrazot- und Oxytetrazotsäure die Formel $C_7H_6N_4$ resp. $C_7H_6N_4O$ zu.

6. Bezüglich der Constitution der vorliegenden Körper ist bis jetzt Folgendes ermittelt: a) Die hypothetische freie Benzenyldioxytetrazotsäure ist anscheinend $C_6H_5.C\begin{matrix}\diagup N.NO \\ \diagdown N:NOH\end{matrix}$, giebt die Liebermann'sche Nitrosoreaction und zerfällt in Benzonitril, Stickstoff und Stickoxyd. b) Benzenyltetrazotsäure zerfällt durch concentrirte Salzsäure gemäss der Gleichung: $C_7H_6N_4 + 2H_2O = C_6H_5.NH_2 + CO_2 + N_2 + NH_3$, wobei möglicherweise intermediär nach der Gleichung:

$$C_6H_5C\begin{matrix}\diagup N \\ \diagdown N\end{matrix}\!\!>N_2H + 2H_2O = C_6H_5C\begin{matrix}\diagup NOH \\ \diagdown OH\end{matrix} + N_2 + NH_3$$

Benzhydroxamsäure auftritt, welche sich bekanntlich in Anilin und Kohlensäure (*Lieb. Ann.* 175, 320) zerlegen lässt. Die Benzenyltetrazotsäure könnte, ähnlich der von Bladin (*diese Berichte* XVIII, 2911 und XIX, 2704) isomeren Verbindung $CH\begin{cases}N\text{———}N\\N(C_6H_5).\ddot{N}\end{cases}$, ein Phenyltetrazol, $C_6H_5.C\begin{cases}N\text{—}N\\NH\text{—}N\end{cases}$ sein, oder sie könnte als eine dem Benzoylazoimid, $C_6H_5.CO.N<\begin{matrix}N\\\ddot{N}\end{matrix}$ (Curtius, *ebend.* XXIII, 3024), entsprechende Imidoverbindung, $C_6H_5C(NH).N<\begin{matrix}N\\\ddot{N}\end{matrix}$, aufzufassen sein.

c) Benzenyloxytetrazotsäure giebt nicht die Liebermann'sche Reaction, ist also keine Nitroverbindung.

Es folgt die Beschreibung der Versuche.

1. *Benzenyldioxytetrazotsäure*, $C_7H_6N_4O_2$, von W. Lossen und F. Mierau (S. 81—87). Statt der in *diesen Berichten* XXI, 1251 angegebenen Mengenverhältnisse zur Darstellung der genannten Säure (= Dinitrosobenzenylamidin) empfehlen Verfasser jetzt folgende Mengen: 20 g salzsaures Benzenylamidin in 100 ccm Wasser von 60 bis 70° werden mit 80 ccm Kaliumnitritlösung (= 80 g KNO_2) versetzt und dann 20 ccm Salpetersäure (d = 1.20) eingetröpfelt; das ausgeschiedene dioxytetrazotsaure Benzenylamidin (höchstens 37 g) wird nach 2 Stunden abfiltrirt. — Einzelheiten siehe in der citirten Abhandlung.

2. *m-Nitrobenzenyldioxytetrazotsäure*, $NO_2.C_6H_4.CN_4O_2H$, ist von Max Neubert (S. 87—92) analog der nicht nitrirten Säure bereitet und durch folgende Salze charakterisirt worden: $NO_2.C_7H_4N_4O_2K$, stark explosiv, farblos, ziemlich schwer in kaltem Wasser löslich; $(NO_2C_7H_4N_4O_2)_2Ba$, sehr schwer löslich, explosiv; $NO_2C_7H_4N_4O_2.Ag$, sehr explosiv; $NO_2C_7H_4N_4O_2.NH_4$, Nadeln, verpufft bei ca. 152° ohne Knall; $NO_2C_7H_4N_4O_2.NH_3O$, Nadeln, schwach verpuffend; $NO_2.C_7H_4N_4O_2.C_6H_5N_2H_3 + H_2O$, gelbliche Nädelchen, schmilzt bei 130° unter Gasentwicklung. Das *m*-Nitrobenzenylamidinsalz der Säure, $NO_2.C_7H_5N_4O_2$, $NO_2.C_7H_7N_2$, ist ein gelbes, krystallinisches Pulver, welches bei 176° schmilzt und zerfällt.

3. *Phenäthenyldioxytetrazotsäure*, von Clemens Lossen (S. 92 bis 97). Als Ausgangsmaterial diente Benzylcyanid (Phenylacetonitril); daraus wurde das Phenyläthenylamidin bereitet und dieses ähnlich den oben genannten Amidinen in Phenyläthenyldioxytetrazotsäure verwandelt. Letztere liefert folgende Salze: $C_8H_7N_4O_2K$, aus Alkohol in perlmutterglänzenden Blättern, und $C_8H_7N_4O_2Ag$, eine weisse Fällung; beide sind explosiv. Das Phenäthenylamidinsalz,

$C_7H_8N_4O_2 . C_7H_{10}N_2$, krystallisirt in Nädelchen des rhombischen Systems.

4. *Reduction der Benzenyldioxytetrazotsäure*, von Clemens Lossen (S. 96—97). Wird die wässerige Lösung des Kaliumsalzes der Säure mit Natriumamalgam reducirt und dann angesäuert, so fällt ein Gemisch von Benzenyloxytetrazotsäure und Benzenyltetrazotsäure, von denen letztere weniger in Alkoholäther löslich ist als die erstere.

5. *Benzenyloxytetrazotsäure*, $C_7H_6N_4O + H_2O$, von Clemens Lossen (S. 97—101) krystallisirt aus kochendem Wasser in rhombischen (oder monosymmetrischen?) Nadeln, welche bei 175° unter Zersetzung schmelzen. Die krystallwasserhaltige Säure ist haltbar, während die (bei 105°) entwässerte leicht unter Abgabe nitroser Dämpfe zerfällt; sie scheint unter Umständen wasserfrei zu krystallisiren. Salze: $C_7H_5N_4OK$, krystallinisch; $(C_7H_5N_4O)_2Ba + 3H_2O$, Blättchen; $C_7H_5N_4OAg$, unlöslich, farblos.

6. *Benzenyltetrazotsäure*, $C_7H_6N_4$, von Clemens Lossen (S. 101 bis 108), krystallisirt aus kochendem Wasser, besser aus Alkohol in rhombischen, hemimorphen, farblosen Nadeln, schmilzt bei 212—213° unter Zersetzung und liefert beim langsamen Erhitzen eine schön rothe Schmelze, während sie beim schnellen Erhitzen sehr stürmisch, oft unter Feuererscheinung, zerfällt, wobei im Probirrohr ein dunkelgrüner, zäher Beschlag entsteht, dessen Dampf roth oder violett erscheint. Die Säure lässt sich titriren, wird durch Salzsäure bei 220° gespalten (s. d. obige Einleitung) und liefert die Salze: $C_7H_5N_4K$, in perlmutterglänzenden Blättchen, $(C_7H_5N_4)_2Ba + 3H_2O$, in Blättchen und $C_7H_5N_4Ag$, als käsige Fällung, sowie einen Aethylester als dickes, wasserunlösliches Oel. Gabriel.

Ueber die Gerbsäure des Eichenholzes, von Carl Böttinger (*Lieb. Ann.* 268, 108—125). Wenn man Aceteichenholzgerbsäure in schwach siedender alkalischer Lösung mit Natriumamalgam reducirt, so entstehen ausser Essigsäure, Oxalsäure, Eichenholzgerbsäure und Spuren Gallussäure die folgenden 4 Producte: 1. Hydroquercinsäure $C_{15}H_{18}O_7$ resp. $C_{15}H_{16}O_6$, welche graubraune Flocken bildet, bitter schmeckt, von kochendem Wasser merklich und von Alkohol leicht gelöst wird, hygroskopisch ist, ein Diacetylproduct $C_{15}H_{14}(C_2H_3O)_2O_6$ (braungraues Pulver) und voluminöse, amorphe Salze $(C_{15}H_{15}O_6)_2$ Ba und $(C_{15}H_{15}O_6)$ Pb liefert; die Säure $C_{15}H_{16}O_6$ ist aus dem Quercin (Eichenholzgerbsäure) $C_{15}H_{12}O_9$ mithin durch Austritt von O_3H_4 entstanden. 2. Querlacton $C_5H_6O_2$, welches noch nicht krystallisirt erhalten werden konnte, in kochendem Wasser schmilzt, sich wenig darin löst, leicht von Essigsäure gelöst und daraus durch Wasser als weissgraue Substanz gefällt wird; sein Bleisalz ist $(C_5H_7O_3)_2$ Pb. 3. Eine Säure, deren Kalksalz Eigen-

schaften und den Kalkgehalt des trioxybuttersauren Kalkes hat. 4. Eine sehr oxydable Substanz, deren ätherische Lösung Papier intensiv röthet.

Aus Aceteichenrindegerbsäure gewinnt man durch Reduction mit Natriumamalgam Producte, welche auch aus der Aceteichenholzgerbsäure entstehen: die leicht oxydable Substanz tritt ganz zurück, dagegen treten ausserdem Hydroquergalsäure, $C_{14}H_{14}O_6$, und die vom Verfasser aus Gallussäure gewonnene Lagsäure, $C_4H_4O_3$, auf. Um das Gemisch von Hydroquercinsäure und Hydroquergalsäure zu trennen, wird es mit 20procentiger Essigsäure gekocht, wobei erstere sich löst und die mitgelöste Hydroquergalsäure sich schon während des Erkaltens der Lösung fast vollkommen wieder abscheidet; letztere Säure fällt aus ihrer Lösung in Ammoniak durch Salzsäure als braunrother Niederschlag. Gabriel.

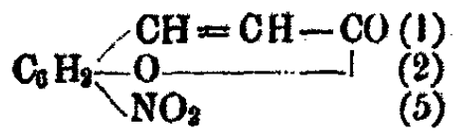
Ueber Anilbrenztraubensäure, von Carl Böttinger (*Lieb. Ann.* 268, 125—128). Anilbrenztraubensäure (ein kreideweisses Pulver, bei 122° unter Zerfall schmelzend) wird in Chloroform suspendirt und mit Brom behandelt; es entsteht Tribromdianilidobrenztraubensäure $C_{15}H_{13}Br_3N_2O_3$, welche aus Alkohol in feinen Nadeln anschiesst und bei 264° unter Zerfall und Abgabe eines krystallinisch erstarrenden Destillates schmilzt. Gabriel.

Ueber Aldepalmitinsäure, von J. Alfred Wanklyn (*Soc. Chem. Ind.* X, 212—214). In einer Mittheilung über die Constitution des Butterfettes (*Soc. Chem. Ind.* X, 83) behauptete der Verfasser, dass das Butterfett kein neutrales Glycerid sei, weil er bei einem Versuche nur die Hälfte des erforderlichen Glycerins gefunden hatte. Die in Wasser unlöslichen Säuren der Butter seien keineswegs Oelsäure, Palmitinsäure und Stearinsäure, sondern wenigstens zur Hälfte eine neue Säure die er Aldepalmitinsäure nennt, weil sie zwei Atome Wasserstoff weniger als Palmitinsäure enthält. Zur Darstellung derselben wurden die Fettsäuren der fractionirten Lösung mit kaltem Alkohol unterworfen, in welchem die neue Säure schwer löslich ist. Sie soll einen um 12° niedriger liegenden Schmelzpunkt als Palmitinsäure besitzen und sich auszeichnen durch die Eigenschaft, die fünffache Menge ihres Gewichtes an Alkohol in sich aufnehmen zu können. Verfasser theilt Analysen der Salze mit Baryum, Strontium, Calcium, Magnesium und Silber mit (siehe auch: W. Johnstone unten S. 408). Schortel.

Beiträge zur Kenntniss der Aconitinalkaloïde; I. Ueber das krystallisirte Alkaloïd von Aconitum Napellus, von W. R. Dunstan und W. H. Ince (*Pharm. Journ. Trans.* 1891, 857). Die mit Amylalkohol extrahirte Wurzel ergab gelblich gefärbte Krystalle, die gereinigt bei 188.5° schmelzen und die Formel $C_{33}H_{45}NO_{12}$ be-

sitzen. In Wasser sind sie schwer löslich, etwas leichter in Alkohol und Aether, am besten in Benzol und Chloroform. Für eine alkoholische Lösung der freien Base wurde Rechtsdrehung constatirt, $\alpha_D = +10.78^0$, während die wässerige Lösung des Bromhydrats nach links ablenkt $\alpha_D = -30.47$. Es wurden zwei Golddoppelsalze erhalten: $C_{33}H_{45}NO_{12}.HAuCl_4$, Schmp. 135.5° und $C_{33}H_{45}NO_{12}.AuCl_4$, Schmp. 129°. Durch Erhitzen des Aconitins mit Weinsäure im Schiessrohr wurde das von Wright und Luff erwähnte Dehydroaconitin oder Apoaconitin gewonnen. Es bildet Krystalle vom Schmp. 186.5°, welche die Zusammensetzung $C_{33}H_{43}NO_{11}$ zeigen. Von den drei dargestellten Goldsalzen besitzt das eine die Formel $C_{33}H_{43}NO_{11}.HAuCl_4$, Schmp. 141°. Das andere hat dieselbe Zusammensetzung und enthält 2 Moleküle Wasser, Schmp. 129°, während das dritte eine basische Verbindung ist, $C_{33}H_{43}NO_{11}.AuCl_3$, Schmp. 147.5°. Durch längeres Erhitzen mit Wasser wurde eine amorphe Basis, $C_{26}H_{41}NO_{11}$, gewonnen, neben Benzoësäure. Die Basis scheint mit dem Aconin von Beckel und Wright identisch zu sein. Freund.

Ueber Metanitrocumarin, von Carl Täge (*Arch. d. Pharm.* 229, 71—83). Durch Nitriren von Cumarin wird das bei 187° schmelzende Nitroproduct gewonnen, welches bei der Oxydation unsymmetrische Metanitrosalicylsäure liefert. Das Nitrocumarin lässt sich in ammoniakalischer Lösung durch Zusatz von Eisensulfat leicht reduciren und verwandelt sich dabei in das schon von Frapoli und Chiozza beschriebene Amidocumarin. Von anderen Derivaten beschreibt Verfasser ein bei 151° schmelzendes Dibrommetanitrocumarin. — Behandelt man Nitrosalicylaldehyd (Schmp. 125°) mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat, so entsteht dasselbe Nitrocumarin, welches durch directe Nitrirung erhalten wird, und dem, wie das Ergebniss der Oxydation lehrt, die Structur

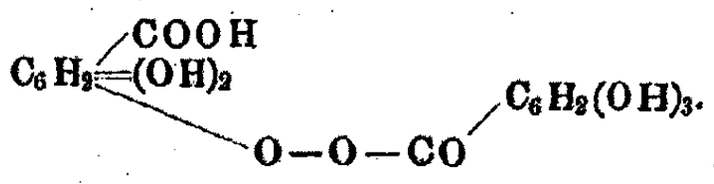


zukommt. Freund.

Ueber die Bestandtheile der Früchte des Sternanis (Illicium anisatum), von F. Oswald (*Arch. d. Pharm.* 229, 84—115). Die Ergebnisse der Untersuchung werden am Schluss der Abhandlung in folgenden Worten zusammengefasst: Das ätherische Oel von Illicium anisatum besteht in seiner Hauptmasse aus Anethol. Ausserdem enthält dasselbe geringe Mengen von Terpenen, von Safrol, von dem Monoäthyläther des Hydrochinons, von Anissäure, sowie vermuthlich eine complicirter zusammengesetzte Verbindung der aromatischen Reihe mit längerer Seitenkette, welche bei der Oxydation unter Anderem Veratrumsäure und Piperonal liefert. — Das fette Oel enthält neben

bedeutenden Mengen von Fett- und Oelsäureglyceriden nachweisbare Mengen von Cholesterin und Verbindungen der Phosphorsäure. Cholin konnte nicht nachgewiesen werden. — Das wässerige Extract enthält ausser Protocatechusäure die von Eykman entdeckte Shikiminsäure. Eine Ueberführung dieser Säure in die nur um ein Molekül Wasser reichere Chinasäure ist bisher nicht gelungen. — Zucker kommt in irgendwie beträchtlicheren Mengen in den Früchten von Illicium anisatum nicht vor; der süsse Geschmack derselben dürfte vielmehr im Wesentlichen dem vorhandenen ätherischen Oel zuzuschreiben sein. — Stickstoffhaltige Basen konnten in dem wässerigen Extract nicht nachgewiesen werden. Freund.

Ueber die Gerbstoffe der Algarobilla und der Myrobalanen, von Georg Zölffel (*Arch. d. Pharm.* 229, 123—160). Der Verfasser gelangt durch seine Untersuchungen zu folgenden Schlüssen: 1. Der Gerbstoff der »Algarobilla« genannten Früchte von Caesalpinia brevifolia Benth. ist kein einheitlicher Körper, sondern ein Gemisch zweier Gerbstoffe. 2. Der eine der beiden in der Algarobilla in einer Menge von etwa 8—10 pCt. enthaltene Gerbstoff ist das Glucosid der Gallusgerbsäure und liefert bei der Hydrolyse Gallussäure und Zucker. 3. Der zweite, in weit grösserer Menge in der Algarobilla enthaltene Gerbstoff ist eine zuckerfreie Gerbsäure der Formel $C_{14}H_{10}O_{10}$, welche sich leicht in Ellagsäure und Wasser spaltet, und welcher daher der Name »Elaggengerbsäure« zukommt. Dieselbe Gerbsäure ist in unreiner Form bereits früher von Löwe aus den Myrobalanen und Dividivifrüchten dargestellt worden. 4. Der als Spaltungsproduct des Gallusgerbsäureglucosides auftretende Zucker ist Dextrose und liefert mit Phenylhydrazin Glucosazon. 5. In dem Molekül der Ellaggengerbsäure sind fünf durch den Essigsäurerest vertretbare Hydroxyle vorhanden, und kommt ihr in Berücksichtigung der Beziehungen zur Ellagsäure folgende Constitutionsformel zu:



6. Lufttrockene Ellagsäure verliert, bei 100° getrocknet, 10.6 pCt. Krystallwasser, entsprechend der Formel $C_{14}H_6O_8 + 2H_2O$. 7. Die Zusammensetzung der bei 100° getrockneten Ellagsäure entspricht der Formel $C_{14}H_6O_8$; dieselbe erleidet bei höheren Temperaturen keinen weiteren Gewichtsverlust. 8. Die Ellagsäure liefert bei der Acetylirung statt des erwarteten Diacetylderivates ein Tetraacetylderivat, dessen Constitution ebenso wie diejenige der Ellagsäure selbst weiterer Aufklärung bedarf. 9. Der Gerbstoff der Myrobalanen ist ebenfalls ein Gemisch von Gallusgerbsäureglucosid zum kleineren und

Ellaggengerbsäure zum wesentlich grösseren Theil. 10. In den Algarobillafrüchten sowie in den Myrobalanen sind geringe Mengen von Gallussäure präexistirend enthalten; die ersteren enthalten ausserdem noch geringe Mengen von Oxalsäure. Freund.

Ueber die Terpene der Massoyrinde, von O. Wallach (*Arch. d. Pharm.* 229, 116—120. Die Abhandlung enthält eine Entgegnung auf die letzte Mittheilung von Woy (*diese Berichte* XXIV, Ref. 197).

Freund.

Notiz über gemischte Acetale, von Maurice Delacre (*Bull. de l'Acad. Roy.* 1890, 698—707). Vor einigen Jahren hat Rübenkamp gezeigt, dass das Methyläthylacetat, $CH_3.CH<^{OCH_3}_{OC_2H_5}$, bei der Destillation sich in ein Gemisch von Dimethyl- und Diäthylacetal spaltet. — Verfasser hat durch Einwirkung von Methylalkohol auf Dichlor- und Trichloräther die Körper

$$CH_2Cl.CH<^{OCH_3}_{OC_2H_5} \quad \text{und} \quad CHCl_2.CH<^{OCH_3}_{OC_2H_5}$$

hergestellt und ihr Verhalten bei der Destillation untersucht. Es hat sich dabei gezeigt, dass auch diese Verbindungen sich nicht unzersetzt destilliren lassen. Freund.

Ueber die Hydratationsstufen des Aethylalkohols und die Seide als Indicator, von A. Ganswindt (*Pharm. Centr.-Halle* 1891, 119). Legt man mit Fuchsin gefärbte Seide in absoluten Alkohol, so giebt dieselbe fast augenblicklich ihren gesammten Farbstoffgehalt an den Alkohol ab. Fügt man Wasser hinzu, so findet Rückkehr des Farbstoffs zur Seide statt. Der Verfasser will diese Erscheinungen zum Studium der Hydratationsstufen des Alkohols benutzen. Freund.

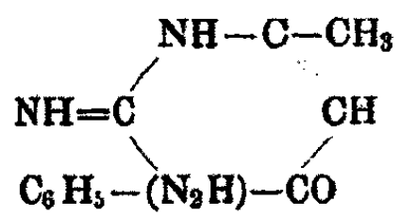
Ueber einige Derivate der Glutaminsäure, von A. Menozzi und G. Appioni. (*Atti d. R. Acc. d. Lincei. Rndct.* 1891, I. Sem. 33—40). Die Glutaminsäure wurde nach den Angaben von Hlasiwetz und Habermann mit den bekannten Eigenschaften gewonnen. Das Drehungsvermögen ergab sich bei 22° $\alpha[_D] = +12.5°$, für das Chlorhydrat wurde bei 15° $\alpha[_D] = 22.0°$, für das Calciumsalz bei 15° $\alpha[_D] = -3.6°$ bestimmt, also in annähernder Uebereinstimmung mit den von Scheibler (*diese Berichte* XVII, 1725) gefundenen Werthen. Das von Habermann (*Lieb. Ann.* 179, 248) beschriebene Glutamid wurde nach dessen Angaben erhalten. Statt dabei den Methyläther der Glutaminsäure erst zu isoliren, verfährt man am besten so, dass man im Aetherificirungsproduct vorsichtig mit alkoholischem Ammoniak die Salzsäure abstumpft, und nach dem Abfiltriren des ausgeschiedenen Salmiaks die Lösung mit gasförmigem Ammoniak sättigt und dieselbe nunmehr

im Rohr auf 140° erhitzt. Die erhaltenen Krystalle vom Glutimid waren wasserfrei; sie gehören dem monoklinen System an: a : b : c = 1.403 : 1 : 1.421, β : 86° 58′. Lässt man die mit Ammoniak gesättigte Lösung des Aetherificirungsproductes in geschlossenen Gefässen bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so erhält man Krystalle eines activen Glutimids. Dieselben enthalten 1 Mol. H_2O, welches schon über Schwefelsäure, leichter bei 100° entweicht; sie sind namentlich in kaltem Alkohol wenig löslich, aber leicht löslich in Wasser, aus dem sich dicke Prismen abscheiden; Schmp. 165°. Kochen mit Magnesia verändert den Körper nicht, durch Alkalien und Erdalkalien entstehen die Salze der Glutaminsäure. Das Drehungsvermögen wurde bei 15° in einer Lösung von 8.557 pCt. Gehalt an wasserfreier Substanz zu $\alpha[_D] = -40°$ gefunden. Krystallsystem trimetrisch: a : b : c = 0.661 : 1 : 1.1016. Durch Erhitzen des activen Glutimids mit alkoholischem Ammoniak auf 140°—150° und mehrfaches Wiederholen dieses Verfahrens an den erhaltenen Mutterlaugen kann man es allmählich vollständig in inactives Glutimid umlagern. Salzsäure zersetzt actives Glutimid schon in der Kälte zu salzsaurer Glutaminsäure. Die erhaltene Lösung ist inactiv; die aus ihr anschiessenden Krystalle zeigen unsymmetrische Hemiëdrie (Krystallform trimetrisch a : b : c = 0.885232 : 1 : 0.386631) und stellen jedenfalls die Chlorhydrate der Rechts- und Linksglutaminsäure dar. Durch Kochen des inactiven Glutimids mit Barytwasser, erhält man die bereits von E. Schulze (*Zeitschr. f. physiol. Ch.* IX, 63, 353 u. X, 134) beschriebene inactive Glutaminsäure. Ihre Krystalle zeigen durchaus holoëdrischen Habitus; beim wiederholten Umkrystallisiren aus Wasser erhält man jedoch, allmählig zunehmend, Krystalle mit rechts- und linkshemiëdrischen Flächen. Nach dieser Richtung wird die Untersuchung fortgesetzt.

Foerster.

Untersuchungen über das Guanidin. Anilguanidin, von G. Pellizzari. (*Atti d. R. Acc. d. Lincei. Rndct.* 1891, I. Sem., 40—47) Bei der Darstellung von Cyanamid nach Volhard durch Entschwefelung von Schwefelharnstoff hat man bisher dem Umstande, dass Cyanamid mit Wasserdämpfen ziemlich flüchtig ist, zu wenig Rechnung getragen. Zieht man diese Thatsache in Betracht, so erhält man quantitative Ausbeuten von Cyanamid. Mit salzsaurem Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung gekocht, geht Cyanamid in salzsaures Anilguanidin über. Die freie Base bildet gelbliche, leicht zersetzliche Nädelchen. Ihr Chlorhydrat krystallisirt aus angesäuertem Wasser in grossen Krystallen, ist in Alkohol und warmem Wasser leicht löslich, zersetzt sich bei 226° und reducirt ammoniakalische Silberlösung. Das Chloroplatinat ist ein gelbes, in warmem Wasser lösliches Pulver. Das Carbonat krystallisirt aus Wasser oder Alkohol in glänzend weissen Blättern, welche 1 Mol. H_2O enthalten und schon

bei 60° sich zu zersetzen anfangen; das Acetat bildet kleine, glänzende Krystalle, welche sich bei 195° zersetzen. Anilguanidin lässt sich auch, wenn auch weniger vortheilhaft als auf obigem Wege, durch Erwärmen eines Gemenges von salzsaurem Phenylhydrazin und von Guanidincarbonat im Schwefelsäurebade auf 180° darstellen. Kocht man 10 g Anilguanidinchlorhydrat mit 7 g Acetessigäther, 2.8 g Soda und 50 ccm Alkohol 7 Stunden, filtrirt, verjagt den Alkohol, säuert mit Essigsäure an und krystallisirt die erhaltene gelbe Substanz aus Alkohol um, so resultiren weisse Krystalle von der Formel $C_{11}H_{12}N_4O$; beim Erhitzen zersetzt sich der Körper, ohne zu schmelzen. Eine homologe Substanz erhält man, wenn man Anilguanidin mit Aethylacetessigäther condensirt; der Körper $C_{13}H_{16}N_4O$ krystallisirt aus Alkohol in gelben, zu kugelförmigen Aggregaten angeordneten kleinen Prismen. Diäthylacetessigäther reagirt nicht mit Anilguanidin; es kann somit in dem erstgenannten Körper $C_{11}H_{12}N_4O$ keine CH_2-Gruppe vorhanden sein, sondern der Acetessigäther hat in seiner tautomeren Form reagirt. Die Constitution des Reactionsproductes ist:



Das Vorhandensein einer doppelten Kohlenstoffbindung wird durch die in eisessigsaurer Lösung mit Leichtigkeit erfolgende Bildung eines Dibromderivates bestätigt. Dasselbe bildet kleine, weisse, in Wasser und Alkohol unlösliche Krystalle, welche sich bei 220—222° zersetzen. Ob in der in obiger Formel eingeklammerten Gruppe (N_2H) beide N oder nur eines derselben dem Kern angehören, ist noch nicht entschieden.

Foerster.

Ueber das Chrysanthemin, von F. Marino-Zuco (*Atti d. R. Acc. d. Lincei, Rndct.* 1891, I. Sem., 121—127). Das vor Kurzem (*diese Berichte* XXIV, Ref. 201) beschriebene Chrysanthemin kann man einfacher, als früher angegeben, auf folgende Weise darstellen. Das wässrige Extract der Blüthen von Chrysanthemum wird erst durch neutrales, dann durch basisches Bleiacetat gefällt, die Lösung vom Blei befreit, die darin enthaltene Essigsäure durch wiederholtes Abdampfen mit Salzsäure ausgetrieben, die stark salzsaure Lösung durch Thierkohle entfärbt und schliesslich mit Kaliumwismuthjodid in geringem Ueberschuss gefällt. Der anfangs amorphe Niederschlag wird bald krystallinisch; er wird gut gewaschen und dann in Wasser suspendirt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt. In der resultirenden Lösung des Chlorhydrats wird durch Silberoxyd die Base in Freiheit gesetzt und die Lösung schliesslich in vacuo eingedampft. Man erhält

so das freie Alkaloïd in weissen, rosettenartig angeordneten, seidenglänzenden Nadeln, welche an der Luft zerfliessen, in Alkohol leicht löslich sind und in Lösung stark alkalisch reagiren. Die Base ist zweisäurig, gegen verdünnte Säuren verhält sie sich jedoch wie einsäurig; sie ist optisch inactiv, mässige Dosen von ihr wirken auf den Organismus nicht ein. Bei der Destillation des Alkaloïds mit Natronkalk entsteht Bromäthylamin, Wasserstoff und eine pyridinartig riechende Base. Bewirkt man die Zersetzung durch andauerndes Kochen mit 50procentigem Kali, so entweichen Ammoniak und hauptsächlich Trimethylamin, schliesslich entwickelt sich Wasserstoff. An Kali gebunden hinterbleiben γ-Oxybuttersäure und eine Hexahydropyridincarbonsäure. Das Goldsalz des Chlorhydrates der letzteren krystallisirt aus warmem Wasser in glänzenden Blättchen und schmilzt ohne Zersetzung bei 150—151°. Foerster.

Ueber die Kohlenhydrate der Manna von Eucalyptus Gunnii Hook., und von Eucalyptus-Honig, von F. W. Passmore (*Pharm. Journ. Trans.* 1891, 717—720). Der charakteristische Zucker der Manna von Eucalyptus Gunnii ist Melitriose, $C_{18}H_{32}O_{16} . 5 H_2O$, welche aus einem Condensationsproduct gleicher Moleküle von Galactose, Glucose und Fructose besteht. Im Eucalyptus-Honig ist hauptsächlich d-Glucose und Fruchtzucker neben wenig Galactose vorhanden. Freund.

Ein neues Lösungsmittel für Cellulose, von C. F. Cross und E. J. Bevan (*Chem. News* 63, 66). Verfasser haben beobachtet, dass, wenn man in concentrirter Salzsäure die Hälfte ihres Gewichts Chlorzink löst, eine Flüssigkeit erhalten wird, welche Cellulose ohne tiefgreifende Zersetzung zu lösen vermag. Freund.

Zur Kenntniss des Lignins, [I. Mittheilung] von Dr. Gerhard Lange (*Zeitschr. f. physiolog. Chem.* 14, 15—30). Zur Darstellung des Lignins wird fein geraspeltes und getrocknetes Buchen- oder Eichenholz der Reihe nach in der Kälte extrahirt mit Wasser, 5procentiger Salzsäure, Alkohol, Aether, Ammoniakwasser, dann mit Natronlauge vom spec. Gewicht 1.1 bis zur vollständigen Entfernung des Holzgummis. Zum Schluss wird die Extraction mit Salzsäure, Wasser, Alkohol und Aether wiederholt. Das Präparat unterscheidet sich seinem äusseren Ansehen nach nur durch seine bedeutend hellere Farbe vom Ausgangsmaterial und giebt an Kupferoxydammoniak kaum bestimmbare Spuren von Cellulose ab. Beim Schmelzen mit Aetzalkali bei 185° geben beide Ligninsorten in grosser Menge Cellulose und je 2 Ligninsäuren, von denen die einen in Alkohol unlöslich, die anderen in Alkohol löslich und durch Aether fällbar sind. Hierdurch

wird die Annahme von Hoppe-Seyler, dass Lignine als Aether der Ligninsäuren mit Cellulose anzusehen sind, bestätigt. Als Nebenproducte entstehen bei der Einwirkung schmelzenden Alkalis: Ameisensäure, Essigsäure, höhere Fettsäuren, Ammoniak und Spuren höherer Basen, Brenzcatechin und Protocatechusäure, sowie in geringer Menge ein weisser, in Aether löslicher und krystallinischer Körper.

Krüger.

Physiologische Chemie.

Ueber Zuckerbildung und andere Fermentationen in der Hefe. I., von E. Salkowski (*Zeitschr. f. physiol. Chem.* 13, 506—538; *Centralbl. f. d. med. Wissensch.* 1889, No. 13). Bei der Autodigestion von Hefe mit Chloroformwasser (1 : 10), welches die Selbstgährung und Fäulniss verhindert, entsteht bei Lufttemperatur durch Wirkung eines löslichen Fermentes ein gährungsfähiger, linksdrehender Zucker, vermuthlich Lävulose. Die Menge desselben betrug in 11 Versuchen 8.81—4.17 pCt. des Trockengewichts der Hefe. Der Zucker geht aus dem Kohlenhydratbestand der Hefe hervor und wird vermuthlich aus Hefegummi gebildet. Da bei der Selbstgährung diese Kohlenhydrate die Quelle des Alkohols und der Kohlensäure sind, so sieht Verfasser die Zuckerbildung bei der Autodigestion als die erste Etappe der Selbstgährung an. Neben dem genannten Zucker enthält die mit Chloroformwasser digerirte Hefe Leucin, Tyrosin und Xanthinkörper, die letzteren in der durch Ammoniak und Silbernitrat direct fällbaren Form. Bezüglich der Xanthinkörper besteht die Wirkung des Fermentes in der Spaltung des Nucleïns und der Beseitigung derjenigen Substanzen, welche die Fällung durch ammoniakalische Silberlösung verhindern.

Krüger.

Studien über den Stoffwechsel der Bierhefe, von L. v. Udranszky (*Zeitschr. f. physiol. Chem.* 18, 539—551). I. Beiträge zur Kenntniss der Bildung des Glycerins bei der alkoholischen Gährung. Zuckerfreie Hefe mit einem Gehalt von 0.053 pCt. wurde bei 16—18° 12—23 Tage lang mit wässerigem Alkohol digerirt. Nach dieser Zeit zeigte sich, ohne dass Selbstgährung der Hefe eingetreten war, die Menge des Glycerins um 116—285 pCt. vermehrt. Bei einem 13 Monate dauernden Versuch stieg der Gehalt an Glycerin um 355.2 pCt., doch waren alsdann die Hefezellen fast abgestorben. Die Bestimmung des Glycerins wurde nach der Diez'schen

Methode ausgeführt, nach welcher dasselbe aus alkalischer Lösung durch Benzoylchlorid als Benzoat gefällt wird. Aus diesen Versuchen zieht Verfasser den Schluss, dass die Bildung von Glycerin nicht nothwendig mit der alkoholischen Gährung zusammenhängt, dass dasselbe auch beim Stoffwechsel der Hefe oder beim Zerfall der Hefezellen entstehen kann. Als Quelle dieses Glycerins ist wahrscheinlich Lecithin anzusehen. Krüger.

Ueber das Vorkommen von Diaminen, sogenannten Ptomaïnen, bei Cystinurie, von L. v. Udránszky und E. Baumann (*Zeitschr. f. physiol. Chemie* 18, 562—594 und *diese Berichte* XXI, 2744 und 2938).

Ueber die Verdaulichkeit gekochter Milch, [I. Mittheilung] von R. W. Raudnitz (*Zeitschr. f. physiol. Chemie.* 14, 1—14).

Ueber die quantitative Bestimmung der Harnsäure im Harn, von E. Salkowski (*Zeitschr. f. physiol. Chem.* 14, 31—51). Verfasser bestätigt durch eine Reihe quantitativer Bestimmungen der Harnsäure, welche theils nach seiner Methode (*Pflüger's Arch.* Bd. V., 210), theils nach der von Haykraft-Herrmann ausgeführt sind, die von ihm früher gemachte Angabe, dass bei der Ausfällung der Harnsäure durch Silbernitrat aus ammoniakalischer, mit Magnesiamischung versetzter Lösung die Zusammensetzung des Niederschlags keine constante ist. Dasselbe findet statt, wenn für Magnesiamischung doppeltkohlensaures Natron angewendet wird, wie es Haykraft thut. Salkowski sieht daher die Methoden von Haykraft (*diese Berichte* XIX, Ref. 320), Herrmann (*diese Berichte* XXII, Ref. 836) und Czapek (*diese Berichte* XXII, Ref. 837), welche auf der Voraussetzung beruhen, dass der Niederschlag auf 1 Mol. Harnsäure 1 Atom Silber enthält, für unbrauchbar an. Verfasser beschwert sich darüber, dass die von ihm herrührende, von Ludwig nur modificirte Methode der quantitativen Bestimmung der Harnsäure mittels Silbernitrats nur den Namen des letzteren trägt, und beansprucht dafür den Namen »Salkowski-Ludwig'sche Methode.« Krüger.

Ueber die Beziehungen zwischen chemischer Constitution und physiologischer Wirkung bei einigen Sulfonen, von E. Baumann und A. Kast (*Zeitschr. f. physiolog. Chem.* 14, 52—74). Die pharmakologische Wirkung der activen Disulfone verläuft bei allen in derselben Richtung, sie sind Hypnotica. Zu den wirksamen gehören diejenigen, welche durch den Stoffwechsel umgewandelt werden; und zwar ist die Zersetzlichkeit im Thierorganismus um so grösser, je beständiger sich die Körper chemischen Agentien gegenüber zeigen. Die Disulfone, welche die beiden Sulfongruppen an zwei verschiedene

Kohlenstoffatome gebunden enthalten, sind, wie Diäthylsulfon, ohne Wirkung und passiren unzersetzt den Organismus. Die Darstellung und das chemische Verhalten der Disulfone, in welchen die beiden Sulfongruppen an ein und dasselbe Kohlenstoffatom gebunden sind, sind *diese Berichte* XIX, 2806, erwähnt. Die Verf. unterscheiden bei diesen die Methylen-, Methenyl- und Ketondisulfone, je nachdem das mit den beiden Sulfongruppen verbundene C-Atom noch mit 2 Wasserstoffatomen, mit 1 H-Atom und einem Alkoholradical oder mit 2 Alkoholradicalen in Verbindung steht. Die Methylendisulfone sind unwirksam. Von den Methenyl- und Ketondisulfonen zeigen nur diejenigen die erwähnte pharmakologische Wirkung, welche Aethylgruppen enthalten, und zwar steigt die Intensität der Wirkung proportional mit der Zahl der Aethylgruppen. Die Sulfongruppen als solche kommen für die pharmakologische Bedeutung der Disulfone nicht in Betracht; es verhalten sich die an die Sulfogruppen gebundenen Aethylgruppen wie die mit dem Methankohlenstoffatom direct verbundenen Aethylgruppen. Krüger.

Ueber die Einwirkung des künstlichen Magensaftes auf Essigsäure und Milchsäure-Gährung, von Felix O. Cohn (*Zeitschr. f. physiol. Chem.* 14, 75—105). Verfasser untersucht die Einwirkung von Pepsin, Pepsin-Salzsäure und Salzsäure bei Gegenwart von Pepton auf die Essigsäure- und Milchsäuregährung. In Bezug auf die Anordnung der Versuche und die Zusammensetzung der Nährstofflösungen muss auf das Original verwiesen werden. Als Resultate ergeben sich: Pepsin beschleunigt die Essigsäure- wie Milchsäuregährung, scheint daher ein guter Stickstoffüberträger für die genannten Gährungen zu sein. Die untere Grenze der Salzsäure, welche die Essiggährung verhindert, liegt bei 0.05 pCt. und scheint unabhängig von dem Gehalte an salzsauren Nährsalzen. Bei Gegenwart von 0.1 pCt. saurem Calciumphosphat kann der Gehalt an Salzsäure bis 0.2 pCt. betragen, welcher genügt, die für die Gährung höchstens zulässige Quantität an Phosphorsäure frei zu machen. Daraus schliesst Verfasser, dass abweichend von den bisherigen Ansichten eine Umsetzung zwischen saurem Calciumphosphat und Salzsäure stattfindet. Die Milchsäuregährung wird durch so viel Salzsäure aufgehoben, als zur Zersetzung des für die Entwicklung des Baccillus acidi lactici nöthigen Phosphats erforderlich ist; doch darf der Gehalt an Salzsäure selbst bei Ueberschuss von Phosphaten nicht 0,7 pCt. übersteigen. Salzsäure mit Pepsin hebt in derselben Concentration beide Gährungen auf, wie Salzsäure ohne Pepsin; bei einer zur Hinderung der Gährung nicht hinreichenden Menge an Salzsäure wird die Gährung durch höheren Pepsin-Zusatz beschleunigt. Die an Pepton gebundene Salzsäure wirkt nicht gährungswidrig. Krüger.

Ueber Muskelfarbstoffe, von F. Hoppe-Seyler (*Zeitschr. f. physiolog. Chem.* 14, 107—108). In dem zwischen Mac Munn[1]) und Ludwig Levy[2]) bezüglich des Myohämatins herrschenden Streite nimmt Hoppe-Seyler zu Gunsten des Letzteren Stellung. Nach ihm ist das Myohämatin kein besonderer Blutfarbstoff, sondern es sind die von Mac Munn angegebenen Spectra darauf zurückzuführen, dass mehrere der bekannten Blutfarbstoffe gleichzeitig auf das Licht einwirken. So kommt das Myohämatinspectrum des Blutes aus den Pectoralmuskeln einer frisch getöteten Taube durch Zusammenwirken von Oxyhämoglobin, Hämoglobin und vielleicht etwas Hämochromogen zustande. Krüger.

Die fabrikmässige Darstellung reiner Hefe, von H. Elion (*Bull. soc. chim.* [3], 5, 451—454). Es werden die Apparate beschrieben, in welchen bei jeder Gährung ungefähr 10 Kilo vollkommen reiner Hefe gewonnen werden. Schertel.

Einfluss der Fluorwasserstoffsäure und der Fluoride auf die Thätigkeit der Hefe, von J. Effront (*Bull. soc. chim.* [3], 5, 476—480). Nachdem in früheren Arbeiten (*diese Berichte* XXIII, Ref. 703; XXIV, Ref. 190) die Wirkung der Fluorverbindungen auf das Milchsäure- und das Buttersäureferment untersucht worden war, wurde der Einfluss der löslichen Fluoride auf die gährungserregende Thätigkeit der Hefe geprüft. Die Lösungen des Zuckers in destillirtem Wasser wurden mit Hefe versetzt und drei Tage bei 30° C. gähren gelassen. Ein Zusatz von 5.5 mg Fluorwasserstoff auf 100 ccm Zuckerlösung (von 10° Balling) hemmte die Gährung vollständig; Fluorkalium dagegen beförderte dieselbe und mit einer Gabe von 5.5 mg KF auf 100 ccm Zuckerlösung wurde die günstigste Wirkung beobachtet. Grössere Gaben verlangsamten die Gährung. War der Zucker in Brunnenwasser gelöst, so erwies sich Fluorwasserstoff weit weniger schädlich (wegen Bildung von Fluorcalcium) und auch ein Ueberschuss von Fluorkalium vermochte die Gährung weniger zu hemmen. Wenn die gährungswidrige Wirkung der Flusssäure und der im Ueberschusse gegebenen Fluoride darauf zurückzuführen ist, dass sie eine Umsetzung mit den Nährsalzen der Hefe eingehen und die Hefezellen eines Nährstoffes berauben, so müssen die Erscheinungen anders verlaufen, wenn in der gährenden Mischung Nährstoffe im Ueberschusse vorhanden sind. Es wurde daher statt der Zuckerlösung eine Lösung von Maltosesyrup angewendet, welcher Eiweissstoffe und Mineralsubstanzen enthielt. In solcher Lösung ver-

[1]) Diese Berichte XX, Ref. 333.
[2]) Diese Berichte XXIV, Ref. 326 und XXIV, Ref. 279.

mochten 50 mg Fluorkalium oder 10 mg Fluorwasserstoff noch eine die Gährung befördernde Wirkung zu äussern. Als die Syruplösung mit geringeren Mengen Hefe versetzt wurde, als für einen günstigen Verlauf der Gährung nothwendig erscheint, so ergaben die mit Fluorkalium versetzten Proben mehr Alkohol als in gleicher Zeit die ohne Fluorkalium vergohrenen. Schertel.

Analytische Chemie.

Ueber eine neue Trennungsmethode des Eisens von Kobalt und Nickel, von G. A. Le Roy (*Compt. rend.* 112, 722—723). Die schwefelsaure Lösung von Kobalt, Nickel, Mangan und Eisen(-oxyd) wird mit möglichst wenig einer nichtflüchtigen organischen Säure (am besten Citronensäure) und dann mit einem grossen Ueberschusse von stark ammoniakalisch gemachter, concentrirter Ammoniumsulfatlösung versetzt und unter Anwendung von Platinelektroden mit 2 Bunsen- oder Poggendorff-Elementen (= 300 ccm Knallgas pro Stunde) elektrolysirt. Dabei geht das Mangan an den + Pol, die drei anderen Metalle an den — Pol. Wenn alles Metall abgeschieden ist, wäscht man den — Pol schnell mit heissem Wasser ab, taucht ihn in eine stark ammoniakalische Ammoniumsulfatlösung, verbindet ihn mit dem + Pol einer Batterie (= 100 ccm Knallgas pro Stunde) und stellt ihm einen tarirten — Pol von Platin gegenüber: nunmehr gehen Nickel und Kobalt an den letzteren, während das Eisen als unlösliches Eisenoxydhydrat theils am Pol haften bleibt, theils in der Flüssigkeit schwimmt und keine merklichen Mengen der beiden anderen Metalle zurückhält. Gabriel.

Die Bestimmung von Wismuth in der Silberraffinirschlacke, von W. Hampe (*Chem. Zeitg.* 1891; XV, 410). Die Schlacke wird durch Digestion mit Salpetersäure und darauffolgenden Zusatz von Flusssäure in Lösung gebracht. Man dampft dann zur Trockne ein, nimmt mit Salpetersäure den Rückstand auf und bestimmt das im Filtrat neben Blei und Eisen befindliche Wismuth als Oxychlorid. Freund.

Ueber Natriummonosulfid als Ersatz für Schwefelwasserstoff, von H. Kunz (*Pharm. Centr. Halle* 1891, 42—45). Es wird die Anwendung des leicht darstellbaren und sich unzersetzt haltenden Natriumsulfids an Stelle von Schwefelwasserstoff bei analytischen Arbeiten empfohlen. Freund.

Zur Bestimmung des Phosphors im Roheisen mittelst der Braun'schen Eimercentrifuge, von C. Reinhardt (*Chem. Zeitg.* 1891, XV, 410—412). Die Abhandlung enthält genaue Angaben über die Bedingungen, welche zur Erlangung richtiger Resultate innegehalten werden müssen. Freund.

Bestimmung der freien Säuren in der Butter, von C. Besana (*Chem. Zeitg.* 1891, XV, 410). Verfasser theilt die Erfahrungen mit, die er bei der Butteranalyse gemacht hat. Freund.

Zur Bestimmung des Holzschliffes im Papier, von R. Benedict und M. Bamberger (*Chem. Zeitg.* 1891, XV, 221). Unter »Methylzahl« versteht man diejenige Methylmenge einer Substanz in Zehntelprocenten, welche sich beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure in Form von Jodmethyl abspaltet. Verfasser haben nunmehr die Methylzahlen der verschiedenen Holzgattungen, welche zur Papierfabrikation Verwendung finden, bestimmt. Bei Zugrundelegung dieser Zahlen lässt sich die in einem Papier enthaltene Menge Holzschliff mit befriedigender Genauigkeit bestimmen. Freund.

Ueber Fehlerquellen beim Titriren des Zinks mit Ferrocyankalium und deren Vermeidung, von F. Moldenhauer (*Chem. Zeitg.* 1891, XV, 223). Freund.

Volumetrische Bestimmung des Mangans, von Thomas Moore (*Chem. News* 63, 66). Die Methode beruht auf der Ueberführung des Mangans in das Oxydsalz der Metaphosphorsäure, $Mn(P_3O_9)$, welches violett gefärbt ist, und Titration dieser Verbindung mit einem reducirenden Agens, bis die Violettfärbung vollständig verschwunden ist, d. h. das Oxydsalz in die Oxydulverbindung verwandelt ist. Freund.

Die Verwendung der Bromsäure in der quantitativen Analyse, von W. Feit und K. Kubierschky (*Chem. Zeitg.* 1891, XV, 351). Bromsäure zerlegt sich, wenn es mit oxydirbaren Substanzen zusammen kommt, in folgender Weise: $2HBrO_3 = H_2O + Br_2 + 5O$. Der Sauerstoff wird zur Oxydation verbraucht, während das Brom frei wird. Die Bromatlösung wurde auf eine $^1/_{10}$ normale Natriumthiosulfatlösung derartig eingestellt, dass 1 ccm der Lösung auf Zusatz von Jodkalium und Säure soviel Jod freimachte, als 10 ccm der Thiosulfatlösung entsprach. Die Ausführung der Titration erfolgt folgendermaassen: Ein gemessenes, überschüssiges Quantum der Bromatlösung, welche überschüssige Schwefelsäure enthält, wird in einen Kolben von 200 ccm gebracht, alsdann die Lösung der Substanz hinzugefügt, die Flüssigkeit langsam bis zum Sieden erhitzt und 5 Minuten darin erhalten. Nach Ablauf dieser Zeit ist das frei gewordene Brom ver-

jagt. Dann wird die Flüssigkeit abgekühlt, zur Marke aufgefüllt, ein aliquoter Theil mit Jodkalium und Schwefelsäure versetzt und das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfat titrirt. Befriedigende Resultate wurden erhalten bei der Bestimmung von Schwefelwasserstoff, schwefliger Säure, salpetriger Säure, unterschwefliger Säure, Eisenoxydul und Oxalsäure. Freund.

Zusammensetzung des Butterfettes, von William Johnstone (*Chem. News.* 63, 56). Verfasser stellt die Theorie auf, dass Butterfett, welches 85.81 pCt. unlöslicher Fettsäuren enthält, ein gemischtes Glycerid der Isoölsäure, Palmitinsäure und Caprinsäure sei von der Formel

$$\left.\begin{array}{l} C_{18}H_{33}O_2 \\ C_{16}H_{31}O_2 \\ C_{10}H_{19}O_2 \end{array}\right\} C_3H_5$$

Ist der Procentgehalt an unlöslicher Fettsäure ein höherer, so soll diese Verbindung gemischt sein mit dem Glyceride der Nondecylsäure, während Stearinsäure nicht in dem Butterfett enthalten ist. Freund.

Neues Verfahren zur Wasseruntersuchung, von Charles Lepierre (*Bull. soc. chim.* [3] 5, 299—308). Verfasser bedient sich zur Härtebestimmung einer Lösung von lufttrockener Mandelölseife in 65—70grädigem Alkohol, welche so gestellt wird, dass 1 ccm derselben 1 mg Chlorcalcium aus 100 ccm Wasser fällt. Widersprechend den Beobachtungen von Wanklyn und Chappmann findet der Verfasser, dass Magnesiumsalze zur vollständigen Fällung genau dieselbe Menge Seifenlösung erfordern als die äquivalente Menge Calciumsalz. — Der bis jetzt in Frankreich angenommene Härtegrad bezeichnete 0.0114 g $CaCl_2$ = 0.0103 $CaCO_3$ im Liter. (22 Härtegrade nach Boutron und Boudet entsprachen 0.010 $CaCl_2$ in 40 ccm Wasser.) Schertel.

Ueber einige Beobachtungen auf dem Gebiete der toxikologischen Chemie, von F. Ciotto und P. Spica (*Gazz. chim.* XX, 619—630). Die Verfasser fassen die Resultate ihrer besonders auf die Erkennbarkeit des Atropins gerichteten Versuche folgendermassen zusammen: Die Vitali'sche Reaction auf Atropin (*Zeitschr. f. analyt. Chem.* 1881, 563) ist weniger empfindlich als die physiologische Reaction auf die Pupille. Die Aenderung, welche Atropin in wässeriger Lösung erleidet, geht schon bei gewöhnlicher Temperatur, besonders unter dem Einflusse des Lichtes vor sich; sie ist stärker bei Lösungen von freiem Atropin als bei solchen seiner Salze; um einen Uebergang in Hyoscyamin oder Hyoscin kann es sich dabei nicht handeln, da auch diese die charakteristischen Atropinreactionen geben, an deren allmählichem Verschwinden man gerade die Aenderungen verfolgt hat. Die Vitali'sche Farbreaction wird auch gelegentlich

bei der Untersuchung von Leichentheilen gefunden, welche kein Atropin enthalten, so dass die Ansicht, jene Reaction werde niemals durch die Ptomaïne verursacht, irrthümlich sein dürfte. Andererseits sind die bei gerichtlichen Untersuchungen zumeist angewendeten Methoden zur Reinabscheidung des Atropins, abgesehen davon, dass sie eine vollständige Entfernung der Ptomaïne nicht herbeiführen, oft mit nicht unerheblichen Verlusten an Atropin verbunden, so dass namentlich kleine Mengen desselben bei der Untersuchung leicht übersehen werden können.

Foerster.

Bericht über Patente

von

Ulrich Sachse.

Berlin, den 11. April 1891.

Apparate. O. Fromme in Frankfurt a/M. Sterilisirapparat (D. P. 54671 vom 26. März 1890, Kl. 6). Das zu sterilisirende Material, z. B. Filtrirmasse, wird in ein durch Siebboden in eine obere grössere und eine untere kleinere Abtheilung geschiedenes Gefäss eingebracht. Unmittelbar über dem Siebboden befindet sich ein Injector, welcher mit Dampf oder Druckluft betrieben wird; derselbe saugt die zu sterilisirende, mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührte Filtermasse in seinen Mantel und befördert sie aus denselben nach oben heraus, wobei durch die Reibung der Theilchen aneinander ein Waschen der Masse stattfindet. Die oben austretende Masse wird noch einer weiteren Lockerung und Umrührung durch ein hier im Apparat arbeitendes Rührwerk unterworfen, so dass die Masse wiederholt zur unteren Oeffnung des Injectormantels geführt und durch das Strahlgebläse hochgeschleudert wird.

J. F. H. Gronwald und E. H. C. Oehlmann in Berlin. Sterilisirungsapparat (D. P. 54732 vom 10. Januar 1890, Kl. 53). Auf das z. B. mit Milch gefüllte, zu sterilisirende Gefäss wird über den Verschluss ein Expansionsgefäss (z. B. aus Gummi) dergestalt luftdicht aufgesetzt, dass der Verschluss sich innerhalb dieses Expansionsgefässes befindet und geöffnet ist. Wird das Milchgefäss nun behufs Sterilisirung erhitzt, so kann bei lose aufliegendem Verschluss die

sich ausdehnende Milch in das Expansionsgefäss treten. Ist die Milch genügende Zeit erhitzt, so dass dieselbe und die im Expansionsgefäss befindliche Luft sterilisirt ist, so wird beim Erkalten die Milch wieder in das Expansionsgefäss zurücktreten, worauf innerhalb des Expansionsgefässes von aussen her der Verschluss bewirkt wird. Auf diese Weise behandelte Milch soll sich in dem Gefäss beliebige Zeit unverdorben halten.

J. F. H. Gronwald und E. H. C. Oehlmann in Berlin. Transport-, Zapf- und Sterilisirungsgefäss für Milch (D. P. 55095 vom 29. November 1889, Kl. 53). In dem luftdicht geschlossenen Transportgefäss, in welchem die Milch durch Erhitzen sterilisirt wurde, befindet sich ein Luftfilter, welches mit seinem einen Ende durch den Boden des Gefässes reicht und dort mittelst einer Schraube verschlossen werden kann, während das andere Ende durch eine Rohrleitung mit dem Halse des Gefässes in Verbindung steht, so dass bei Entnahme von Milch durch einen am Boden des Gefässes befindlichen Hahn die in das Gefäss eintretende Luft vorher durch das Filter filtrirt bezw. sterilisirt wird. Um eine möglichst gleichmässige Mischung bei Entnahme von Milch zu bekommen, reicht das zum Ablasshahn führende Rohr durch das ganze Gefäss und ist auf dieser ganzen Strecke gelocht.

F. Trabert in Flensburg. Pasteurisirapparat für Bier (D. P. 55071 vom 1. April 1890, Kl. 6). Das Bier wird in einer durch heisses Wasser von aussen beheizten Rohrschlange pasteurisirt. Die letztere befindet sich in dem Doppelmantel eines cylindrischen Gefässes, welcher mit Wasser gefüllt ist, das seinerseits wieder durch eine Heizschlange erwärmt wird. Aus der Rohrschlange tritt das Bier von unten in das cylindrische, durch den Mantel geheizte Gefäss ein, durchströmt dasselbe und verlässt es am oberen Ende, um durch eine Kühlschlange zu fliessen, die in einer Kühlflüssigkeit gelagert ist, die ihrerseits durch eine mit Eiswasser gespeiste Rohrschlange kalt erhalten wird. An geeigneter Stelle sind Manometer, Ventile u. s. w. vorhanden, um die Arbeit mit der Pasteurisirvorrichtung zu regeln und zu sichern.

Fr. Rassmus in Magdeburg. Vorrichtung zum Feststellen von Nutschfilterrahmen (D. P. 54832 vom 27. März 1890, Kl. 89). Bei diesem Filter sind die Filterrahmen, welche, von der zu filtrirenden Flüssigkeit umgeben, frei auf einem das Filtrat abführenden Sammelrohre angebracht sind, mit letzterem nur durch ineinander passende konische Stutzen verbunden. Um nun diese Verbindung zu sichern, derart, dass ein Auftrieb der Rahmen, welcher bei der allmähligen Verunreinigung und Verstopfung der Filtertücher

auftritt, dieselbe nicht zu lockern vermag, sind zwei Schleppfedern angebracht, deren obere Enden über den Rand des Rohrkonus am Filterrahmen greifen.

R. Reichling in Dortmund. Verdunstungskörper (D. P. 54986 vom 9. Juli 1889, Kl. 6). Dieser Verdunstungskörper ist dadurch gekennzeichnet, dass ein Luft- oder Gasstrom ohne Unterbrechung über die zu Kühlzwecken bereits benutzte und wieder zu benutzende Flüssigkeit, welche von rotirenden, gewellten Scheiben fortwährend gehoben und zertheilt wird, hinweg bläst. Hierdurch gelangt ein Theil der die Scheiben in dünner Schicht umgebenden Flüssigkeit, die dadurch eine grosse Oberfläche erhält, zur Verdunstung, in Folge dessen Scheiben und Flüssigkeit gekühlt werden und auf diese Weise zu neuer Wärmeentnahme geeignet werden.

B. Weisser in Basel (Schweiz). Apparat zum Eindampfen und Trocknen von Extracten, Farbstofflösungen u. dergl. (D. P. 55157 vom 30. April 1890, Kl. 89.) Dieser Apparat besteht aus einer Anzahl rotirender, von innen mittelst heissen Wassers oder heisser Luft beheizter, ringförmiger Hohlkörper. Letztere sind mit Schaufeln versehen, welche die zu verdampfende Flüssigkeit mit in die Höhe nehmen und über die verschiedenen Verdampfflächen vertheilen. Das Heizmedium wird den ringförmigen Heizkörpern durch ein in die gemeinschaftliche hohle Welle einmündendes Rohr zugeführt; von der hohlen Welle wird der Dampf den einzelnen auf derselben sitzenden ringförmigen Hohlkörpern zugeführt.

Conservirung. R. Heise in Berlin. Verfahren zur Conservirung von Vegetabilien zu wissenschaftlichen Zwecken. (D. P. 54911 vom 26. Januar 1890, Kl. 12.) Die Präparate werden zuerst mit einer wässrigen Lösung von Calciumbisulfit zur Sterilisirung bezw. Entziehung des freien Sauerstoffes imprägnirt, mit sterilisirtem Wasser gewaschen und ohne Abtrocknung in flüssiges Paraffin gesetzt, bis alles anhängende Wasser zu Boden gefallen ist. Hierauf werden die Präparate aus diesem Paraffinbade entnommen und unter flüssigem Paraffin vor Staub geschützt aufbewahrt.

Nahrungsmittel. R. Trapp in Strassburg i/Els. Kühl- und Trockenanlage für Fleischtransportwagen. (D. P. 55282 vom 24. April 1890, Kl. 53.) Während der Wagen in Bewegung ist, wird von einer Radachse desselben mittels Riemenübertragung durch einen in dem Wagen befindlichen Ventilator Luft durch einen Chlorcalciumbehälter gesogen, wodurch dieselbe von ihrem Wassergehalte theilweise befreit wird. Ehe diese Luft in dem Wagen ihren Kreislauf antreten kann, wird sie noch an einem Eiskasten vorbeigeleitet, wodurch ihre Trocknung vervollständigt wird.

E. Ramann in Eberswalde. Verfahren zur Herstellung eines Futtermittels aus Reisig. (D. P. 55283 vom 1. Juni 1890, Kl. 53.) Das Reisig wird mittelst Walzen zerquetscht und mit etwas Kochsalz und ½ bis 1 pCt. zerkleinertem Malz versetzt; diese Mischung wird mit Wasser angefeuchtet, auf Haufen gebracht und der Selbsterhitzung überlassen. Unter dem Einfluss dieser Erhitzung und des Malzes soll die Stärke des Reisigs löslich gemacht und die Rohfaser sowie das Rohprotein in einen Zustand leichterer Verdaulichkeit übergeführt werden. Solches Reisig, welches grössere Mengen Gerbstoff enthält, wird durch Auslaugen mittelst Wasser für die beschriebene Behandlung vorbereitet.

C. von Döhren in Wandsbeck. Verfahren zur Darstellung von Kaffeesurrogaten. (D. P. 55366 vom 1. April 1890, Kl. 53.) Die Kaffeesurrogate, z. B. Cichorienmehl, werden nach dem üblichen Röstprocess einem bis zu 300° erhitzten Luftstrom ausgesetzt, wodurch ihnen die Eigenschaft mitgetheilt wird, keine oder nur in ganz geringem Maasse Feuchtigkeit aus der Luft aufzunehmen.

G. F. Meyer in Braunschweig. Osmoseapparat für Küchenzwecke. (D. P. 55540 vom 8. Juni 1890, Kl. 53.) Der Osmoseapparat, welcher aus einer über einen gelochten Rahmen gespannten Membran, die seitlich und am Boden die nöthige Versteifung erhält, gebildet wird, dient zum Entsalzen von gepökeltem Fleisch, Fisch, Vegetabilien. Dieselben werden in das von der Membran gebildete, oben offene Gefäss sammt der Pöckelflüssigkeit gethan, worauf der damit beladene Apparat in ein Gefäss mit Wasser eingestellt wird. Das Salz der gesalzenen Nahrungsmittel diffundirt in kurzer Zeit durch die Membran in das dieselbe umgebende Wasser.

Bäckerei. Ch. F. Hubbard in Toronto [Canada]. Backofen. (D. P. 55306 vom 30. April 1890, Kl. 2.) Der mit Wärmeschutzmasse bekleidete eiserne Backofen ist in vier einzeln zugängige Kammern getheilt. In eine derselben ist ein eiserner Kanonenofen eingesetzt, welcher mit dem Schornstein durch einen kurzen absperrbaren Kanal und einen langen, die drei Kammern umkreisenden Kanal verbunden ist.

A. Seidl in München. Verfahren und Ofen zur Herstellung von Backwaaren. (D. P. 55343 vom 10. Juli 1889, Kl. 2.) Die Feuerung und die Beschickungs- bezw. Entleerungsthür liegen entgegengesetzt an dem Ofen von kreisförmigem Grundriss. Die Feuerzüge bezw. Heizröhren, welche zum Theil über, zum Theil unter dem Backraum angeordnet sind, erwärmen die Gegend der Beschickungs- bezw. Entleerungsthür nicht. Die Backwaaren liegen auf einer lang-

sam bewegten Drehscheibe. Dadurch erhalten sie erst eine geringe Hitze, damit die Dextrinbildung in günstiger Weise vor sich gehen kann; dann kommen sie in die heisse Ofengegend, so dass die Kruste sich bräunt und die Krumenbildung vortheilhaft beendet wird und zuletzt können die fertig gebackenen Waaren in dem geschlossenen Ofen noch etwas abkühlen.

E. Viollet in Paris. Knetmaschine. (D. P. 55403 vom 3. September 1890, Kl. 2.) Die Knetflügel haben nur eine beschränkte Länge und drehen sich stets auf derselben Stelle. Der Trog wird in seiner Länge von einer Schraube verschoben, welche an den Enden glatte runde Zapfen hat, so dass die Verschiebung eine begrenzte ist. Wenn die Mutter des Troges auf die glatten Zapfen gekommen ist, wird die Umdrehungsrichtung geändert und Federn veranlassen wieder den Eingriff der Schraube in die Mutter.

Zucker. P. Beuster in Görlitz. Verfahren zur Reinigung von Rohzuckersäften. (D. P. 55171 vom 2. April 1890, Kl. 89.) Man wendet nacheinander Natriumcarbonat, Baryumhydroxyd und Calciumhydroxyd an, um die organischen Nichtzuckerstoffe zuerst an Natron und dann an Baryt zu binden und durch gegenseitige Reaction in eine derartige unlösliche Form zu bringen, dass Kalk, selbst bei Siedetemperatur, nicht mehr auf dieselben einwirken kann. Hierdurch soll besonders verhindert werden, dass sich auf den Heizkörpern der Verdampfapparate Niederschläge von organischen Kalksalzen ausscheiden.

R. Fölsche in Halle a./S. Neuerung an Centrifugen mit Schälrohren zum Zweck ihrer Benutzung als Deckcentrifugen für Zucker u. dergl. (D. P. 55037 vom 17. März 1889, Kl. 89.) Die in bekannter Weise zur Trennung von Flüssigkeiten von verschiedenem specifischen Gewicht eingerichtete und mit Schälrohren versehene Centrifugentrommel ist im Innern mit einer Siebtrommel und einer horizontalen Separations- oder Trennungsscheibe versehen, wodurch dieselbe zum Auswaschen von Zuckerfüllmasse geeignet gemacht ist.

Fr. May in Hatschein bei Olmütz, Mähren. Vorrichtung zur Herstellung von Würfelzucker. (D. P. 55253 vom 20. März 1890. Kl. 89.) Die Vorrichtung besteht aus einem fahrbaren Gestell mit muldenförmigem Boden, Lagerrahmen für vier Formensäulen und einem mittleren, senkrechten, weiten Rohre zur Einführung der Füllmasse, welche durch Oeffnungen und Aussparungen im Boden sich von unten in die Formensäule ergiesst und, die Luft ohne Zurücklassung von Blasen verdrängend, in ihnen emporsteigt. Soll neben

Würfelzucker gleichzeitig auch Zucker in Form von Blöcken oder Platten hergestellt werden, so wird zwischen je zwei mit Formblechen gefüllte Rahmen ein leerer Rahmen eingeschaltet.

L. Sindelár in Mlynów, Russisch-Polen. Filter mit keilförmigen Filtertaschen für Zuckersäfte und andere Flüssigkeiten. (D. P. 55257 vom 7. Mai 1890, Kl. 89.) Das Filter wird aus einer Reihe von neben einander angeordneten, keilförmigen Filtertaschen gebildet, von denen jede aus einem flachen, mit Abzugskanälen versehenen Kopfstücke, einem an demselben befestigten Bügel und einem die beiden letzteren straff umhüllenden Sack aus Filtertuch besteht. Der Sack wird durch zwischen Kopfstück und Bügel gespannte Drähte aus einander gehalten und erhält die Gestalt eines Keiles. Letzterer bewirkt, dass die Filterflächen länger zum Filtriren geeignet bleiben, da die gröberen Filterrückstände in Folge ihrer Schwere wieder von den geneigten Flächen abfallen.

Gährungsgewerbe. Fr. Hornung in Berlin. Apparat zur Bewegung von Hefe- und Gährbottichkühlern. (D. P. 54669 vom 21. März 1890, Kl. 6.) Bei diesem Apparat wird, wie bereits bei zahlreichen ähnlichen Constructionen, selbstthätig durch das Kühlwasser eine auf- und niedergehende Bewegung des Schlangenkühlers hervorgerufen. Der letztere hängt an dem kürzeren Arm eines hohlen, ungleicharmigen Hebels, in dessen Innere sich das Wasser aus dem Kühler und von dort in ein auf dem längeren Hebelarm befindliches Kippgefäss ergiesst. Sobald dasselbe gefüllt ist, senkt es sich mit dem Hebelarm, kippt, sobald letzterer gegen einen, seine Hubbewegung begrenzenden Arm anschlägt, um und entleert sich dabei. Durch diese Entlastung senkt sich der vorher gehobene Kühler nunmehr wieder in die Maische etc., während der lange Hebelarm mit dem Kippgefäss in die Höhe geht; das aus dem Kühlrohr austretende Wasser fliesst zunächst in eine seitlich abgetrennte Abtheilung des Kippgefässes ein, richtet dasselbe nach erfolgter Füllung dieser Abtheilung auf, worauf nach Füllung des Kippgefässes der beschriebene Vorgang sich wiederholt. Auf diese Weise wird durch das Kühlwasser selbst eine auf- und abwärts gehende Bewegung des Kühlers hervorgebracht.

Ch. R. Cl. Tichborne, Al. Ed. Darley, M. F. Purcell und S. Geoghegan in Dublin, Irland. Verfahren und Vorrichtung zur Aufsammlung und Scheidung der gasförmigen Nebenproducte der Zuckergährung. (D. P. 54703 vom 9. November 1889, Kl. 6.) Aus dem luftdicht geschlossenen Gährbottich werden mittelst einer Rohrleitung, welche eines Theils in einen Trichter, anderen Theils in einen Schirm ausläuft, die Gährungsgase zunächst

durch einen mit Regenbrause versehenen und mit Wasser gespeisten Skrubber gesaugt, in welchem die alkoholischen Beimengungen zurückgehalten werden. Das hiermit beladene Wasser wird der Destillation unterworfen. Die von Alkohol u. s. w. befreiten Gährungsgase werden alsdann mittelst Druckpumpen durch eine Reihe schlangenförmiger Kühlgefässe gedrückt, wobei eine Verdichtung der leichter condensirbaren Gase und ihre getrennte Ableitung stattfindet, während die Gährungskohlensäure, welche gereinigt aus dem letzten Kühlgefäss entweicht, einem besonderen Compressionsapparat zugeführt wird.

O. Schweissinger in Dresden. Verfahren zur Bereitung von Hopfenextract. (D. P. 54812 vom 10. April 1890, Kl. 6.) Die Hopfenhüllen werden gesondert von dem Hopfenmehl ausgezogen, und zwar die Hüllen mit Wasser und das Hopfenmehl mit Aether oder Aetheralkohol. Darauf werden die klaren Auszüge von den Lösungsmitteln durch Verdampfen nahezu befreit und die hierbei verbleibenden Rückstände mit einander vermischt.

J. Granzow in Hecklingen in Anhalt. Vorrichtung zum Bewegen und Anhalten eines Rührwerkes für Maischbottiche. (D. P. 54706 vom 18. April 1890, Kl. 6.) Bei dieser Vorrichtung öffnet ein in der gährenden Maische befindlicher Schwimmer beim Aufsteigen der Maische ein Ventil der Wasserleitung, in Folge dessen Wasser aus letzterer auf ein Wasserrad stürzt, dasselbe und damit ein in dem Maischbottich befindliches Rührwerk in Bewegung setzend. Hierdurch wird die Maischdecke durchbrochen, der Kohlensäure das Entweichen erleichtert und die Maische vor dem Ueberlaufen bewahrt.

A. Regel in Schöningen. Pasteurisirungsapparat für Bier. (D. P. 55079 vom 15. Juni 1890. Zusatz zum Patent 51770[1]) vom 20. October 1890, Kl. 6.) Der im Hauptpatent beschriebene Apparat wird etwas abgeändert.

A. Mielcke in Berlin. Ablaufvorrichtung zur Trennung des Hefenschaumes von der Maische. (D. P. 55255 vom 15. April 1890, Kl. 6.) Diese Vorrichtung besteht in einem der Höhe nach verstellbaren Auslauf nebst Schauvorrichtung, so dass mittelst desselben nur der Hefenschaum, nicht aber die darunter befindliche Maische abgelassen wird. Aus dem Auslauf gelangt der Hefenschaum in eine Reihe terrassenförmig unter einander angeordneter Siebtröge bezw. Siebtrommeln, in welchen Treber und Hefe unter Zufluss von Wasser von einander getrennt werden.

---

[1]) Diese Berichte XXIII, 3, 538.

J. Weber in Rossla a/Harz. Verfahren zur Entfettung von Kartoffeln, Malz, Getreide und dergl. (D. P. 55413 vom 7. Mai 1890, Kl. 6.) Die genannten Rohmaterialien für Brennerei- und Brauereizwecke werden behufs ihrer Entfettung unter Druck mit Benzin oder Aether behandelt. Die dabei erhaltene Fettlösung wird durch Destillation von dem Lösungsmittel befreit und die entfetteten Rohmaterialien werden zur Entfernung des von dem Fettlösungsmittel herrührenden Geruches kurze Zeit des Einwirkens directen Dampfes ausgesetzt.

Société générale de maltose in Brüssel. Verfahren der Verzuckerung und Vergährung unter Anwendung von Fluorwasserstoffsäure und anderen Fluorverbindungen. (D.P. 55920 vom 13. October 1889. Zusatz zum Patent 49141 [1]) vom 18. December 1888, Kl. 6.) Statt der durch das Hauptpatent bezeichneten Verwendung der Fluorwasserstoffsäure bei der Bereitung der Diastase kann die genannte Säure auch direct zur Maische oder Würze vor oder nach der Gährung zugesetzt oder es kann die Flusssäure auch zur Verzuckerung stärkemehlhaltiger Rohstoffe ohne Benutzung von Diastase verwendet werden. Auch zur Conservirung der Rückstände der Spiritusfabrikation soll die Flusssäure dienen. Hierbei, sowie auch für die übrigen im Hauptpatent genannten Zwecke kann die Flusssäure auch durch ihre Salze sowie durch Fluorborgas, Fluorborsäure, Kieselfluorwasserstoffsäure und durch die Salze dieser Säuren ersetzt werden.

Société générale de maltose in Brüssel. Verfahren der Herstellung von Presshefe. (D. P. 55921 vom 8. März 1890. II. Zusatz zum Patent 49141 vom 18. December 1888; siehe vorstehend.) Die für die Erzeugung von Presshefe benutzte Maische bezw. Würze erhält einen Zusatz von Fluorwasserstoffsäure oder von Fluornatrium, Fluorkalium oder Fluorammonium; auch das zur Bereitung einer für die Presshefefabrikation dienenden Maische bezw. Würze verwendete Malzgetreide wird mit den genannten Verbindungen behandelt, indem man dieselben dem Weichwasser zusetzt.

Société générale de maltose in Brüssel. Verfahren zur Vergährung von Rübensäften und Melassen. (D. P. 56019 vom 13. October 1889, Kl. 6.) Bei Ansäuerung und Vergährung des Saftes von Rüben, Zuckerrohr u. dergl. wird dem Safte Flusssäure oder eines ihrer Salze oder eine andere Fluorverbindung zugesetzt.

---

[1]) Diese Berichte XXIII, 3, 50.

J. Schäffer in Breslau. Bierkühler. (D. P. 55550 vom 3. Juni 1890, Kl. 6.) Der Kühler besteht aus zwei in einander gesetzten Kästen mit gewellten Wänden. In den inneren Kasten tritt das Kühlwasser oben ein und unten aus, in den äusseren Kasten unten ein und oben aus; das zu kühlende Bier bezw. Bierwürze fliesst über die Aussenwände des äusseren Kastens herab.

H. Kropff in Düsseldorf. Verfahren zur Verhinderung des Ueberkochens von Bierwürze und Maische. (D. P. 55933 vom 1. August 1890, Kl. 6.) Zur Verhinderung der Schaumbildung und des Ueberlaufens von Maische und Würze beim Kochen derselben in der Pfanne wird Luft auf die Oberfläche der genannten Flüssigkeit geblasen.

J. Nesvadba in Prag. Behandlung von Klärspänen mit Harz. (D. P. 55937 vom 23. August 1890, Kl. 6.) Die Späne werden in einer dünnflüssigen Baumharzlösung gekocht; darauf werden dieselben auf Drahtsiebe gelegt und durch Darüberblasen von trockenem Dampf von dem überschüssigen Harz befreit und getrocknet.

R. Ilges in Köln-Bayenthal. Verfahren zur gesonderten Gewinnung von Feinsprit und Fuselöl unmittelbar aus Maische, und zugehöriger Temperaturregler. (D. P. 55666 vom 3. Juni 1890, Kl. 6.) Damit der aus der Patentschrift 48343 bekannte Fuselölabscheider aus dem in denselben eintretenden, vom Rectificator kommenden Lutter das Fuselöl thatsächlich auszuscheiden vermag, muss der letztere mindestens 20 Volumprocente und darf nicht erheblich mehr als 30 Volumprocente Alkohol enthalten. Für die gleichmässige Darstellung eines Destillates von hoher Feinheit ist jedoch auch eine nahezu vollkommene Gleichmässigkeit im Betriebe des Brennapparates erforderlich, weshalb der Alkoholgehalt des Lutters nicht etwa zwischen 20 und 30 Volumprocent hin- und herschwanken darf, sondern auf einer bestimmten Stelle innerhalb dieser Grenzen festgehalten werden muss. Als Mittel zur Erreichung dieses Zweckes dient die mit der Alkoholstärke wechselnde Temperatur des Lutters. Es wird demnach das Verfahren ausgeübt durch Festhaltung einer innerhalb der Grenzen von etwa 88 bis $85^1/_2{}^0$ C. (entsprechend 20 bis 30 Volumprocent Alkoholgehalt) liegenden Siedetemperatur des vom Rectificator zum Fuselölabscheider übertretenden Lutters. Hierzu dient ein zwischen die beiden genannten Apparate eingeschalteter Temperaturregler, welcher dem Dephegmator je nachdem mehr oder weniger Kühlwasser zukommen lässt und dadurch den Lutter je nachdem alkoholreicher oder -ärmer macht.

Berlin, den 18. April 1891.

Fettindustrie. P. Wild in Charlottenburg. Apparat zum Schmelzen von Margarintalg mittelst heisser Luft. (D. P. 55050 vom 8. October 1889, Kl. 23.) In einem mittelst Dampfmantels oder Dampfheizrohren geheizten kastenartigen Raume liegen zwei Reihen von flachen Talg-Schmelzgefässen in Etagen geneigt so über einander, dass jedes Schmelzgefäss das unter ihm befindliche an der geneigten Seite etwas überragt, derart, dass das schmelzende Fett frei in die im Boden liegende Sammelrinne abtropfen kann. Hierbei wird jede Ueberhitzung des Fettes vermieden.

St. A. A. Dombrain in Leeds und O. Trumper in Stratfort (England). Apparat zum Extrahiren von Fetten und anderen Stoffen durch flüchtige Lösungsmittel (D. P. 55052 vom 5. Januar 1890, Kl. 23.) Der Apparat dient besonders dazu, Oele aus Samen oder aus Fischresten mittelst Schwefelkohlenstoffes auszuziehen; derselbe besteht aus einer Reihe geneigter Cylinder, welche abwechselnd oben und unten verbunden und mit rotirenden Transportschnecken versehen sind, deren Achsen dampfdicht durch Stopfbüchsen eingeführt werden. Die ölhaltige körnige Masse wird durch ein intermittirend arbeitendes Ventil, welches Dämpfe nicht entweichen lässt, in den ersten geneigten Cylinder eingeführt; sie wird dann von der Transportschnecke desselben emporgeführt, tritt daselbst durch eine Verbindungsöffnung in den zweiten Cylinder, sinkt in ihm herab, steigt im dritten Cylinder wieder empor und bewegt sich so in einer Zickzacklinie durch den ganzen Apparat bis zum obersten Theil des letzten Cylinders, wo sie in ein Sammelgefäss austritt. Das Lösungsmittel (Schwefelkohlenstoff) bewegt sich dem ölhaltigen Material entgegen und tritt am tiefsten Punkte des ersten Cylinders durch ein Filter aus. Die Extractionsrückstände werden durch Erhitzen in einem Cylinder mit Dampfmantel und Rührschnecke von Schwefelkohlenstoff befreit, welcher in einem Condensator zwecks wiederholter Benutzung verdichtet wird. Der ganze Apparat wird zweckmässig in ein mit Wasser gefülltes Gefäss eingebaut, um den Austritt der schädlichen und feuergefährlichen Schwefelkohlenstoffdämpfe aus undichten Stellen des Apparates zu verhindern.

W. W. Wenski in Berlin. Verfahren zur Entfettung oder Entölung fett- bezw. ölhaltiger Stoffe. (D. P. 55055 vom 7. Mai 1890, Kl. 23.) Knochen werden zur Gewinnung des Fettes, welches sich durch die ganze Masse derselben vertheilt vorfindet, gebrochen der Centrifugirung unterworfen und zwar unter directer oder indirecter Erwärmung durch warme Luft, Dampf oder Wasser, um

das Fett dünnflüssig zu machen, so dass es der Centrifugalkraft zu folgen vermag. Besonders das Knochenöl in den Bein- und Hufknochen der Pferde, Rinder und Schafe ist bei gewöhnlicher Temperatur so dickflüssig, dass es ohne Erwärmung nicht abzusondern sein würde. Die Absicht des Erfinders richtet sich auch auf die Entfettung beliebiger anderer fett- oder ölhaltiger Stoffe des Thier- und Pflanzenreiches, z. B. Wolle, Fleisch, Raps, Leinsaat, Nüsse und Oelfrüchte.

Norddeutsche Wollkämmerei und Kammgarnspinnerei in Bremen. Verfahren zur Darstellung von geruchlosem Wollfett. (D. P. 55056 vom 15. Juni 1890, Kl. 23.) Nach diesem Verfahren werden die Waschwässer aus den Wollwäschereien und Kämmereien zur Fällung des Wollfettes mit schwefliger Säure, statt mit Schwefel- oder Salzsäure versetzt. Die schweflige Säure verhindert die sonst sehr leicht eintretende Fäulniss der Waschwässer und führt den aus der Zersetzung von Schwefelalkalien im Wollschweiss stammenden Schwefelwasserstoff in unterschwefligsaure Salze und Schwefel über, während derselbe sonst ins Wollfett übergeht und ihm einen nicht leicht zu beseitigenden, unangenehmen Geruch verleiht.

A. Kossel und K. Obermüller in Berlin. Verfahren zur Verseifung von Fettsäureestern durch Natriumalkoholat oder durch metallisches Natrium in Gegenwart von Alkohol (D. P. 55057 vom 3. Juli 1890, Kl. 23.) Die Verseifung findet bei gewöhnlicher Temperatur schnell und vollständig statt, wenn man eine Lösung von Fett, Wollfett, Walrath, chinesischem Wachs, oder anderen Fettsäureestern in Benzol, Petroleumäther oder Aether mit Natriumalkoholat versetzt, oder zu einer Lösung der genannten Ester in den genannten Lösungsmitteln Alkohol hinzufügt und dann metallisches Natrium einträgt. Es scheidet sich hierbei im Verlauf weniger Minuten ein leicht filtrirbarer Niederschlag ab, welcher die Seifen enthält; beim Arbeiten mit metallischem Natrium überzieht er das letztere und muss von Zeit zu Zeit durch Schütteln entfernt werden. Das Verfahren eignet sich besonders zur Verseifung von Wollfett, welches man sonst nur durch 20stündiges Erhitzen mit überschüssiger alkoholischer Kalilauge vollständig verseifen kann. 1 kg Wollfett erfordert nur 50—60 g Natrium, kaum mehr als die theoretisch berechnete Menge.

W. Brinck in Linden vor Hannover. Neuerung in der Herstellung von Mineralschmierölen durch darin aufgelösten Kautschuk. (D. P. 55109 vom 25. October 1889, Kl. 23.) In paraffinhaltigem Mineralöl von hohem Siedepunkt wird bei gewöhnlicher Temperatur Kautschuk aufgelöst, indem man dasselbe in Form kleiner Stücke mit dem Oel in Berührung lässt. Dies wird darauf

von dem in einen klebrigen Brei umgewandelten Kautschuk abfiltrirt. Das Oel enthält dann 0.6 bis 1 pCt. Kautschuk und ist ausserordentlich zähflüssig.

Norddeutsche Wollkämmerei und Kammgarnspinnerei in Bremen. Verfahren zur Darstellung von höheren Fettsäuren, sowie von Cholesterinwachs aus Wollfett oder wollfetthaltigen Stoffen. (D. P. 55110 vom 3. December 1889, Kl. 23.) Man verseift neutrales Wollfett mittelst alkoholischer Alkalien, löst das erhaltene Gemisch von Seifen verschiedener höherer und niederer Fettsäuren und Cholesterinwachs in der eben hinreichenden Menge heissen Alkohols, verrührt die Lösung innig mit der sechs- bis achtfachen Menge Benzin und lässt die Emulsion sich absetzen. Es enthält dann die sich bildende untere Alkoholschicht die Seifen der niederen Fettsäuren und die obere Benzinschicht die Seifen der höheren Fettsäuren und das Cholesterinwachs. Erstere scheiden sich zum grössten Theil schon beim Erkalten der abgezogenen Benzinschicht ab, den Rest entfernt man durch Lösen des Rückstandes vom Abdestilliren des Benzins in heissem Alkohol und Abkühlen, wobei sich die Seifen der höheren Fettsäuren niederschlagen. Aus der Lösung des Cholesterinwachses wird der Alkohol abdestillirt. Die aus den Seifen durch Mineralsäuren abgeschiedenen höheren Fettsäuren schmelzen bei 75—79° und sind sehr spröde; das Cholesterinwachs ist ein gelblicher, wachsartiger Stoff, ein Gemisch von Cholesterin, Isocholesterin und höheren Fettalkoholen; sowohl diese Fettsäuren, wie dieses Wachs geben nach Angabe der Patentschrift für sich oder in Mischung mit Talg, Paraffin, Walrath oder Wachs ein vorzügliches Kerzenmaterial. Statt Benzin kann auch Schwefelkohlenstoff, Aceton, Benzol oder Chloroform benutzt werden.

Apparate. Société Jh. Jay & Jalliffier in Lyon (Frankreich). Selbstthätiger Gasentwickelungsapparat. (D. P. 55029 vom 22. März 1890, Kl. 12.) Der Apparat besteht aus einem mit Deckel verschlossenen und mit Gasableitungsrohr versehenen Entwickler, in welchem das zur Aufnahme des Bicarbonats bestimmte, mit gelochtem Boden versehene Gefäss oben fest angeordnet ist, während das Säuregefäss vermittelst einer durch Gegengewicht bethätigten Hubvorrichtung entsprechend dem im Apparate herrschenden Drucke gehoben oder gesenkt wird. Beim Heben des Säuregefässes schiebt sich dasselbe über den darüber hängenden Bicarbonat-Behälter hinweg, die Säure tritt durch den durchlochten Boden zum Bicarbonat und die Kohlensäure-Entwicklung beginnt. Beim Senken des Bicarbonat-Behälters verlässt die Säure denselben durch den gelochten Boden und die Gasentwicklung hört auf.

Metalle. L. Grabau in Hannover. Darstellung von metallischem Natrium durch Elektrolyse von Kochsalz auf feuerflüssigem Wege. (D. P. 56230 vom 20. September 1890, Kl. 12.) Bei der Elektrolyse feuerflüssigen Kochsalzes scheidet sich aus dem bei heller Rothgluth schmelzenden Kochsalz kein oder nur äusserst wenig metallisches Natrium aus; dieses verbindet sich vielmehr beim Entstehen sofort mit dem überschüssigen Kochsalz zu dem durch H. Rose und Bunsen bekannt gewordenen Natriumsubchlorid, welches sich in der Schmelze vertheilt und sich theils an der Oberfläche der Schmelze oxydirt, theils durch das am positiven Pol frei werdende Chlor wieder in Chlornatrium zurückverwandelt. Um diesem Verhalten des Natriummetalles wirksam zu begegnen, wird nach vorliegender Erfindung eine Herabsetzung der Schmelztemperatur des Kochsalzbades, und zwar dadurch bewirkt, dass man zum Kochsalz einerseits Chlorkalium, andererseits Chlorcalcium oder Chlorstrontium oder Chlorbarium oder ein Gemenge derselben zusetzt. Die Alkalichloride verwendet man mit gutem Erfolg im Verhältniss gleicher Moleküle; vom Erdalkalichlorid nimmt man zweckmässig 1 Molekül auf 3 Moleküle der gemischten Alkalichloride. Ein solches Dreisalzgemisch schmilzt äusserst leicht, nämlich noch unter Dunkelrothgluth. Während nun aus reinem, schmelzflüssigem Kochsalz fast kein Natrium durch Elektrolyse infolge der durch die hohe Schmelztemperatur veranlassten secundären Subchloridbildung erhalten wird, ergiebt die Elektrolyse des Dreisalzgemisches — vorausgesetzt, dass die Temperatur nicht über das zur Schmelzung nothwendige Maass erhöht wird — gegen 95 pCt. der dem Faraday'schen Gesetz entsprechenden Metallmenge, während sonst nur 50 pCt. erhalten werden. Trotz der verhältnissmässig geringen Kochsalzmenge im Dreisalzgemisch ist das ausgeschiedene Metall fast reines Natrium; es enthält keine Spur Erdalkalimetall und nur gegen 3 pCt. Kalium, welcher Gehalt den wichtigsten, namentlich technischen Gebrauchszwecken nicht zuwiderläuft. Gewünschtenfalls kann derselbe durch oxydirendes Umschmelzen entfernt werden.

Sauerstoff. E. Peitz in Berlin. Verfahren zur Gewinnung von Sauerstoff aus der atmosphärischen Luft. (D. P. 55604 vom 9. April 1890, Kl. 12.) Durch Ueberleiten von Luft über ein in heller Rothglühhitze befindliches Gemisch von Bleioxyd und Kalk wird zunächst nach dem Vorgange von Kastner (D. P. 52459 [1]) Sauerstoff gebunden und aus dem gebildeten Calciumorthoplumbat durch Ueberleiten eines Stromes gasförmiger Kohlensäure bei dunkler Rothglühhitze wieder ausgetrieben und aufgefangen. Zur Regenerirung

[1]) Diese Berichte XXIII, 3, 517.

des ursprünglichen Gemisches von Bleioxyd und Kalk wird über das jetzt aus Bleioxyd und Calciumcarbonat bestehende Reactionsgemisch ein Gemisch von Wasserdampf und Luft bei heller Rothglühhitze geleitet, wodurch die Kohlensäure, welche von Neuem Verwendung findet, ausgetrieben und gleichzeitig wieder Sauerstoff aus der Luft unter Bildung des Calciumorthoplumbats aufgenommen wird. In dieser Weise kann der Process beliebig oft wiederholt werden.

Wasser. (Reinigung.) P. Beuster in Görlitz. Verfahren zur Reinigung von Wässern mittelst Magnesia und Schwefeleisen. (D. P. 55149 vom 6. Juli 1889, Kl. 12.) In den zu reinigenden Wässern wird durch Zusatz von Eisenchlorür, Schwefelnatrium und Magnesia ein äusserst fein vertheilter Niederschlag von hydratischem Schwefeleisen und Eisenhydroxydul erzeugt. Beide entziehen dem Wasser Sauerstoff behufs Oxydation; hierdurch soll aus der Luft Sauerstoff durch die Wasserschichten gesaugt werden, infolge dessen die darin gelösten organischen Stoffe oxydirt werden.

C. Schübler in Barmen. Verfahren zur Entfernung des Kesselsteins mittelst flüssiger Kohlensäure. (D. P. 55241 vom 8. Mai 1890, Kl. 12.) Der zu reinigende Dampfkessel wird vor dem Ablassen des Betriebswassers mit einer flüssige Kohlensäure enthaltenden Flasche verbunden; es verwandelt sich die flüssige Kohlensäure in gasförmige Kohlensäure, welche langsam in den Kessel, und zwar in das Wasser desselben ausströmt, dasselbe mit Kohlensäure sättigt und auf den Kesselstein lösend einwirkt.

A. Egen in Schwerte (Westfalen) und E. Bassenge in Berlin. Verfahren zur Herstellung von Filterplatten. (D. P. 55256 vom 7. Mai 1890, Kl. 12.) In eine aus gepulvertem Koks oder Retortenkohle und Theer und Steinpech hergestellte formfähige Masse wird ein gitterförmiges Gewebe eingeformt, welches in der Mitte der herzustellenden Platte angeordnet ist, worauf die so geformte Platte, in Kohlenstaub und Sand eingebettet, längere Zeit in einer Muffel erhitzt wird. Hierbei verbrennt das Gewebe und die feste Filterplatte enthält ein Netz zusammenhängender Kanäle. Die Filtration mittelst dieser Platen erfolgt im Allgemeinen von aussen nach innen, wobei das innere Kanalnetz eine Ableitungsvorrichtung nach aussen erhält. Um durch Sprünge schadhaft gewordene Platten zu erkennen, dient ein Apparat, mittelst dessen man das innere Kanalnetz unter hydraulischen Druck stellen kann.

C. Liesenberg und F. Staudinger in Halle a/S. Verfahren zur Reinigung von Flüssigkeiten. (D. P. 55281 vom 24. April 1890, Kl. 12.) Die zu reinigenden Wässer werden mit einer Phos-

phorsäurelösung versetzt, welche durch Auflösen von Phosphaten in schwefliger Säure erhalten wurde. Durch den natürlichen Gehalt der zu reinigenden Wässer an alkalischen Erden, Erden und Metalloxyden, deren Menge behufs stärkerer Wirkung noch künstlich vermehrt werden kann, werden voluminöse, leicht filtrirbare Niederschläge von dreibasischem Phosphat und Monosulfit, welche Farbstoffe und andere organische Stoffe gleichzeitig niederreissen, erzeugt.

Metallsalze. Silesia, Verein chemischer Fabriken, Ida und Marienhütte bei Saarau (Schlesien). Verfahren zur Nutzbarmachung des beim Aufschliessen fluorhaltiger Phosphate auftretenden Fluorsiliciums zur Darstellung künstlichen Kryoliths. (D. P. 55153 vom 25. December 1889; Zusatz zum Patent 53045[1]) vom 19. September 1889, Kl. 12.) Zur Darstellung eines künstlichen, kieselsäurefreien Kryoliths an Stelle eines Gemisches von Kryolith und Kieselsäure, wie solches nach Patent 53045 aus dem beim Aufschliessen fluorhaltiger Phosphate auftretenden Fluorsilicium erhalten wird, wendet man nach diesem Zusatzpatente die zur Zersetzung der Kieselfluorwasserstoffsäure erforderliche Thonerde und die Alkalien in der Form einer verdünnten, gleichzeitig Alkalicarbonat enthaltenden Alkalialuminatlösung an. In Folge dessen bleibt alle aus der Zersetzung der Kieselflusssäure entstehende Kieselsäure in der kohlensäurehaltigen Flüssigkeit gelöst und die Kryolithverbindung fällt frei von Kieselsäure nieder.

Phosphate. All. Memminger in Charleston (V. St. A.). Verfahren zur Darstellung von schnell trocknendem Superphosphat. (D. P. 55926 vom 27. Juni 1890, Kl. 16.) Die natürlichen Phosphate werden mit ca. 5 pCt. Flusspath zusammengemahlen, durch ein mässig feines Sieb gegeben und mit ca. 45 pCt. Schwefelsäure von 50° B. aufgeschlossen. Ein in dieser Weise erhaltenes Superphosphat soll beim blossen Liegen an der Luft schon nach 48 Stunden getrocknet sein.

Halogene. Firma Solvay & Co. in Brüssel. Apparat zum Destilliren von Chlorwasserstoffsäure (D. P. 54730 vom 6. October 1889, Kl. 12.) In der chemischen Industrie wird es öfter nöthig, die Chlorwasserstoffsäure als trockenes Gas aus ihrer vom Handel gelieferten Lösung darzustellen. Man weiss seit Langem, dass sich hierzu die reine einfache Destillation nicht eignet, sondern dass man vielmehr dabei noch ein wasserentziehendes Mittel mit zur Einwirkung bringen muss. Man hat als solches seit Langem Schwefelsäure benutzt, zuerst in den Laboratorien, dann auch in der Industrie.

---

[1]) Diese Berichte XXIV, 3, 102.

Erfinder selber haben zu dem Zwecke Chlorcalcium vorgeschlagen. Die Handhabung der bisherigen Destillationsapparate ist gewöhnlich eine ziemlich unangenehme. Diese Uebelstände sollen durch den neuen Apparat, der sowohl mit Schwefelsäure wie mit Chlorcalciumlauge Verwendung finden kann, vermieden werden: Ein horizontal liegender, länglich rechteckiger Trog ist in zwei Längsabtheilungen durch eine mittlere Scheidewand getheilt, die indes nicht ganz bis an die hintere Stirnwand herantritt, sodass eine freie Verbindung zwischen den beiden Abtheilungen bestehen bleibt. Dieser Trog bildet den Verdampfer und wird in beliebiger Weise geheizt. Jede seiner beiden Abtheilungen ist durch ein Rohr in Verbindung mit einem zweiten, indes kleineren Troge, der als Destillations- bezw. Entwickelungsgefäss dient. Dasselbe ist geschlossen und wird nicht geheizt. Man füllt den ganzen Apparat mit Schwefelsäure von etwa 60° B. oder mit geeignet concentrirter Chlorcalciumlösung, wärmt auf die gehörige Temperatur vor und lässt alsdann in den Entwickler die Salzsäure in ununterbrochenem Strahle eintreten. Sofort entbindet sich die Chlorwasserstoffsäure als Gas, das abgeleitet wird, während das Wasser sich mit der Schwefelsäure oder dem Chlorcalcium verbindet. Ein in der einen Abtheilung des Verdampfers angeordnetes Schaufelrad einfacher Construction hält die Flüssigkeit in langsamer, ununterbrochener Circulation. Die im Entwickler schwache Verdünnung erfahrende Schwefelsäure bezw. Chlorcalciumlauge tritt aus diesem in den Verdampfer, durchfliesst diesen langsam in der Pfeilrichtung, wobei sie sich wieder concentrirt, und kehrt mit dem anfänglichen Concentrationsgrad wieder in den Entwickler zurück. Damit in letzterem die Mischung sich nicht zu rasch herstelle und die Schwefelsäure bezw. Chlorcalciumlauge bei ihrem Austritt nicht noch Salzsäure in Lösung mitführe, sind im Destillirgefäss Scheidewände so angeordnet, dass die Flüssigkeit im Zickzack sich bewegen muss, und findet ferner die Zuführung der Salzsäure nahe an der Stelle statt, wo das Entwässerungsmittel in den Entwickler zurückkehrt.

G. Wischin in St. Petersburg. Verfahren zur Verdampfung von Laugen, welche Mangannitrat enthalten und zur Zersetzung des letzteren (D. P. 54822 vom 28. Januar 1890, Kl. 75.) Mit gepulvertem Braunstein oder Mangansuperoxyd zum Theil gefüllte, gusseiserne, geschlossene Gefässe werden auf ca. 200° C. erhitzt und sodann die Mangannitratlösung, wie solche z. B. bei der Darstellung von Chlor durch Einwirkung von Braunstein und Salpetersäure auf Salzsäure oder Manganchlorür erhalten wird, in feinen Strahlen durch zahlreiche im Deckel des Gefässes befindliche Oeffnungen in dieselben einfliessen gelassen, während ein Rührwerk das erhitzte Mangansuperoxyd fortwährend umschaufelt. Durch die innige

Berührung mit letzterem verdampft die Manganitratlösung schnell, ohne in Berührung mit den heissen Gefässwandungen zu kommen, worauf eine Zersetzung des Manganitrats in Mangansuperoxyd und Salpetersäure eintritt, welche letztere durch geeignete Abzugsrohre mit den Wasserdämpfen zusammen nach Condensationsvorrichtungen bekannter Art geführt wird.

Salzbergwerk Neu-Stassfurt in Loederburg bei Stassfurt. Apparate zur Darstellung von Magnesia aus Chlormagnesium (D. P. 54830 vom 22. März 1890, III. Zusatz zum Patente 36673 vom 25. September 1885, Kl. 75.) Die durch Patent 36673[1]) bezw. dessen Zusätze 47043[2]) und 48552[3]) geschützten Flammöfen bezw. Muffelöfen werden dadurch verbessert, dass die Arbeitssohle treppenartig angelegt wird und dass an dem der Feuerung gegenüberliegenden Ende der Flammenöfen behufs Anhäufung einer grösseren Masse des zu zersetzenden Materials eine schachtartige Erweiterung des Ofengewölbes vorgesehen ist.

Salzbergwerk Neu-Stassfurt in Loederburg bei Stassfurt. Verfahren zur Kühlung heisser, gasförmiger Salzsäure. (D. P. 55461 vom 6. März 1890, Kl. 12.) Die Kühlung der Salzsäuregase wird dadurch bewirkt, dass man dieselben in einem Thurme oder in einem horizontal oder geneigt liegenden Kanal mit krystallwasserhaltigem Chlorcalcium, Chlormagnesium oder Chlorstrontium in Berührung bringt, welch letztere die Wärme absorbiren, flüssig werden und alsdann mit dem gleichen oder niedrigeren Wassergehalte, wie im ungeschmolzenen Zustande, aus dem Kühlapparate ausfliessen.

Soda, Potasche und Alkalien. H. Bauer in Stuttgart. Verfahren zur Darstellung von Soda, Aluminiumhydroxyd und Fluorcalcium aus natürlichem oder künstlichem Natriumaluminiumfluorid auf nassem Wege. (D. P. 54824 vom 8. Februar 1890, Kl. 75.) 1 Theil Natriumaluminiumfluorid und 1 Theil Calciumcarbonat werden mit 30 bis 40 Theilen Wasser unter Zugabe von Soda (es genügt 1 pCt., jedoch ist die Zeitdauer der Reaction davon abhängig), welche zur Einleitung der Reaction erforderlich ist, so lange gekocht, bis das Natriumaluminiumfluorid zersetzt ist. Die Lösung wird von dem ausgeschiedenen Fluorcalcium und Aluminiumhydroxyd getrennt und durch Eindampfen so weit concentrirt, dass das Natriumcarbonat auskrystallisirt. Der Rückstand wird nach bekannten Me-

---

[1]) Diese Berichte XIX, 3, 860.
[2]) Diese Berichte XXII, 3, 362.
[3]) Diese Berichte XXII, 3, 827

thoden auf Aluminiumsalze überhaupt oder nach dem Verfahren von L. Grabau, Patent 48535[1]) Kl. 40, auf Fluoraluminium bezw. Aluminium verarbeitet.

Th. Wilton in Beckton (England). Verfahren zur Herstellung von Ammoniumsulfat. (D.P. 54827 vom 28. Februar 1890, Kl. 75.) Um das Auskrücken des durch Sättigung von Schwefelsäure mittelst Ammoniakgases erzeugten Ammoniumsulfates auf die Abtropfbühne, was bisher von Hand geschah, zu erübrigen, wird das gebildete Ammoniumsulfat mittelst eines mit Dampf betriebenen Ejectors beständig von dem tiefsten Punkte des Sättigungsbehälters aufgesaugt und mittelst Rohrleitung auf die Abtropfbühne geschafft. Sind mehrere Sättigungsbehälter vorhanden, so werden dieselben oben und unten durch Rohre untereinander und mit einem gemeinschaftlichen Absatzbehälter verbunden. Ein in letzterem Gefäss angeordneter Ejector saugt die Lauge oben ab und schafft sie in die Sättigungsbehälter zurück; hierdurch wird gleichzeitig ein starkes Zuströmen der Lauge nach dem Absatzbehälter aus dem untern Theil der Sättigungsbehälter und dadurch ein beständiges Zuführen des abgeschiedenen Ammoniumsulfats nach dem Absatzbehälter bewirkt. Aus diesem schafft ein zweiter Ejector das Ammoniumsulfat auf die Abtropfbühne, wie oben beschrieben.

C. Roth in Hennickendorf (Post Tasdorf, Rüdersdorf). Neuerung bei dem Verfahren zur Herstellung von Ammoniumnitrat und Alkalisulfat durch Umsetzung von Ammoniumsulfat und Alkalinitraten. (D.P. 55155 vom 15. Februar 1890. Zusatz zum Patente 53364 vom 10. December 1889, Kl. 75.) Das im Patent 53364[2]) beschriebene Verfahren stützt sich ganz generell auf die Wahrnehmung, dass schwefelsaure Alkalien im geschmolzenen Ammoniumnitrat selbst nahezu unlöslich sind. Für die Abscheidung der Alkalisulfate ist die Entfernung des Wassers aus dem Reactionsproducte unbedingt erforderlich. Nach diesem Zusatzpatente soll die Verflüchtigung der durch Erhitzen unter gewöhnlichem Druck bis zu einer Temperatur von 110° C. noch nicht verjagten letzten Wassermengen unter vermindertem Druck geschehen, um die bei höher steigender Temperatur unvermeidlichen Verluste an Ammoniumnitrat zu vermeiden.

W. Spilker und C. Löwe in Berlin. Verfahren zur Herstellung von Soda, Potasche. (D. P. 55172 vom 25. Mai 1888, Kl. 75.) Eine Reihe von elektrolytischen Bädern wird treppenartig aufgestellt und zwar so, dass die Kathoden- mit den Kathoden-, die

[1]) Diese Berichte XXII. 3, 781.
[2]) Diese Berichte XXIII, 3, 714.

Anoden- mit den Anodenräumen communiciren. Die Kathodenräume sind mit Carbonat-, die Anodenräume mit entsprechender Chloridlösung gefüllt. Wird nun in den Kathodenraum des obersten Bades continuirlich ein Strom von Kohlensäure eingeleitet und lässt man gleichzeitig in den Anodenraum des obersten Bades continuirlich frische Chloridlösung zufliessen, so fliesst aus dem untersten Kathodenbade continuirlich fertige Carbonatlösung ab, die durch Krystallisiren auf krystallisirte Soda verarbeitet werden kann, während gleichzeitig aus dem verschlossenen Anodenraum des untersten Bades ein continuirlicher Chlorgasstrom erhalten wird.

R. Espenschied in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von Kalilauge aus Kaliumsulfat. (D. P. 55177 vom 16. Januar 1890, Kl. 75.) In einem mit Rührwerk versehenen Gefäss wird eine bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte Lösung von Kaliumsulfat mit einer der Hälfte des gelösten Salzes äquivalenten Menge zu steifem Brei gelöschten Kalkes ohne Erwärmen verrührt und die Flüssigkeit durch Zugeben von grobgepulvertem Kaliumsulfat stets mit diesem Salz gesättigt erhalten. Bei ungehindertem Zutritt der Luft ist der Kohlensäuregehalt derselben durch Vermehrung des Kalkzusatzes unschädlich zu machen. Man kann auch anfänglich eine bei höherer Temperatur, z. B. 50° C., mit Kaliumsulfat gesättigte Lösung anwenden und diese sich während des Verrührens mit Kalk bis auf gewöhnliche Temperatur abkühlen lassen. Nimmt die alkalische Beschaffenheit der Flüssigkeit nicht mehr zu, so wird die Lauge von dem entstandenen Gyps durch Filtriren und Abnutschen (oder auch durch Auspressen des Gypses) getrennt. Die vom Gyps getrennte kaustische Lauge wird unter möglichster Abhaltung von Kohlensäure eingedampft, das auskrystallisirende Kaliumsulfat ausgeschöpft und schliesslich ein von Sulfat freies Kali gewonnen. Die Waschwässer des Gypses dienen zum Auflösen neuer Mengen Kaliumsulfat.

Salzbergwerk Neu-Stassfurt in Löderburg bei Stassfurt. Verfahren zur Reinigung des nach dem im Patent 15218 beschriebenen Verfahren zur Darstellung von Kaliumcarbonat gewonnenen Kaliummagnesiumcarbonats. (D. P. 55182 vom 22. März 1890, Kl. 75.) Das nach dem Patent 15218[1]) dargestellte Kaliummagnesiumcarbonat enthält etwa 3 pCt. Chlor in Form von Chlorkalium und Chlormagnesium. Zur Entfernung derselben wird nach vorliegender Erfindung das Doppelsalz mit einer Lösung von Magnesiumcarbonat in kohlensäurehaltigem Wasser gewaschen, durch welche eine nennenswerthe Zerlegung des Doppelsalzes nicht bewirkt wird. Die auf diese Weise oder durch Waschen des Doppelsalzes

[1]) Diese Berichte XIV, 2, 2075.

mit Wasser erhaltene Lauge wird vortheilhaft mit Chlorkalium gesättigt, mit Magnesia, Magnesiahydrat oder Magnesiumcarbonat angerührt, um aus dieser Mischung durch Behandlung mit Kohlensäure nach dem Verfahren des Engel'schen Patentes 15218 das Doppelsalz von Kaliummagnesiumcarbonat zu gewinnen.

Berlin, 25. April 1891.

Borax. Borax Company, Limited, in London. Verfahren zur Entfernung des Gypses aus dem zur Boraxfabrikation dienenden Calciumborat. (D. P. 55112 vom 23. Februar 1890, Kl. 12.) Bei der Verarbeitung des natürlichen Calciumborats auf Borax mittelst Sodalösung in der Wärme bildet der dem Calciumborat beigemischte Gyps Natriumsulfat, welches die Laugen verunreinigt und dieselben bald unbrauchbar macht. Zur Entfernung dieses Gypses werden die betreffenden Borate mit einer dem Gypsgehalt derselben entsprechenden starken Sodalösung in der Kälte behandelt. Das gebildete Natriumsulfat wird entfernt, und nun erst das gereinigte Calciumborat mit der zur Umsetzung desselben erforderlichen Menge Sodalösung in der Wärme behandelt.

Thonerde und Alaun. E. Augé in Montpellier. Verfahren zur Herstellung von eisenfreiem Aluminiumsulfat. (D. P. 55173 vom 7. Februar 1889, Kl. 75.) Um das durch Zusatz von Thonerde, z. B. Bauxit, aus Aluminiumsulfatlösung ausgeschiedene Eisenoxyd, welches in der Flüssigkeit sehr fein vertheilt ist und sich in nur schwer filtrirbarer, schleimiger Form abscheidet, schneller zur Abscheidung zu bringen, erhält die Aluminiumsulfatlösung nach dem Fällen des Eisens noch einen Zusatz eines Kalisalzes, in der Regel Alaun oder Alaunabfall. Erfinder vermuthet, dass hierdurch die Bildung eines künstlichen Alunits verursacht wird, und in dieser Form das Eisen zur Abscheidung gelangt.

E. Augé in Montpellier (Frankreich). Verfahren zur Darstellung von Natronalaun. (D. P. 55419 vom 28. Juni 1890, Zusatz zum Patent 53570[1]) vom 26. October 1889, Kl. 75.) Nach diesem Zusatzpatente soll die Krystallisation des Natronalaunes bei einer Temperatur nicht unter 10° und nicht über 25° C. durchgeführt, ein Ueberschuss von Aluminiumsulfat angewendet und eventuell das Natriumsulfat durch das Bisulfat oder Chlorid bei der Darstellung des Alaunes ersetzt werden.

---

[1]) Diese Berichte XXIV, 3, 172.

Sprengstoffe und Zündhölzer. St. von Romocki in Berlin. Verfahren zur Herstellung eines rauchlosen, progressiv wirkenden Schiesswollpulvers aus höchst nitrirter Cellulose. (D. P. 54818 vom 22. November 1889, Kl. 78.) Dieses gekörnte Schiesswollpulver, dessen Körner aus Schichten von nach dem Kerne zu steigender Brisanz bestehen, wird erhalten, indem man gepresste Schiesswolle der höchsten Nitrirungsstufe eine Zeit lang mit reducirenden Mitteln (Alkalien, Alkalicarbonaten) behandelt. Das Reductionsmittel wirkt naturgemäss auf die äussersten Schichten des Kornes am stärksten ein; dieselben werden zu den niedrigsten Collodiumstufen reducirt, während nach dem unverändert bleibenden Kern zu immer brisantere Lagen aufeinander folgen. Hierdurch soll die progressive Wirkung des neuen Schiesspulvers bedingt sein, und die höchst nitrirte Cellulose zur Ladung von Feuerwaffen geeignet gemacht werden.

E. Kurzhals in Dresden. Maschine zum Anbringen wasserdichter Schutzmasse auf Sprengstoffpatronen. (D. P. 55254 vom 25. März 1890, Kl. 78.) Die Patronen werden mittelst eines Paternosterwerkes Greiffedern, welche radial an einem Scheibenpaare sitzen, zugeführt, von diesen erfasst und durch die Drehung des Scheibenpaares durch ein unter denselben angebrachtes Gefäss mit flüssiger Schutzmasse hindurch geführt. Eine Abstreichvorrichtung streicht überschüssige Masse von den Patronen beim Verlassen des Bades ab. Bei weiterer Drehung des Scheibenpaares werden die Patronen aus den Federn entnommen, von einem zweiten Paternosterwerk ergriffen und von demselben behufs Dichtstreichens ihrer Kopfenden zwischen rotirenden, unter Federdruck und sich gegenüber stehenden Kolben hindurchgeführt.

C. O. Lundholm und J. Sayers in Stevenston (Schottland). Verfahren zur Darstellung von Nitrocellulose und Nitroglycerin, Dinitrobenzol oder -toluol enthaltenden Sprengstoffen. (D. P. 55650 vom 12. September 1889, Kl. 78.) Zur Darstellung von Sprengstoffen harter und fester Consistenz und geringer Empfindlichkeit werden Gemische von wenigstens 30 pCt. unlöslicher Nitrocellulose oder Nitroxycellulose oder Nitrohydrocellulose oder von Gemischen derselben mit 70 pCt oder weniger Nitroglycerin, oder Dinitrobenzol oder -toluol, welche Gemische nach dem Verfahren des Patentes 53296[1]) hergestellt sind, unter Druck oder unter Erwärmung und Druck gelatinirt. Dies geschieht in heissen Pressen oder durch

---

Diese Berichte XXIV, 3, 182.

geheizte Walzen. Zur Erzielung einer grösseren Geschmeidigkeit erhalten die Sprengstoffe eventuell einen Zusatz von Kampher, *p*-Nitrobenzaldehyd, Triacetin oder dergl.

J. Huch und H. Arlow in Patschkau (Schlesien). Auslege- und Schachtelfüllmaschine. (D. P. 55030 vom 27. März 1890, Kl. 78.) Die auf einer besonderen Einlegemaschine in ein Band oder zwei Schnüre eingerollten Hölzer werden, nachdem dieselben paraffinirt, mit Kopfmasse versehen und getrocknet sind, durch diese Maschine aus dem Bande bezw. den Schnüren genommen und in Schachteln gefüllt und diese in Hülsen eingeschoben, so dass die fertig gepackten Schachteln die Maschine verlassen.

Cyanverbindungen. E. Bergmann in Hamburg. Verfahren zur Herstellung von Cyanverbindungen aus Ferrocyanverbindungen. (D. D. 55152 vom 25. Dezember 1889, Kl. 12.) Ein Molekül einer Ferrocyanverbindung wird mit soviel Molekülen eines Silber- oder Kupfersalzes, als erforderlich sind, um sämmtliches im Ferrocyan enthaltene Cyan an Silber oder Kupfer zu binden, in neutraler oder saurer wässriger Lösung erwärmt. Findet ein Cuprisalz Verwendung, so ist die Gegenwart eines Reductionsmittels, wie schweflige Säure, Sulfite, fein vertheilte Metalle, Metallsulfide u. s. w. erforderlich. Durch Behandlung des z. B. auf vorstehend beschriebene Weise erhaltenen Cyankupfers mit einem Alkali- oder Erdalkalisulfid oder einem Ferrocyanür der Alkalien werden die entsprehenden Cyankupferdoppelsalze, z. B. aus Baryumsulfid und Kupfercyanür das Baryumkupfercyanür erhalten.

Durch Sulfate oder Carbonate lässt sich in letzterem das Baryum durch ein anderes Metall ersetzen und lassen sich auf diese Weise leicht anderweitige Doppelsalze, z. B. aus Baryumkupfercyanür und Kaliumsulfat Kaliumkupfercyanür darstellen.

Organische Verbindungen, verschiedene. Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von Aethylphenacetin. (D. P. 54990 vom 5. März 1890. Zusatz zum Patente 53753 [1]) vom 25. Februar 1890, Kl. 12.) Ersetzt man in dem Verfahren zur Darstellung von Methylphenacetin nach dem Patent 53753 das dort verwendete Methylhaloïd bei der Einwirkung auf Phenacetinnatrium durch eine entsprechende Menge eines Aethylhaloïds, so erhält man, unter Einhaltung der sonstigen Versuchsbedingungen, das nächst höhere Homologe des Methylphenacetins, das Aethylphenacetin, welches wie jenes pharmaceutischem Zwecken dienen soll.

---

[1]) Diese Berichte XXIV, 3, 232.

Chemische Fabrik Bettenhausen Marquart & Schulz in Bettenhausen bei Cassel. Verfahren zur Darstellung von alkylsulfonsauren Salzen. (D. P. 55007 vom 11. März 1890, Kl. 12.) Die Darstellung der alkylsulfonsauren Salze geschieht durch Einwirkung der Sulfite der Alkalien, der Erdalkalien oder Schwermetalle auf die entsprechenden alkylschwefelsauren Salze; so werden zur Darstellung von methylsulfonsaurem Natrium 200 Theile methylschwefelsaures Natrium mit 300 Theilen Natriumsulfit und 450 Theilen Wasser während 5 Stunden am Rückflusskühler erhitzt und alsdann erkalten gelassen, wobei sich der grösste Theil des gebildeten Glaubersalzes ausscheidet; die hiervon getrennte Lauge wird zur Trockne gedampft und durch Extraction mit Alkohol das methylsulfonsaure Natrium gewonnen.

$$\left.\begin{matrix}CH_3\\Na\end{matrix}\right\}SO_4 + Na_2SO_3 = \left.\begin{matrix}CH_3\\Na\end{matrix}\right\}SO_3 + Na_2SO_4.$$

Die alkylsulfonsauren Salze sollen in der Pharmacie Verwendung finden.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld Verfahren zur Darstellung von Dichinolylin-Derivaten. (D. P. 55009, vom 14. März 1890, Kl. 12.) Die auf S. 1920, Bd. XX dieser Berichte beschriebene *m*-Amidophenyl-*p*-methoxychinolin wird nach dem Vorgange von Conrad[1]) mit Acetessigester in der Kälte behandelt, der so entstandene substituirte Acetessigester für sich erhitzt und durch die hierbei bewirkte Condensation in ein Gemisch zweier Methoxyoxymethyldichinolyline übergeführt, die in fast gleichen Mengen entstehen und als α- und β-Methoxyoxymethyldichinolyline bezeichnet werden. Diese beiden Verbindungen lassen sich mit Hülfe ihrer schwefelsauren Salze trennen, wobei man ein in heisser verdünnter Schwefelsäure leichter und ein schwerer lösliches Salz erhält. Mit Zinn und Salzsäure oder einem anderen Reductionsmittel (Natrium und Aethyl- oder Amylalkohol u. s. w.) reducirt, liefern dieselben nach Entfernung des Zinns neben anderen Hydroproducten Tetrahydroproducte, welche von beigemischten amorphen Producten durch heissen Alkohol (in welchen letztere gehen) getrennt werden. Das Tetrahydroproduct, welches aus der in heisser Schwefelsäure schwerer löslichen Verbindung erhalten wird, β-Basis genannt, zeigt die gleichen physiologischen Eigenschaften wie Chinin in Bezug auf Wechselfieber, hat aber keine schädlichen Nebenwirkungen.

H. Propfe in Mannheim. Verfahren und Apparat zur continuirlichen Destillation von Theeren und Mineralölen. (D. P. 55025 vom 30. Januar 1890, Kl. 12.) Das Verfahren besteht

---

[1]) Diese Berichte XX, 948.

darin, den Theer in einer langgestreckten, durch Zwischenwände in eine Anzahl von einzelnen Abtheilungen getrennten Mulde einer Wärmequelle entgegenzuführen. Die Zwischenwände reichen nicht bis auf den Boden der Mulde, sondern lassen dort einen Durchlass offen. Auf dem Wege, welchen der durch einen Trichter eingelassene Theer hierdurch zu nehmen gezwungen ist, werden demselben dadurch zuerst die leichter flüchtigen, dann schwerer flüchtige, zuletzt die höchstsiedenden Antheile entzogen, welche durch passend angebrachte Abzugsrohre entweichen und aufgefangen werden. Der Theer wird infolge dessen immer dickflüssiger und verlässt den Apparat als Pech. Dem letzteren wird die überschüssige Wärme, welche es besitzt, dadurch entzogen und zugleich nutzbar gemacht, dass das Pechabflussrohr durch den in dem Apparat enthaltenen Theer zurückgeleitet wird, wodurch letzterer erwärmt bezw. dessen Destillation befördert und das Pech dünnflüssig erhalten wird.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von Benzoylamidophenylessigsäure. (D. P. 55026 vom 4. Februar 1890, Kl. 12.) Versetzt man die Amidophenylessigsäure, wie solche von Thiemann [1]) durch Einwirkung von Ammoniak auf Mandelsäure zuerst dargestellt worden ist, in alkalischer Lösung mit der berechneten Menge Benzoylchlorid, so geht dieselbe in die bis jetzt unbekannte Benzoylamidophenylessigsäure über. Dieselbe krystallisirt in weissen Nadeln, welche bei 175.5° C. schmelzen. Ihre Alkalisalze sind sehr leicht löslich. Die Benzoylamidophenylessigsäure soll wegen ihrer vortrefflich desinficirenden Wirkung auf den Darm zu pharmaceutischen Zwecken Verwendung finden.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von Benzoylamidophenylessigsäurephenylester. (D. P. 55027 vom 4. Februar 1890, Kl. 12.) Schmilzt man die im Patent 55026 (siehe vorstehend) beschriebene Benzoylamidophenylessigsäure mit Phenol zusammen und giebt allmählich Phosphoroxychlorid bei 100° C. nicht übersteigender Temperatur hinzu, so erhält man den Phenyläther, der sich ebenso wie die Benzoylamidophenylessigsäure zur Desinfection des Darmes vortrefflich eignet und ebenfalls als Medicament Verwendung finden soll. Der Benzoylamidophenylessigsäurephenylester krystallisirt in Nädelchen, die bei 131° C. schmelzen.

A. Foelsing in Düsseldorf. Verfahren zur Klärung und Entfärbung von Gerbstoffextracten und Lohbrühen. (D. P. 55113 vom 29. März 1890, Zusatz zum Patente 53398[2]) vom 25. Oc-

[1]) Diese Berichte XIII, 353. [2]) Diese Berichte XXIV, 3, 175.

tober 1889, Kl. 12.) Zur Klärung und Entfärbung der verschiedenen Gerbstoffextracte soll statt des im Patent 53398 angegebenen Kaliumantimonoxalats auch Brechweinstein, Fluorantimon, antimonsaures Kali, antimonsaures Ammoniak oder Kaliumantimonfluorid in gleicher Weise verwendet werden.

A. Foelsing in Düsseldorf. Verfahren zur elektrolytischen Klärung und Entfärbung von Gerbstoffextracten und Lohbrühen. (D. P. 55114 vom 3. April 1890, Kl. 12.) Die mit Oxalsäure und Kochsalz versetzten rohen Gerbstoffauszüge werden der Elektrolyse unterworfen, wodurch die Harz-, Pflanzenschleim- und Farbstoffantheile derselben als flockiger Niederschlag zur Abscheidung gebracht werden sollen.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung von Phenylhydrazinderivaten. (D. P. 55117 vom 7. Mai 1890, Kl. 12.) 1 Molekül Natriumäthylat wird mit etwa 3 Molekülen Essigäther überschichtet, dazu 1 Molekül Ameisensäureäther zugefügt und das Ganze in Eiswasser stehen gelassen (12 Stunden). Das Gemisch wird trübe und erstarrt zu einem Brei. Das Product wird mit Eiswasser und Aether versetzt, durchgeschüttelt und die alkalische Lösung einlaufen gelassen in die essigsaure Lösung von 1 Molekül Phenylhydrazin. Es scheidet sich ein Oel aus, das krystallinisch erstarrt. Der so erhaltene Körper lieferte bei der Analyse Zahlen, die auf ein Hydrazon

$$C_6H_5NH-N=CH.CH_2.CO_2C_2H_5$$

stimmten. Erhitzt man das bei Einwirkung von Phenylhydrazin auf das Reactionsproduct zwischen Ameisensäure- und Essigester resultirende, zunächst ölige, allmählich krystallinisch erstarrende Product in Lösung von Toluol (Benzol etc.) längere Zeit (ca. 2 Stunden), so krystallisiren beim Erkalten derbe Krystalle eines Körpers vom Schmelzpunkt 152 bis 154° aus. Dieser Körper hat alle Eigenschaften eines Pyrazolons. Der erste Theil des Verfahrens schliesst sich an dasjenige des Patentes 40747[1]) an.

A. Einhorn in Aachen. Verfahren zur Darstellung von *p*-Methoxydioxydihydrochinolin und der als Ausgangsproduct hierzu dienenden *o*-Nitro-*m*-methoxyphenylmilchsäure. (D. P. 55119 vom 20. Mai 1890, Kl. 12.) Die zur Darstellung des *p*-Methoxydioxydihydrochinolins dienende *o*-Nitro-*m*-methoxyphenylmilchsäure kann auf drei verschiedene Arten erhalten werden:

[1]) Diese Berichte XX, 3, 665.

1) aus der *o*-Nitro-*m*-chlorzimmtsäure durch Anlagern von Halogenwasserstoffsäure und Ueberführen des Additionsproductes mit Ammoniak in das *o*-Nitro-*m*-chlorphenyllactamid, aus welchem sich zweckmässig durch Einwirkung von Mineralsäuren die *o*-Nitro-*m*-chlorphenylmilchsäure gewinnen lässt, welche bei der Einwirkung von Kaliummethylat, z. B. in alkoholischer Lösung, in die *o*-Nitro-*m*-methoxyphenylmilchsäure übergeht;
2) durch Oxydation des Condensationsproductes von *o*-Nitro-*m*-chlorbenzaldehyd und Acetaldehyd, des *o*-Nitro-*m*-chlorphenylmilchsäurealdehyds, zur *o*-Nitro-*m*-chlorphenylmilchsäure, die sich, wie unter 1. angegeben, in die *o*-Nitro-*m*-methoxyphenylmilchsäure überführen lässt;
3) aus der *o*-Nitro-*m*-chlorzimmtsäure durch Ueberführen mit Kaliummethylat in die *o*-Nitro-*m*-methoxyzimmtsäure. Das durch Einwirkung von Halogenwasserstoff aus letzterer gebildete Additionsproduct liefert bei der Einwirkung von Ammoniak das *o*-Nitro-*m*-methoxyphenyllactamid, welches sich z. B. mit Mineralsäuren leicht in die *o*-Nitro-*m*-methoxyphenylmilchsäure überführen lässt.

Durch Reduction der *o*-Nitro-*m*-methoxyphenylmilchsäure entsteht das *p*-Methoxydioxydihydrochinolin, welches als Antipyreticum besonders bei Malariafieber von besserer Wirkung als das als solches bisher bekannte Oxydihydrocarbostyril sein soll.

A. Trillat in Pont à Beauvoisin. Verfahren zur Darstellung von Formaldehyd. (D. P. 55176 vom 1. December 1889, Kl. 12.) Methylalkoholdampf wird durch feine Oeffnungen in ein weites kupfernes, einseitig offenes Rohr geleitet, in welchem sich an einer ausgebauchten Stelle erhitzte Koks- oder Ziegelstücke befinden. Das andere Ende des kupfernen Rohres steht mit dem zum Auffangen des gebildeten Formaldehyds dienenden Recipienten in Verbindung. An letzterem wirkt eine Saugvorrichtung, so dass eine zur Oxydation des Methylalkohols ausreichende Menge Luft an dem offenen Ende des Kupferrohres eintritt, während der gebildete Formaldehyd in den Recipienten gesaugt wird.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a/M. Verfahren zur Darstellung von Benzoyl-Guajacol. (D. P. 55280 vom 6. April 1890, Kl. 12.) Für die Verwendung des Guajacols als Medicament war der schlechte Geschmack desselben sowie seine local reizende Wirkung in concentrirtem Zustande ein wesentliches Hinderniss. Nach Angabe von J. Bongartz lässt sich dieser Uebelstand vermeiden durch Ueberführung des Guajacols in den entsprechenden Benzoësäureäther durch Behandlung des Guajacols oder eines Salzes

desselben mit Benzoylchlorid oder Benzoësäureanhydrid. Dieser Benzoësäureäther wird durch den Magensaft allmählich verseift, und gelingt es auf diese Weise, das Guajacol dem Organismus einzuführen. Es soll dieser Aether unter dem Namen »Benzosol« Verwendung in der medicinischen Praxis finden.

C. F. Böhringer & Söhne in Waldhof bei Mannheim. Verfahren zur Darstellung von Isoecgonin und von Derivaten desselben. (D. P. 55338 vom 13. Februar 1890, Kl. 12.) Die Darstellung des Isoecgonins geschieht durch Einwirkung ätzender Alkalien, wie Kalilauge und Natronlauge, oder alkalischer Erden, wie Aetzbaryt, oder kohlensaurer Salze, wie Soda etc., auf Cocaïn, Ecgonin und die vom Ecgonin sich ableitenden sogenannten Nebenalkaloïde des Cocaïns und auf die Spaltungsproducte des Cocaïns und der Nebenalkaloïde gemäfs dem in Anspruch I. des Patentes 47602[1]) angegebenen Verfahren, wobei indessen die Einwirkung des Alkalis so lange fortgesetzt wird, bis das Isoecgonin zum Hauptproduct des Verfahrens geworden ist.

Die Darstellung des Isococaïns (Benzoylisoecgoninmethylesters), der Benzoylisoecgoninäthyl-, propyl-, isobutyl- und amylester geschieht durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf die entsprechenden Isoecgoninester oder durch Esterificirung des Benzoylisoecgonins vermittelst der entsprechenden Alkohole und Salzsäure.

Isovaleryl-, Cinnamyl- und Phtalylisoecgoninmethylester werden erhalten durch Behandlung des Isoecgoninmethylesters mit Isovaleryl-, Cinnamyl- oder Phtalylchlorid.

Die neuen Alkaloïde sollen zu medicinischen Zwecken Verwendung finden, insbesondere ist das Isococaïn dadurch von dem gewöhnlichen Cocaïn ausgezeichnet, dass man damit viel schneller Anaesthesie zu bewirken vermag.

Firma Dr. F. von Heyden Nachfolger in Radebeul bei Dresden. Verfahren zur Darstellung von Dioxynaphtalincarbonsäuren nach Maassgabe der Patente 31240[2]) und 38052[3]). (D. P. 55414 vom 17. Mai 1890, Kl. 12.) Die Darstellung von Dioxynaphtalincarbonsäuren aus den Monoalkali- oder Erdalkalisalzen von Dioxynaphtalin (1 . 8) und Dioxynaphtalin aus Croceïnsäure (β-Naphtol-α-monosulfosäure von Emmert, Liebig's Ann. 241, 371) geschieht unter Benutzung der durch die Patente 31240 und 38052 geschützten Verfahren zur Darstellung von Carbonnaphtolsäuren auf drei verschiedene Weisen wie folgt:

[1]) Diese Berichte XXII, 3, 522.
[2]) Diese Berichte XVIII. 3, 204.
[3]) Diese Berichte XX. 3, 31.

1) durch Sättigung genannter Salze in der Kälte bei gewöhnlichem oder erhöhtem Druck mit Kohlensäure und nachfolgende Erhitzung der Salze im geschlossenen Gefäss bis über 100° C., am besten 140° C.; oder
2) durch Leitung eines Kohlensäurestromes von annäherndem Atmosphärendruck bei 120 bis 200° C. über oder durch die betreffenden Salze; oder
3) durch Behandlung der betreffenden Salze im geschlossenen Gefäss bei 100 bis 200° (am besten 140° C.) mit Kohlensäure von höherem Druck.

Die Säure aus Dioxynaphtalin (1.8) schmilzt unter Aufschäumen bei 170 bis 173° C., die Säure aus Dioxynaphtalin von Croceïnsäure bei 190 bis 195° C. Beide Säuren sind starke Antiseptica und geben neue Azofarbstoffe.

Firma Dr. F. von Heyden Nachfolger in Radebeul bei Dresden. Verfahren zur Reindarstellung von Guajacol und Kreosol. (D. P. 56003 vom 5. August 1890, Kl. 12.) Die Reindarstellung von Guajacol und Kreosol aus Mischungen mit andern Phenolen geschieht durch Ueberführung dieser Mischungen in die Baryumsalze und Trennung der schwer löslichen Baryumsalze des Guajacols und Kreosols von den leichter löslichen der beigemengten Phenole, wie sich solche besonders im Buchenholztheerkreosot finden. Aus den mit Salzsäure zerlegten Baryumsalzen des Kreosols und Guajacols werden die letzteren mit Wasserdampf übergetrieben und durch Rectification getrennt.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin S, Stallschreiberstr. 45/46.

Referate

(zu No. 10; ausgegeben am 8. Juni 1891.)

Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

Ueber die amtliche Prüfung von Thermometern, von H. F. Wiebe (*Zeitschr. für analyt. Chem.* 30, 1—9). Die vorliegende Abhandlung enthält eine Uebersicht über die verschiedenen Methoden, nach welchen die amtliche Prüfung chemischer Thermometer in der Physikalisch-technischen Reichsanstalt ausgeführt wird. Es handelt sich hier besonders um Thermometer aus Jenaer »Normalglas«, welches jetzt fast ausschliesslich zur Herstellung der besseren Instrumente dient. Von den gebräuchlichen Fehlern der Thermometer ist in letzter Zeit schon mehrfach die Rede gewesen (vergl. *diese Berichte* XXII, 3072, Ref. 652, XXIII, Ref. 685). Die Prüfung der Thermometer geschieht entweder durch Vergleichung mit einem Normalthermometer oder durch Calibrirung und Berücksichtigung der thermometrischen Constanten. Bei der letzteren Art der Prüfung, welche für Normalthermometer unentbehrlich ist, handelt es sich zunächst darum, nach einer vollständigen Calibrirung den Fundamentabstand, d. h. den Abstand des corrigirten Siedepunktes von dem fundamentalen (für 100° deprimirten) Eispunkt zu ermitteln. Die Lage des Eispunktes nach Erwärmung auf t° ergiebt sich für Thermometer aus Jenaer Glas nach der Formel von A. Böttcher:

$$E_t = E_{100} + 0.00055\,(100 - t) + 0.0000008\,(100 - t)^2.$$

Daraus berechnet sich die Correction für die vom Quecksilberthermometer angegebene Temperatur t nach dem Ausdruck:

$$\text{Correction} = K_t + \frac{S - E_{100}}{100}\,t - E_t,$$

worin K_t den Kaliberfehler bei t, S den corrigirten Siedepunkt, E_{100} den fundamentalen und E_t den zu t gehörigen Eispunkt bedeutet.

Um wahre Temperaturen zu erhalten, sind die Reductionen auf das Luftthermometer in Rechnung zu ziehen. Sie berechnen sich nach Beobachtungen der Reichsanstalt nach der Formel:

$$\delta = -0.0000280\,(100 - t)\,t - 0.000000299\,(100 - t)^2\,t,$$

worin t die Temperatur des Quecksilberthermometers und δ seine Abweichung vom Luftthermometer bedeuten. Diese Abweichung beträgt bei 300° schon etwa 2°.

Die meisten Thermometer werden durch Vergleichung geprüft. Die Vergleichungen geschehen in Wasserbädern oder Dampfbädern besonderer Construction; die letzteren sind mit Rückflusskühlern versehen, sodass man damit auch bei Anwendung von nicht homogenen Flüssigkeiten constante Siedetemperaturen erhält. Folgende Flüssigkeiten haben sich für diesen Zweck bewährt:

Substanz	Siedepunkt Grade C.	Substanz	Siedepunkt Grade C.
Chloroform	60.6	Paraldehyd	124.6
Methylalkohol . . .	64.5	Amylalkohol	129.8
Methyl-Aethylalkohol 1:1	69.8	Xylol	139.4
		Amylacetat	140.0
Methyl-Aethylalkohol 3:7	72.4	Bromoform	148.9
Aethylalkohol . . .	78.1	Terpentinöl	ca. 160
		Anilin	184.3
Aethyl-Propylalkohol 16:3	79.8	Dimethylanilin . . .	194.0
Benzol	79.9	Methylbenzoat . . .	199.3
Aethyl-Propylalkohol 7:4	82.2	Toluidin	199.5
		Aethylbenzoat . . .	212.3
Propylalkohol . . .	96.0	Chinolin	235.9
Wasser	100.0	Amylbenzoat	259.5
Isobutylalkohol . . .	105.7	Glycerin	290.1
Toluol	109.4	Diphenylamin . . .	301.9
Isobutylacetat . . .	114.1		

Einige dieser Flüssigkeiten eignen sich besonders für den vorliegenden Zweck. Dieselben erlauben mit Hülfe eines besonderen Apparates zur Verminderung des Druckes jeden beliebigen Temperaturpunkt zwischen 50 und 140° zur Vergleichung von Thermometern längere Zeit zu erhalten. Bisweilen werden Prüfungen bis —78° abwärts und bis 450° aufwärts vorgenommen. Für die niedrigsten Temperaturen bedient man sich der Mischungen mit fester Kohlensäure. Diese siedet bei —78.8°. Mit 85.5 procentigem Spiritus gemischt giebt sie eine constante Temperatur von —68°, mit 73 procentigem Spiritus eine solche von —53°. Bäder für hohe Tempera-

turen gewinnt man durch Schmelzen von Salpeter. Thermometer, welche mit Stickstoff gefüllt sind, erlauben Temperaturmessungen bis 450°.

F. Mylius.

Ueber die Löslichkeit des Quecksilbersulfids in den Sulfiden der Alkalimetalle und der alkalischen Erden, und die Erzeugung von krystallisirtem Zinnober, von L. L. de Koninck (*Zeitschr. für angew. Chem.* 1891, 51). Quecksilbersulfid ist leicht löslich in concentrirten Sulfiden der Alkalien oder Erdalkalien vom Typus Na_2S; alle Ursachen, welche die Ueberführung in die Sulfhydrate (NaHS u. s. w.) bewirken, heben die Löslichkeit auf; dahin gehört z. B. die Verdünnung der Sulfidlösung mit Wasser ($Na_2S + H_2O = NaHO + NaHS$) und die Hinzufügung von Schwefelwasserstoff. Auch Zusatz von Chlorammonium liefert einen Niederschlag von Quecksilbersulfid, weil das Alkalisulfid dabei in Ammoniumsulfid übergeht. Lässt man die Lösung in Natriumsulfid längere Zeit an der Luft stehen, so erhält man einen Niederschlag von krystallisirtem Zinnober. Die Löslichkeit des Quecksilbersulfids in Hydrosulfidlösungen wird durch Zusatz von Alkalihydrat andererseits befördert, weil dabei die Sulfide entstehen.

F. Mylius.

Ueber die Salpetrigsäurespannung der nitrosen Schwefelsäure, von G. Lunge (*Zeitschr. für angew. Chem.* 1891, 37—43). Für die Praxis der Schwefelsäurefabrikation sind vom Verfasser unter Mitwirkung von R. Zalociecki und L. Marchlewski umfangreiche Versuche über die Zersetzungsspannung der »nitrosen« Schwefelsäure bei verschiedener Temperatur und Concentration angestellt worden, und zwar mit Säuren vom spec. Gewicht 1.60—1.72 bei verschiedenem Gehalt an salpetriger Säure und bei Temperaturen von 50—90°. Zur Vergleichung dienen diejenigen Mengen von salpetriger Säure in Grammen, welche aus einem Liter Nitrososäure durch hindurchstreichende Kohlensäure während einer Stunde hinweggeführt werden, wenn die Geschwindigkeit des Gasstromes 5 Liter auf 50 ccm Nitrososäure in einer Stunde beträgt, eine Bedingung, die bei allen Versuchen eingehalten wurde. Die Absorption der salpetrigen Säure geschah durch concentrirte Schwefelsäure, und ihre Bestimmung entweder mit Hülfe des Nitrometers oder durch Titration mit Kaliumpermanganat. Die Ergebnisse der Versuchsreihen wurden in Curven dargestellt und zu umfangreichen Tabellen verarbeitet. Es ist daraus ersichtlich, dass die salpetrige Säure um so leichter entweicht, je mehr die Nitrosylschwefelsäure mit Wasser verdünnt und je höher die Temperatur ist.

F. Mylius.

Versuche zur Darstellung metallischen Chroms aus Chromhexafluorid, von W. P. Evans (*Zeitschr. für angew. Chem.* 1891, 18—20). Auf das Fluorid liess man 1. Natrium bei 900—1000°

einwirken. Die Hauptproducte der Reaction waren Chromoxyd, Natriumchromfluorid, Natriumfluorid, graue schlammige Massen und etwas metallisches Chrom. 2. Bei der Einwirkung von Zink im hessischen Tiegel wurde eine Legirung von Zink mit Chrom erhalten, deren Chromgehalt zwischen 0.67 und 1.81 pCt. schwankte. Daneben hatte sich krystallisches Chromoxyd gebildet. 3. Die Einwirkung von Kohle und Kieselsäure auf Chromhexafluorid im erhitzten Porzellanrohr ergab neben hexagonalen Krystallen von Chromoxyd graue Massen von der Zusammensetzung:

Chrom	8.39 pCt.
Chromoxyd	31.69 »
Kieselsäure	48.53 »
Kohle	11.39 »
	100.00 pCt.

Das erhaltene Chrommetall war immer stark siliciumhaltig. Zur Darstellung des Chroms im Grossen empfiehlt sich die Methode nicht wegen der bei der Reaction auftretenden grossen Gasmengen. F. Mylius.

Studien über die Erden der Cerium- und Yttrium-Gruppe II, von A. Bettendorff (*Lieb. Ann.* **263**, 164—174). Die Erden der vom Verfasser bearbeiteten Orthite (vergl. *diese Ber.* XXIII, Ref. 226) hatten nach Entfernung der Ytteriterden, des Ceroxydes und der Lanthanerde das Aequivalentgewicht RO = 113.2—114 und enthielten Didym, Samarium, Gadolinium und Terbium. Durch systematische partielle Zersetzung der Nitrate derselben (vergl. loc. cit.) wird das Didym, dessen Nitrat am beständigsten ist, entfernt und werden gelbe bis rothgelbe didymfreie Oxyde (RO = 118 — 119.5) gewonnen. Versetzt man die salpetersaure Lösung dieser Oxyde mit gesättigter Kaliumsulfatlösung, so beginnt nach Stunden, manchmal erst nach Tagen, die Abscheidung eines gelblichen Krystallpulvers, welches vorwaltend aus Kaliumsamariumsulfat besteht. Die aus letzterem durch Lösen in verdünnter Salzsäure, Fällen mit Oxalsäure, Glühen und Auswaschen des Kaliumcarbonates erhaltene, fast weisse Samarerde (RO = 116.49) ergab durch partielle Fällung ihres Nitrates mit verdünntem Ammoniak reine, völlig weisse Samarerde, aus welcher sich das Atomgewicht des Samarium zu 100.06 (oder R^{III} = 150.09) ableiten liess. Verfasser beschreibt und erläutert durch beigefügte Zeichnungen die Absorptionsspectren der Samariumnitratlösung und einer Krystallplatte von Samariumsulfat das Spectrum der glühenden Samarerde und das Funkenspectrum von Samariumchlorür. Die reine Samarerde zeigt im Gegensatz zu Crookes' Angaben keine elektrische Luminescenz (Phosphorescenz); dagegen luminescirt die reine Lanthanerde mit smaragdgrünem Lichte, welches ein sehr schönes, discontinuirliches Spectrum (siehe Zeichnung im Original) liefert.

Gabriel.

Ueber das Atomgewicht des Sauerstoffes, von E. H. Keiser (*Americ. Chem. J.* 18, 253—256). Bestritten wird eine Behauptung von W. A. Noyes (*diese Berichte* XXIV, 238), welcher auf einen angeblichen Fehler in Keiser's Atomgewichtsbestimmung des Sauerstoffs hingedeutet hat.

Schertel.

Ueber die Anwendung des Mangansulfides als Farbe, von Ph. de Clermont und H. Guiot (*Bull. soc. chim.* [3] 5, 480—482). Grünes Mangansulfid wird durch mässiges Erhitzen in einem Strome von Kohlensäure oder Schwefelwasserstoff gegen Luft und Licht beständig und hat Verwendung beim Tapetendruck gefunden.

Schertel.

Organische Chemie.

Ueber Disymmetrie und Entstehung des Drehungsvermögens in Alkylderivaten des Chlorammoniums, von J. A. Le Bel (*Compt. rend.* 112, 724—726). Verfasser hat unter Benutzung von Pilzvegetationen das *i*-Butylpropyläthylmethyliumchlorid in optisch activer Form erhalten: die beiden Präparate drehten etwa -30^0 und -25^0, und das daraus abgeleitete specifische Drehvermögen war gröfser als -7^0 und -8^0. Das active Salz wurde in Form des Gold- und Platinsalzes analysirt und zeigte grössere Beständigkeit, als sie bei den isomeren Trimethyl-*i*-butyliumsalzen (*diese Berichte* XXIII, Ref. 147) beobachtet worden ist, da es sich im neutralen Zustande bei einer gewissen Wärme ohne Veränderung trocknen liess. Auch in ein actives Acetat lässt es sich durch essigsaures Silber überführen. Dagegen geht die Activität völlig beim Quecksilber- und beim Platinsalz und fast völlig beim Goldsalz verloren, wenn man die genannten Salze mit Schwefelwasserstoff behandelt; diese Wandlung erklärt sich aus der Wirkung der freigewordenen Salzsäure, welche directen Versuchen zufolge die Drehkraft verändert. Letzterenfalls tritt eine ziemlich beträchtliche Rechtsdrehung auf, welche vielleicht durch ein zweites actives Isomeres verursacht ist. Der geometrischen Theorie zufolge sind mindestens 4 solche Isomeren möglich. — Die Ammoniumsalze mit zwei gleichen Radicalen ($R'R''R_2'''NCl$) sind theoretisch in activen und inactiven Formen möglich, scheinen jedoch nach den Beobachtungen, welche Verfasser an Aethylpropyldimethylium-, Aethyl-

dipropylmethylium, Aethyldipropyl-*i*-butylium- und Aethylpropyldi-*i*-butyliumchlorid gemacht hat, in inactiver, nicht spaltbarer Form aufzutreten. Gabriel.

Ueber Nitroderivate des Dimethyl-*o*-anisidins, von E. Grimaux und L. Lefèvre (*Compt. rend.* 112, 727—730). Wenn man das Dimethylanisidin (1 Th.) in 2 Th. Schwefelsäure, welche mit 10 Th. Wasser verdünnt ist, auflöst und allmählich mit 3.2 g Natriumnitrit in 60 Th. Wasser versetzt, so scheidet sich in citronengelben Nadeln vom Schmp. 99° das Nitroproduct, $C_6H_3[N(CH_3)_2][NO_2][OCH_3]$ (1 : 4 : 6) ab. Nitrirt man dagegen mit warmer, gewöhnlicher Salpetersäure, so entsteht das Trinitroproduct, $C_6H_2 . N(CH_3 . CH_2NO_2)(NO_2)_2(OCH_3)$, in farblosen Prismen vom Schmp. 135°, welches durch kochende Natronlauge in Dinitroguajacol, $C_6H_2(OCH_3)(OH)(NO_2)_2$ (Schmp. 121—122°), übergeht und durch Kochen mit Salpetersäure verwandelt wird in Trinitromonomethyl-*o*-anisidin, $C_6H_2(NCH_3NO_2)(NO_2)_2(OCH_3)$, (farblose oder schwach gelbliche Blättchen vom Schmp. 118—119°). Die beiden Nitrogruppen am Kern stehen in *o*- resp. *p*-Stellung zu $[N(CH_3)(CH_2NO_2)]$ resp. $[N(CH_3)(NO_2)]$. Gabriel.

Ueber die Umwandlung der Camphosulfophenole in Homologe des gewöhnlichen Phenols unter dem Einfluss der Hitze, von P. Cazeneuve (*Compt. rend.* 112, 730—732). Werden die Barytsalze der Camphosulfophenole (*diese Berichte* XXIII, Ref. 433) trocken destillirt, so erhält man neben Schwefelwasserstoff Schwefligsäure, Kohlensäure, Methan, Propylen (?), Propan (?), Wasser, Schwefel und Kohlenwasserstoffen (u. A. Paracymol?) als Hauptproduct (25 pCt. des Ausgangsproductes) ein Gemenge von Phenolen. Aus letzterem konnten *o*- und *m*-Kresol isolirt werden; in den höher siedenden Antheilen scheint ein Gemisch von Kresolen mit Propylphenolen resp. mit Cymophenolen vorzuliegen. Gabriel.

Ueber Terpentin, von Raoul Varet (*Compt. rend.* 112, 732—734). Da nach Gustavson Cymol sich mit Brom bei Anwesenheit von Bromaluminium zu Pentabromtoluol und *i*-Propylbromid umsetzt, so hat Verfasser geprüft, ob Terpentinöl, welches man zuweilen als Hydrocymol auffasst, unter ähnlichen Bedingungen gleichfalls *i*-Propylbromid liefert. Zuvörderst untersuchte er aber das Verhalten des Chloraluminiums auf Terpentinöl: es ergab sich, dass das Chlorid bei gelindem Erwärmen sehr heftig einwirkt unter Bildung theeriger Massen, aus welchen Cymol und Toluol isolirt werden konnten: hatte man dem Gemisch Schwefelkohlenstoff zuvor hinzugefügt, so traten Metaterpentin (Berthelot) und Tetraterpentin (Riban) neben wenig Cymol, Colophen und anderen Kohlenwasser-

stoffen auf. Als man Terpentinöl in ein Gemisch von Chloraluminium und Brom (in Schwefelkohlenstoff) eintröpfelte, bildete sich neben einem schweren, bromhaltigen Oele kein bromirtes Toluol und nur sehr wenig *i*-Propylbromid, welches intermediär entstandenem Cymol seinen Ursprung verdankt. Gabriel.

Ueber malonsaures Aethyl und malonsaures Aethylkalium, von G. Massol (*Compt. rend.* 112, 734—735). Wenn man malonsaures Aethylkalium, $CH_2(CO_2C_2H_5)(CO_2K)$, mit der berechneten Menge Schwefelsäure im Vacuum bei gewöhnlicher Temperatur eindunstet und dann mit Aether auszieht, so hinterlässt letzterer beim Verdampfen saures malonsaures Aethyl, $CH_2(CO_2H)CO_2C_2H_5$, als dickes Oel von der Dichte 1.201 bei 0°, dessen Brechungsindex für farbloses (gelbes) Licht = 1.333 (1.337) bei 22° beträgt; seine Lösungswärme beträgt + 0.60 cal.; bei der Neutralisation mit Kalk entwickelt es + 13.45 cal. und giebt das malonsaure Kaliumäthyl. Letzteres besitzt die Lösungswärme — 0.65 cal., die Bildungswärme + 28.6 cal. Gabriel.

Beiträge zur Kenntniss des Bleichens an der Luft, von A. und P. Buisine (*Compt. rend.* 112, 738—741). Das Bleichen des Wachses geschieht in der Weise, dass man es zu dünnen Blättern ausgegossen auf Flechtwerk der Luft und möglichst dem directen Sonnenlichte aussetzt; unter diesen Umständen tritt die Entfärbung schnell ein. Die Anwesenheit des Sonnenlichtes ist unerläslich; dagegen kann die Luft fehlen; nur verläuft im Vacuum und in Kohlensäure oder in Stickstoff der Bleichprocess viel langsamer. Die chemische Untersuchung lehrt, dass während des Bleichens nicht blos die färbenden Stoffe verbrennen, sondern gleichzeitig die ungesättigten Bestandtheile des Wachses sich durch Sauerstoffaufnahme sättigen. Die Wirkung der Stoffe (Talg, Terpentinöl) welche man dem Wachse zur Beschleunigung des Bleichens zusetzt, beruht darauf, dass sie sich am Lichte oxydiren und dabei Ozon liefern, welches unter dem Einflusse der Sonnenstrahlen die färbenden Stoffe verbrennt. Gabriel.

Ueber Biguanide, von F. Emich (*Monatsh. f. Chem.* 12, 5—22). 1. Spaltung der Biguanide durch Barytwasser. Die bisher zur Spaltung der Biguanide angewandten Mittel (Schwefelsäure bei 200°, Kalilauge bei 100° und glühender Kalk) haben immer nur zu den einfachsten Producten (Kohlensäure, Ammoniak, Cyansäure und Cyanamid) geführt. Verfasser hat als gelinder wirkendes Agens Barytwasser benutzt und folgende Producte erhalten: 1) aus Biguanid: Harnstoff und Guanidin; 2) aus Methylbiguanid: Methylharnstoff, Harnstoff, Guanidin und (?) Methylguanidin; 3) aus Phenylbiguanid:

Phenylharnstoff, Harnstoff, Phenylguanidin und Guanidin. Hieraus folgt, dass das vorhandene Radical (zunächst Phenyl) den Verlauf der Spaltung nicht beeinflusst.

2. Ueber zweifach substituirte Biguanide. Diäthylbiguanid, $(C_2H_5)_2N.C(NH).NH.C(NH)NH_2$, wird durch Zusammenschmelzen gleicher Theile Diäthylaminchlorhydrat und Dicyandiamid (vgl. Smolka und Friedreich, *diese Berichte* XXII, Ref. 334) und mehrstündiges Erhitzen auf 130° gewonnen und, nachdem man das unangegriffene Dicyandiamid mit Chloroform ausgezogen hat, durch Kupfervitriol und überschüssige Lauge als rosenrothe Kupferverbindung gefällt. Aus letzterer wird mit Schwefelsäure und Schwefelwasserstoff das Sulfat $C_6H_{15}N_5.H_2SO_4 + 3H_2O$ gewonnen, welches auf Alkoholzusatz als weisser Niederschlag ausfällt. Das Sulfat bildet Prismen, sintert gegen 185°, schmilzt bei 197° unter Schäumen und wird durch Baryt bei 100° unter Bildung von Diäthylamin zerlegt. β-Diphenylbiguanid $(C_6H_5)_2N.C(NH).NH.C(NH)NH_2$, aus Diphenylaminchlorhydrat und Dicyandiamid sowohl beim Zusammenschmelzen wie beim Erhitzen in Alkohol entstehend, löst sich leicht in Alkohol, bildet weisse Nadeln, schmilzt bei 160—162° unter Zersetzung, liefert ein Nitrat $C_{14}H_{15}N_5.HNO_3$ in Prismen, welche bei 201—203° unter Schwärzung und Schäumen schmelzen, und ein Sulfat $(C_{14}H_{15}N_5)_2.3H_2SO_4$ in kugligen Nadelaggregaten, und spaltet, mit Kalk erhitzt, Diphenylamin ab. (Ueber α-Diphenylbiguanid, $NHC_6H_5.C(NC_6H_5).NH.C(NH)NH_2$, vergl. Bamberger, *diese Berichte* XIII, 1584.) Gabriel.

Notizen über Guanidin, von F. Emich (*Monatsh. f. Chem.* 12, 23—28). 1. Guanidinpikrat $CH_5N_3.C_6H_3N_3O_7$ löst sich in 2630 Th. Wasser und auch nur wenig in Alkohol und Aether, schmilzt noch nicht bei 280° und eignet sich durch seine charakteristische Krystallform (s. Zeichnung im Original) und Schwerlöslichkeit zur Bestimmung des Guanidins. — 2. Durch Natriumhypobromit wird aus Guanidin genau $^2/_3$ des Stickstoffs gasförmig abgespalten, wobei sich anscheinend nach der Gleichung $CNH(NH_2)_2 + O_3 = N_2 + 2H_2O + HNCO$ Cyansäure bildet, welch' letztere mit Hypobromit keinen Stickstoff entwickelt. — 3. Verhalten des Guanidins gegen Bacterien. Guanidin wird weder von Penicillium glaucum noch durch faulenden Harn zerlegt; es besitzt kräftige antiseptische Wirkung nicht. Gabriel.

Zur Kenntniss der Terpene und der ätherischen Oele, von O. Wallach [XVI. Abhdlg.] (*Lieb. Ann.* 263, 129—156). Ueber neue Verbindungen der Campherreihe und ein neues Terpen. Das Fenchon $C_{10}H_{16}O$ (wie Verfasser die früher (*diese Berichte* XXIV, Ref. 13) als Fenchol bezeichnete Substanz ihres ketonartigen Ver-

haltens halber nennt) zeigt auf Grund der vorliegenden Untersuchung eine solche Aehnlichkeit mit dem gewöhnlichen Campher wie keine andere Substanz, so dass die schon früher gemachte Annahme, beide Körper ständen zu einander in sehr naher Beziehung, eine weitere Stütze gewinnt.

Zur Reindarstellung des Fenchons werden die zwischen 190—195° siedenden Antheile des Fenchelöls durch Erwärmen mit 3 Th. gewöhnlicher Salpetersäure von Anethol und sonstigen Verunreinigungen befreit, wobei das Fenchon unangegriffen bleibt; dann wird es nach dem Eingiessen in Wasser und Waschen mit Natronlauge durch Dampf abgeblasen und durch Ausfrierenlassen völlig gereinigt. Es siedet bei 192—193°, hat $d_{19°} = 0.9465$ ($d_{23°} = 0.943$, nicht 0.934; l. c.), bildet grosse Krystalle vom Schmp. 5—6° und besitzt $n_D = 1.46306$ bei 19° (d. h. mol. Brechungsvermögen 44° 23'; ber. f. $C_{10}H_{16}O$ ohne Aethylenbindung: 44.11) und $[\alpha]_D = +71° 97'$ (aus Fenchylalkohol regenerirtes zeigte $[\alpha]_D = +71° 70'$). Das Fenchon wird von concentrirter kalter Salzsäure gelöst und fällt beim Erwärmen wieder aus; es mischt sich mit Schwefelsäure und wird in ihr erst beim Erwärmen zersetzt; von rauchender Salpetersäure wird es gelöst und erst bei längerem Kochen angegriffen.

Von Kaliumpermanganat wird es allmählich oxydirt, wesentlich zu Dimethylmalonsäure, Essigsäure und Oxalsäure. Das Fenchonoxim schmilzt, langsam erhitzt, bei 150—152° und, schnell erhitzt, bei 164—165°, ist mit Wasserdampf flüchtig, hat $[\alpha]_D = +65° 94'$; sein Anhydrid $C_{10}H_{15}N$ siedet bei 217—218°, hat $d_{20°} = 0.898$ und $[\alpha]_D = +43° 31'$ und wird durch Alkohol und Natrium reducirt zu einer Base $C_{10}H_{17}NH_2$. Letztere siedet nicht sehr constant zwischen 240 und 250° und ist eine ungesättigte Verbindung, da sie beim Absättigen ihrer ätherischen Lösung mit Chlorwasserstoff ein Chlorhydrat $C_{10}H_{17}N.2HCl$ liefert, von welcher sich ein Platinsalz $(C_{10}H_{17}N.2HCl)_2PtCl_4$ ableitet; ihre Constitution bleibt aufzuklären. — Fenchylamin $C_{10}H_{17}NH_2$ wird als Formylverbindung $C_{10}H_{17}NH.COH$ (Blättchen, welche theilweise bei 87°, völlig bei 112° schmelzen) erhalten, wenn man Fenchon 3 Stunden lang mit 2 Th. Ammoniumformiat auf 220—250° erhitzt; das freie Fenchylamin siedet bei 195°, hat $d_{23°} = 0.9095$, zieht Kohlensäure an, riecht ähnlich dem Piperidin und Bornylamin, hat $[\alpha]_D = -24° 63'$ und liefert ein schönkrystallisirtes Chlorhydrat und ein wasserhaltiges Platinsalz $(C_{10}H_{20}NCl)_2PtCl_4$; sein Acetyl- resp. Benzoylderivat schmilzt bei 92 resp. 89.5°. Wird Fenchon in Alkohol mit Natrium versetzt, so entsteht Fenchylalkohol $C_{10}H_{17}.OH$, eine weisse Krystallmasse vom Schmelzpunkt 40—41°; er hat $d_{50°} = 0.933$ und $[\alpha]_D = -10° 35'$ und siedet bei 201°. Er wird durch Erhitzen mit Salpetersäure wieder in Fenchon zurückverwandelt und, in Petrol-

äther oder Chloroform gelöst, durch Phosphorpentachlorid in Fenchylchlorid $C_{10}H_{17}Cl$ (Siedepunkt 84—86° bei 14 mm Druck; $d_{21°} = 0.9830$) übergeführt, welches durch Erhitzen mit Anilin übergeht in Fenchen $C_{10}H_{16}$ und Phenylfenchylamin $C_{10}H_{17}.NHC_6H_5$ (aus Alkohol in Nadeln vom Schmp. 93—94°). Das Fenchen siedet bei 158—160°; hat $n_D = 1.46900$ bei 20° und $d_{20°} = 0.864$, (Mol.-Refr. = 43.84; ber. für $C_{10}H_{16}$ = 43.54); es addirt Brom; durch Permanganat wird es zu einer anscheinend einbasischen Säure $C_{10}H_{16}O_3$ vom Schmp. 137—138° oxydirt. — Die früher (*diese Berichte* XXIV, Ref. 15 oben) aufgestellten Formeln für Campher und Fenchon geben die Beziehungen beider zu einander nicht richtig wieder, weil auf Grundlage jener Symbole aus Bornylchlorid und Fenchylchlorid durch Austritt von HCl derselbe Kohlenwasserstoff hervorgehen müsste, während thatsächlich Camphen bezw. Fenchen sich bildet. Gabriel.

Ueber die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Imide zweibasischer Säuren. [I. Abhandlung.] **Ueber Dichlormaleïnanilchlorid**, von Richard Anschütz und Charles Beavis (*Lieb. Ann.* 268, 156—163). Kauder (*diese Ber.* XVIII, Ref. 185) hat durch Einwirkung von Succinanil auf Phosphorpentachlorid und Behandlung des Reactionsproductes mit Wasser und Alkohol Dichlormaleïnanil $C_2Cl_2(CO)_2NC_6H_5$ erhalten, aber nicht nachgewiesen, dass letzteres vor jener Behandlung schon fertig gebildet in dem Reactionsproduct vorlag. Schreibt man dem Succinanil die symmetrische Formel zu, so könnte man unter Berücksichtigung der Thatsache, dass ein Abkömmling der Dichlormaleïnsäure entsteht, die Einwirkung des Pentachlorids, wie folgt, ausdrücken:

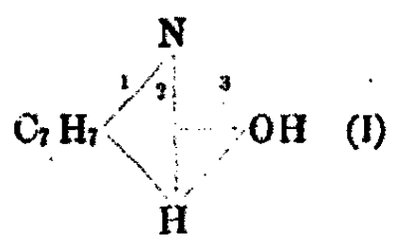
$$C_2H_4(CO)_2NC_6H_5 + 4PCl_5 = POCl_3 + 3PCl_3 + 4HCl + C_2Cl_2{<}^{CCl_2}_{CO}{>}NC_6H_5.$$

In der That haben die Verfasser das erwartete Dichlormaleïnanilchlorid $C_4Cl_4ONC_6H_5$ erhalten, als sie die beiden Componenten im angegebenen Verhältnisse schliesslich auf 130° erhitzten und den Rückstand im luftverdünnten Raum destillirten. Die Substanz siedet bei 179° (11 mm) und krystallisirt aus Petroläther oder Eisessig in Prismen vom Schmp. 123—124°. Sie verwandelt sich 1. durch kochendes Wasser in Kauder's Dichlormaleïnanil (203°) und 2. durch Kochen mit Methyl- bezw. Aethylalkohol in Dichlormaleïnanildimethyläther bezw. -diäthyläther $C_4Cl_2(OCH_3)_2ONC_6H_5$ bezw. $C_4Cl_2(OC_2H_5)_2O.NC_6H_5$, welche Prismen vom Schmp. 110° bezw. 96—97° darstellen. — Vielleicht wird es gelingen, die beim Uebergang des Succinanils in Dichlormaleïnanilchlorid wahrscheinlich auftretenden Zwischenproducte (resp. deren Umsetzungsproducte) zu fassen: beispielsweise erhielten die Verfasser, als sie 1 Mol. Succin-

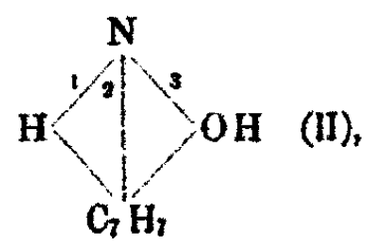
anil mit nur 3 Mol. Phosphorpentachlorid und dann mit Methylalkohol behandelten, eine Verbindung $C_{11}H_9Cl_2NO = C_4HCl_2O(OCH_3)NC_6H_5$ vom Schmp. 91°, deren Constitution noch zu ermitteln ist. Gabriel.

Ueber Alkylderivate des Hydroxylamins; [II. Abhandlung], von Robert Behrend und Ernst König (*Lieb. Ann.* 268, 175 bis 223). Für die Erklärung der stereochemischen Isomerie der Hydroxylaminderivate kommen zur Zeit die drei verschiedenen Hypothesen von Hantzsch und Werner, von Behrend und von Auwers-Meyer (*diese Berichte* XXIII) in Betracht. Sie alle lassen die Existenz je zweier structuridentischer, aber stereochemisch verschiedener Derivate des Hydroxylamins voraussehen, in denen die drei Valenzen des Stickstoffs durch drei verschiedene Radicale gesättigt sind, und zwar sollten die Isomeren enantiomorph sein, also ähnliche Unterschiede aufweisen, wie die beiden optisch activen Weinsäuren.

Das β-Benzylhydroxylamin sollte nach jenen Hypothesen, wenn man z. B. die Schreibweise von Hantzsch-Werner benutzt, in folgenden 2 Formen existiren:

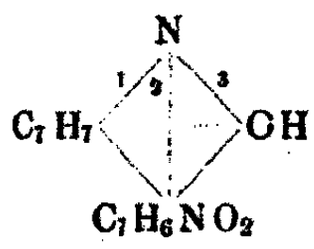


(I)



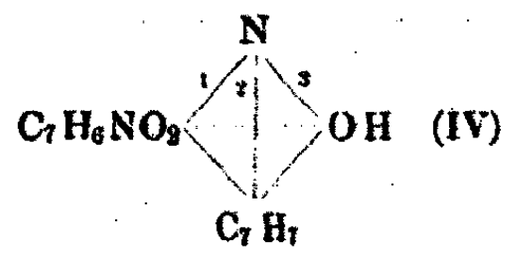
(II),

doch haben sich an dieser Base, obgleich sie auf 3 verschiedenen Wegen (vgl. *diese Berichte* XXII, 429 und XXIII, Ref. 402) dargestellt worden ist, irgend welche Verschiedenheiten nicht erkennen lassen. Die Base besitzt mithin entweder die durch eine der beiden Formeln (I oder II) ausgedrückte Constitution, oder sie ist eine Verbindung gleicher Theile der beiden Isomeren, wie die Traubensäure aus Rechts- und Linksweinsäure besteht. Ist letzteres der Fall, so sollten sich die enantiomorphen Modificationen in üblicher Weise trennen lassen, z. B. durch Combination mit optisch activen Säuren: dahinzielende Versuche der Verfasser mit Weinsäure (auch mit Mandelsäure) hatten jedoch keinen Erfolg. (Vgl. auch Kraft, *diese Berichte* XXIII, 2780). Da nun β-Benzylhydroxylamin, wie erwähnt, möglicherweise keine Verbindung beider Modificationen, sondern nur eine derselben, z. B. die durch Formel I ausgedrückte darstellt, so muss, wenn man statt des am Stickstoff haftenden Wasserstoffs *p*-Nitrobenzyl einführt, die Verbindung



(III)

entstehen; die stereochemisch isomere Verbindung



(IV)

wird sich bilden, wenn man auf analogem Wege β-Nitrobenzylhydroxylamin bereitet und in dieses Benzyl einführt. Die Verfasser haben deshalb zunächst β-*p*-Dinitrobenzylhydroxylamin $(C_7H_6NO_2)_2NOH$ (asymmetrische Krystalle vom Schmp. 157—158°) dargestellt, dies durch Ferricyankalium und Alkali oxydirt zu *p*-Nitrobenzyl-iso-*p*-nitrobenzaldoxim, $C_6H_4NO_2.CH(\diagdown O \diagup)N.C_7H_6NO_2$ (mikroskopische Kügelchen, schnell erhitzt bei 227—228° unter Zerfall schmelzend) und daraus durch Spaltung mit Salzsäure β-Nitrobenzylhydroxylamin gewonnen. Das aus letzterem durch Benzylirung bereitete β-Nitrobenzylbenzylhydroxylamin erwies sich nun identisch nicht nur mit der von Behrend und Leuchs (*diese Berichte* XXIII, Ref. 402) aus Nitrobenzylhydroxylamin, sondern auch mit der aus Benzylhydroxylamin bereiteten Base. Damit ist bewiesen, dass, wenn die beiden als enantiomorph angenommenen Formen nicht identisch sind, bereits im Benzyl- bzw. Nitrobenzylhydroxylamin beide Formen in gleicher Menge vorhanden sind. — Die Verfasser haben nun dem weiteren Einwande, dass Verschiedenheiten, wie sie durch die Formeln III und IV angedeutet werden, keinen Ausdruck in einem verschiedenen physikalischen Verhalten der Verbindungen zu finden brauchen, durch folgendes Experiment zu begegnen versucht. Wenn das aus Benzylhydroxylamin gewonnene Product 1-Benzyl-2-Nitrobenzylhydroxylamin (Formel III), und das aus Nitrobenzylhydroxylamin bereitete 1-Nitrobenzyl-2-Benzylhydroxylamin (Formel IV) darstellt, so musste unter der Voraussetzung, dass das an der Affinität 2 des Stickstoffs haftende Radical leichter als das andere bei der Oxydation angegriffen wird, aus III nur (oder vorwiegend) Benzylisonitrobenzaldoxim, aus IV vorwiegend (oder nur) Nitrobenzylisobenzaldoxim entstehen: thatsächlich bildeten sich aber aus den auf den beiden Wegen gewonnenen Körpern die beiden Aldoxime und zwar genau in demselben Mengenverhältnisse (ca. 70 pCt. : ca. 20 pCt.). Die beiden Basen verhalten sich also auch bei der Oxydation völlig gleich; die beiden als enantiomorph angenommenen Formen der betreffenden Hydroxylaminderivate sind demnach vorläufig als identisch anzusehen (oder ihre Trennung ist noch nicht gelungen). (Ueber den experimentellen Theil der Untersuchung vergl. auch *diese Berichte* XXIII, 2750). — Zum Schluss der vorliegenden Arbeit theilen Verfasser ihre Beob-

achtungen über die Oxydation des β-Benzylhydroxylamins mit, über welche eine kurze Notiz bereits in *diesen Berichten* XXIII, 1773 vorliegt. Verfasser nennen das Oxydationsproduct $(C_7H_7)_2(NO)_2$, welches früher als dimoleculares Nitrosotoluol bezeichnet worden ist, jetzt Bisnitrosylbenzyl (Schmp. 128—130°); es krystallisirt monosymmetrisch. — Wird β-Benzylhydroxylamin mit Salpetrigsäure oxydirt, so entstehen schliesslich, wenigstens theilweise, dieselben Producte, wie bei der oben erwähnten Oxydation mit Chromsäure, doch gelingt es, die Reaction bei einem Zwischenproduct, dem Nitroso-β-benzylhydroxylamin $C_7H_8N_2O_2$ (= $C_7H_7.H.NO.NO$ oder $C_7H_7N[NO].OH$) aufzuhalten. Letzteres wird aus Aether durch Petroläther in flachen Prismen vom Schmp. 77—78° abgeschieden, löst sich in fixem und kohlensaurem Natron und liefert mit Natriumalkoholat und Benzylchlorid behandelt ein Benzylderivat des Nitroso-β-benzylhydroxylamins (Blättchen vom Schmp. 58—59° aus verdünntem Alkohol); dies ist verschieden von Walder's $(C_7H_7)_2N.O.NO$ (*diese Berichte* XIX, 3293), welches Verfasser übrigens nicht zu erhalten vermochten. Nitroso-β-benzylhydroxylamin zerfällt, wenn es nicht ganz rein, beim Aufbewahren unter Bildung eines Oeles; trägt man die Nitrosoverbindung allmählich in Eisessig ein, so zersetzt sie sich in Bisnitrosylbenzyl, ein Oel, Benzaldoxim, Stickstoff und Stickoxyd bezw. Stickstofftetroxyd.

Gabriel.

Ueber einige Azoverbindungen, von H. Limpricht (*Lieb. Ann.* **263**, 224—245). Verfasser beschreibt die folgenden, bei der Einwirkung von Diazokörpern auf Oxysäuren erhaltenen Azoverbindungen. I. Azobenzolsalicylsäure (Stebbins, *diese Berichte* XIII, 716) aus Benzol in gelben Nadeln vom Schmp. 218°; ihr Methylester, röthlichgelbe Blättchen vom Schmp. 108°; ihr Aethylester, gelbe Blättchen vom Schmp. 101° und ihr Phenylester, gelbrothe Krystalle vom Schmp. 121°, werden aus den entsprechenden Salicylestern erhalten. Neben dem Phenylester erhält man den in Natronlauge löslichen Disazobenzolsalicylsäurephenylester

$$(C_6H_5N_2)_2C_6H_2(OH)CO_2C_6H_5,$$

in körnigen Krystallen vom Schmp. 148°. Azobenzolsalicylsäureamid, hellgelbe Nadeln vom Schmp. 240°, wird aus dem Methyl- oder Aethylester gewonnen; das entsprechende Anilid, bronzefarbene Blättchen vom Schmp. 188—189°, entsteht aus dem Salicylanilid. Wenn man Azobenzolsalicylsäure mit Phosphorpentachlorid bis auf 150° erhitzt und den Rückstand mit Ammoniak resp. Anilin behandelt, so erhält man Azobenzol-*o*-chlorbenzamid resp. -anilid in gelben Krystallen vom Schmp. 210° resp. 198°.

II. Azobenzol-*m*-oxybenzoësäure, aus Benzol in goldgelben Nadeln vom Schmp. 213°, wird durch Zinnchlorür reducirt zu Amido-

m-Oxybenzoësäure ($OH : CO_2H : NH_2 = 1 : 3 : 4$), welche Prismen bildet, bei 230° dunkel wird, bei 235° schmilzt, beim Erhitzen im Kohlensäurestrome *p*-Amidophenol liefert und sich verwandeln lässt in Jod-*m*-oxybenzoësäure, die von 160—170° an sublimirt, bei 196° schmilzt und anscheinend mit $^1/_2 H_2O$ krystallisirt.

III. *p*-Oxybenzoësäure vereinigt sich mit Diazobenzolsalzen immer unter Abspaltung von Kohlensäure und Bildung von Phenolderivaten: man erhält 1. mit Diazobenzolchlorid: Disazobenzolphenol $(C_6H_5N_2)_2C_6H_3OH$, ferner gelbrothe Nadeln vom Schmp. 213—215° ($C_{12}H_{10}N_2O$?) und Azobenzolphenol $C_6H_5N_2.C_6H_4OH$, 2. mit Diazosulfanilsäure: Azobenzolsulfonsäurephenol (entgegen Griess, *diese Berichte* XV, 2190, nach welchem nicht Kohlensäure austritt), dessen Baryumsalz $[SO_3.C_6H_4.N_2.C_6H_4OH]_2Ba, H_2O$ rothe Tafeln bildet.

IV. Azobenzol-*β*-resorcylsäure, $C_6H_2(CO_2H)(OH)_2N_2C_6H_5$ (1 : 2 : 4 : 5), krystallisirt aus Aceton in dunkelrothen Nadeln, die bei ca. 189° schmelzen, aber schon zuvor unter Kohlensäureabgabe sich aufblähen; daneben tritt Disazobenzolresorcin $(C_6H_5N_2)_2.C_6H_2(OH)_2$, in dunkelrothen Nadeln vom Schmp. 217° (vergl. v. Kostanecki, *diese Berichte* XXI, 3114) auf. Gabriel.

Zur Darstellung des Brenztraubensäure-Glycidäthers (Glycuvinsäure) wird nach Carl Böttinger (*Lieb. Ann.* 268, 246—247) 5 g fein zerriebenes saures Kaliumsulfat im Kölbchen mit je 2.5 ccm Brenztraubensäure und eingedicktem Glycerin direct kurze Zeit über einer kleinen Flamme erhitzt; die zunächst klare, bald darnach weiche, blättrige Masse wird mit einem Glasstabe zerdrückt, zunächst mit Aether und dann mit Alkohol ausgekocht. Der ätherische Auszug hinterlässt, verdunstet, einen Syrup, den man mit dem gleichen Volumen Wasser verrührt; das anfangs ausfallende Oel erstarrt plötzlich zu Blättern des reinen Glycidäthers. Aus dem Alkoholauszug kann man durch Einengen, Wasserzusatz und Ausziehen mit Aether gleichfalls reichlich Glycidäther erhalten. Gabriel.

Zur Oxydation der Aniluvitoninsäure von Carl Böttinger (*Lieb. Ann.* 268, 247—248). Die Oxydation dieser Säure (= Methylchinolincarbonsäure) liefert, wie Verfasser früher (*diese Berichte* XIV, 133) gefunden hat, Pyridintricarbonsäure. Verfasser hat jetzt denselben Versuch (und zwar mit gleichem Erfolge) angestellt, weil Döbner und von Miller (*diese Berichte* XV, 3077, XIX, 1195) seine Angabe anscheinend übersehen und bei der Oxydation von Chinaldin und *α*-Alkylcinchoninsäuren nach ihrer Oxydationsweise nur Anthranilsäurederivate erhalten haben. Gabriel.

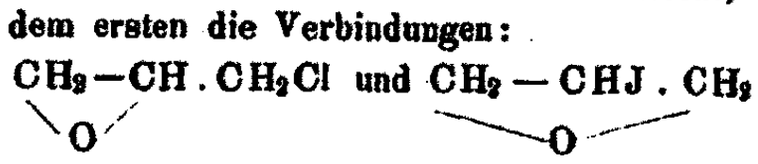
Ueber die Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf schwefelhaltige Substanzen, von Rudolf Benedikt und Max Bamberger (*Monatsh. für Chem.* 12, 1—4). Wie bereits Zeisel (1886) beobachtet hat, ist seine Methoxylbestimmung (Kochen der Substanz mit Jodwasserstoffsäure und Bestimmung des entwickelten Jodmethyls in Form von Jodsilber) nicht anwendbar für die Untersuchung schwefelhaltiger Methyläther, weil sich dem Jodsilber Schwefelsilber beimengt, und weil selbst nach vorhergegangener Entfernung des entwickelten Schwefelwasserstoffs die erhaltene Jodsilbermenge hinter der theoretischen zurückbleibt. Verfasser haben nun aufzuklären versucht, ob durch die Gegenwart von Schwefel die Methylbestimmung in allen Fällen oder nur dann gestört wird, wenn er sich in bestimmter Bindung befindet. Sie benutzten den von Benedikt und Grüssner angegebenen Apparat, dessen Kugeln mit 10 procentiger Jodcadmiumlösung und rothem Phosphor gefüllt waren, wodurch der Schwefelwasserstoff fast völlig zurückgehalten wurde; die Spuren Schwefelsilber, welche sich zuweilen mit niederschlagen, wurden dem Jodsilber nach Zeisel's Vorschrift durch verdünnte warme Salpetersäure entzogen. Die Versuche der Verfasser ergaben: Methylschwefelsaures Kali lieferte unter Abscheidung von Schwefel zu wenig Jodmethyl; als der Jodwasserstoffsäure Phosphor zugesetzt worden war, trat ein Verlust an Jodmethyl anscheinend durch Mercaptanbildung ein. Verfasser untersuchten deshalb Quecksilbermercaptid und fanden, dass Mercaptan durch Jodwasserstoffsäure von der Dichte 1.70 nicht angegriffen wird. Kaliumsulfat wird durch Jodwasserstoff zu Schwefelwasserstoff und Schwefel, und durch Jodwasserstoff und rothen Phosphor völlig zu Schwefel reducirt. Freie Schwefelsäure verhält sich gegen Jodwasserstoffsäure wie Kaliumsulfat. *p*-Phenolsulfosaures Kali giebt reichlich Schwefel und Schwefelwasserstoff und wird völlig zu Phenol reducirt. — Auch die Gegenwart schwefelhaltiger Substanzen wirkt, wenn sie methoxylhaltigen Körpern beigemischt sind, störend: als man nämlich Nitroeugenol und Kaliumsulfat mit Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor kochte, wurde zu wenig Jodmethyl erhalten. Gabriel.

Ueber einige Derivate des Glycerins, von A. Bigot (*Ann. Chim. Phys.* [6] 28, 433—495). Durch Einwirkung von Natrium auf Epichlorhydrin haben Hübner und Müller (*Lieb. Ann.* 154, 186) eine flüssige, bei 220°—225° siedende Verbindung erhalten, für welche durch spätere Versuche von Claus (*diese Berichte* X, 556) und Hanriot (*diese Berichte* XIII, 202) die Formel $C_6H_{10}O_2$ festgestellt worden ist. Verfasser hat auf eine Lösung von Epichlorhydrin in Aether bei 40° Natrium (etwa die Hälfte der dem Chlorgehalte des Epichlorhydrins äquivalenten Menge) einwirken lassen. Nachdem die Reaction beendet

und der Aether abdestillirt war, wurde Destillation im Vacuum eingeleitet. Unter 100° erhielt man neben unverändertem Epichlorhydrin und Spuren von Allylalkohol eine unter normalem Drucke bei 152° bis 153° siedende Substanz. Versucht man dieselbe von den letzten Mengen Chlor zu befreien, indem man sie mit wenig Natrium auf dem Wasserbade erwärmt, so verwandelt sie sich unter Aufschäumen in einen festen Körper, die dem Kautschuk ähnliche Verbindung, welcher Hanriot die Zusammensetzung $C_{16}H_{10}O_2 + 2\,NaCl$ zuschreibt. Sie fügt sich aber ebenso wenig einer bestimmten Formel, als die im Vacuum über 100° siedenden Antheile, welche sich vielmehr beim Erwärmen zu polymerisiren scheinen und fest werden, ohne dass es möglich ist, eine bestimmte Verbindung abzuscheiden. Auch das bei 223° siedende Glycol von Hübner und Müller oder das Dioxyd von Hanriot war darin nicht aufzufinden. Epibromhydrin und Epijodhydrin verhalten sich mit Natrium wie das Epichlorhydrin. — Die bei 152—153° siedende Verbindung besitzt nach der Analyse und Dampfdichte die Formel $C_6H_{10}O_2$ und wird vom Verfasser als Hexylendioxyd bezeichnet. Sie ist farblos, etwas leichter als Wasser und von angenehmem, charakteristischem Geruche. Mit Natriumbisulfit und Chlormagnesium geht sie Verbindungen ein und reducirt ammoniakalische Silberlösung und die Fehling'sche Flüssigkeit. Durch längeres Verweilen in der Wärme polymerisirt sie sich zu Verbindungen, welche über 200° sieden. Beim Erwärmen mit Wasser nimmt sie ein Molekül Wasser auf, besonders leicht, wenn dem Wasser etwas Schwefelsäure zugesetzt war. Die Verbindung $C_6H_{10}O(OH)_2$, Hexylenglycoloxyd, ist eine etwas zähe Flüssigkeit, welche unter 20 mm Druck bei 145° siedet, in Wasser, Alkohol und Aether löslich ist und einen zugleich süssen und stechenden Geschmack besitzt. Längeres Erwärmen mit angesäuertem Wasser bewirkt keine weitere Wasseraufnahme. Wird Hexylendioxyd mit Essigsäureanhydrid oder Eisessig in geschlossenen Röhren auf 180° erhitzt, so entsteht ein Diacetin-Oxyd, $C_6H_{10}O(OCOCH_3)_2$, ein schweres in Wasser unlösliches Oel, welches unter 15 mm Druck bei 141° siedet. — Leitet man in das abgekühlte Hexylenoxyd einen Strom von trockenem Chlorwasserstoff, so wird derselbe unter Erwärmung aufgenommen. Man erhält das Chlorhydrinoxyd $C_6H_{10}O.(OH)Cl$, eine farblose schwere Flüssigkeit, welche im Vacuum bei 104°—105° übergeht. Bromwasserstoff und Jodwasserstoff bilden die entsprechenden Verbindungen. — Nascirender Wasserstoff wirkt auf das Hexylendioxyd ein, doch konnten die Producte der Reaction nicht getrennt werden.

Isomeres Epichlorhydrin (β-Epichlorhydrin). Friedel u. Silva haben durch Einwirkung von Chlorjod auf Propylen Chlorjodpropylen, $CH_3-CHCl-CH_2J$, erhalten, welches durch Behandlung mit Kalihydrat Monochlorpropylen, $CH_3-CCl-CH_2$, lieferte. Nach Henry

(*diese Berichte* III, 351) entsteht durch die Reaction von Chlorjod auf Allylalkohol ein Chlorjodhydrin, welches durch Kali in normales Epichlorhydrin verwandelt wird. In diesem Falle kann also das Jod nicht die Stelle am Ende der Kette einnehmen, wie bei der Einwirkung von Chlorjod auf Propylen, es müsste denn bei der Reaction mit Kaliumhydroxyd eine moleculare Umsetzung eintreten. Diesen Widerspruch zu heben wurde der Versuch von Henry wiederholt. Lässt man Chlorjod tropfenweise zu Allylalkohol treten, welcher mit gepulvertem Eise vermischt ist, so scheidet sich ein schweres Oel ab, welches getrocknet und im Vacuum destillirt wird. Das zum grössten Theile bei 140° übergehende Destillat ist eine Mischung von Chlorjodhydrinen, welche durch Destillation nicht getrennt werden können. Man löst dieselben in dem mehrfachen Volumen Aether, verbindet den Kolben mit einem ansteigenden Kühler, erwärmt bis auf 40° und trägt durch eine weite Röhre fein gepulvertes, durch Schmelzen völlig entwässertes Natriumhydroxyd in kleinen Antheilen ein. Jedesmal wird eine lebhafte Wärmeentbindung beobachtet. Sobald die ätherische Lösung röthliche Färbung annimmt, giebt man eine neue Portion Natriumhydroxyd hinzu und bewegt während der ganzen Operation den Kolbeninhalt heftig. Bleibt die Flüssigkeit farblos, so ist die Reaction beendet. Man löst die Mineralsubstanzen mit Wasser und destillirt nach Entfernung des Aethers im Vacuum. Der zwischen 40 und 120° übergehende Antheil enthält: Allylalkohol, gewöhnliches Epichlorhydrin (Siedep. 115—116°), ein isomeres Epichlorhydrin (Siedep. 132—134°), gewöhnliches Epijodhydrin, welches bei 160 bis 162° (nach Reboul bei 168°) siedet und isomeres, bei 172—174° siedendes Epijodhydrin. Durch die Einwirkung von Chlorjod auf Allylalkohol scheinen sonach zwei Chlorjodhydrine entstanden zu sein $CH_2OH.CHJ.CH_2Cl$ und $CH_2O.CHCl.CH_2J$. Auf beide wirkt das Kali, indem es entweder Jod oder Chlor entfernt; es entstehen sonach aus dem ersten die Verbindungen:



$$CH_2-CH.CH_2Cl \text{ und } CH_2-CHJ.CH_2$$
$$\quad O \qquad\qquad\qquad\qquad O$$

aus dem zweiten

$$CH_2-CH.CH_2J \text{ und } CH_2-CHCl.CH_2.$$
$$\quad O \qquad\qquad\qquad\qquad O$$

Ausser den beiden oben erwähnten Chlorjodhydrinen besteht vielleicht noch ein drittes, $CH_2J-CHOH-CH_2Cl$, das von Reboul aus Epichlorhydrin und Jodwasserstoff erhalten wurde. — Die Möglichkeit der leichten Trennung beider Epichlorhydrine beruht auf ihrem Verhalten gegen angesäuertes Wasser. Das gewöhnliche Epichlorhydrin löst sich bei 100° rasch in demselben und bleibt darin gelöst,

weil es sich in Monochlorhydrin umwandelt, während β-Epichlorhydrin beim Erkalten der Lösung unverändert sich ausscheidet. β-Epichlorhydrin siedet bei 132—134°; durch den Siedepunkt sowie durch sein Verhalten gegen Kaliumacetat unterscheidet es sich vom isomeren Chloraceton; wegen der Schwierigkeit, mit welcher es Brom aufnimmt, kann es nicht als der noch unbekannte Monochlorallylalkohol $CH_2OH - CCl - CH_2$ angesprochen werden. Es ist eine Flüssigkeit, schwerer als Wasser, welche mit Wasser oder Chlorwasserstoff sich kaum vereinigen lässt. Durch Cyankalium wird es nicht angegriffen. Durch längere Behandlung mit Kaliumacetat wird es in höher siedende Producte übergeführt, die keinen bestimmten Siedepunkt zeigen; ebenso verhält sich Silberacetat, man kann auf diesem Wege das isomere Glycid nicht erhalten. Durch Jodkalium wird es in Epijodhydrin, durch Phosphorpentachlorid in das Epidichlorhydrin von Friedel und Silva übergeführt. Nascirender Wasserstoff reducirt es zu Allylalkohol

$$\underbrace{CH_2 - CHCl - CH_2}_{O} + H_2 = CH_2OH . CH : CH_2 + HCl.$$

Untersuchung über den unbekannten isomeren Allylalkohol. Die Bildung von zwei Epichlorhydrinen bei Einwirkung von Brom auf Allylalkohol ist durch die Annahme, dass der Allylalkohol ein Gemenge zweier isomerer Verbindungen sei, ebenso erklärbar als durch moleculare Umsetzung. Neben verschiedenen fruchtlosen Versuchen, den zweiten Allylalkohol aufzufinden, wiederholte Verfasser auch den Versuch von Hübner und Müller, das symmetrische Dichlorhydrin durch Natrium zu reduciren, in der Absicht, durch Anwendung einer ungenügenden Menge Natrium die etwa entstehenden intermediären Producte zu erhalten. Bei der Reaction, bei welcher etwa zwei Drittel der theoretischen Menge Natrium auf die ätherische Lösung des Dichlorhydrin wirkten, entwickelte sich Gas, ein Gemenge von Propylen und Wasserstoff. Die Lösung in Aether enthielt neben unverändertem Dichlorhydrin gewöhnliches Epichlorhydrin und gewöhnlichen Allylalkohol. Die ausgeschiedene Masse bestand nur aus Chlornatrium, frei von Natriumallylat, denn die wässerige Lösung reagirte neutral. Die Bildung des Allylalkohols lässt durch folgende Formeln sich veranschaulichen

1. $CH_2Cl - CHOH - CH_2Cl + Na = NaCl + H + \underbrace{CH_2 - CH}_{O} - CH_2Cl$

2. $\underbrace{CH_2 - CH}_{O} - CH_2Cl + Na + H = NaCl + CH_2OH . CH : CH_2.$

Epichlorhydrin tritt also als intermediäres Product auf; das Natrium entzieht dem Chlorhydrin zugleich das Chlor und den Wasserstoff

des benachbarten Hydroxyls. Zur weiteren Prüfung dieser Anschauung wurde die Einwirkung von Natrium auf Monochlorhydrin in ätherischer Lösung studirt. Die angewendete Menge Natrium war etwas geringer als zur völligen Reduction des Chlorhydrins nöthig gewesen wäre. Während der Operation entwickelt sich fortwährend Wasserstoff, frei von Propylen. Das ausgeschiedene Chlornatrium, welches mit einer in Aether wenig löslichen zähen Flüssigkeit getränkt erscheint, ist frei von organischen Natriumverbindungen. Als Reductionsproduct des Monochlorhydrins trat Glycid auf:

$$CH_2OH-CHOH-CH_2Cl + Na = NaCl + H + CH_2OH-\underset{\diagdown O \diagup}{CH-CH_2}.$$

Das Glycid siedet bei 160—161° und zersetzt sich leicht bei der Destillation grösserer Mengen, wobei Acrolein auftritt. Mit Eisessig und Essigsäureanhydrid verbindet es sich zu einem Gemenge verschiedener Acetine. Lässt man in das in Aether gelöste Glycid Chloracetyl träufeln, so erhält man zwei gechlorte Acetine, deren eines bei 218—220°, deren anderes bei 228—231° siedet. Die Isomerie ist erklärbar durch die beiden Formeln $CH_2Cl-CH.OCOCH_3-CH_2OH$ und $CH_2.OCOCH_3-CHCl-CH_2OH$. (Ein drittes erhielt Reboul durch Erwärmen von Epichlorhydrin mit Essigsäure, Siedep. 240°).

Einwirkung des Natriums auf die Chloracetine des Glycerins. Auf Chlordiacetin $CH_2Cl-CH(OCOCH_3)-CH_2(OCOCH_3)$ wirkt Natrium nicht ein. Aus Dichloracetin $CH_2Cl-CH(OCOCH_3)-CH_2Cl$ und Natrium wird Allylacetat erhalten, welches von dem schon bekannten Allylacetat nicht verschieden erscheint. Aus Chloracetin $CH_2(OCOCH_3)-CHCl-CH_2OH$ und Natrium entsteht unter Wasserstoffentbindung das Acetat des Glycids, welches bei 167—169° siedet. — Die beschriebene Darstellung des Glycids bietet gute Ausbeute.

Schertel.

Untersuchungen über die Sulfinide. VII. Ueber einige Derivate des Benzoylsulfinides und die Veränderungen des Geschmackes derselben durch Aenderungen in der Zusammensetzung, von Rudolf de Roode (*Amer. Chem. Journ.* 18, 217—232. Vergl. *diese Berichte* XVIII, Ref. 21; XIX, Ref. 835; XX, 2274b). Bei der Darstellung des *p*-Bromsulfinides haben Remsen und Bayley beobachtet, dass dasselbe zweierlei Geschmack besitze, einen süssen und einen bitteren. Howell und Kastle in einer Arbeit über die Geschmacksnerven wollen bemerkt haben, dass der süsse Geschmack von den Nerven an der Zungenspitze, der bittere von den Nerven an der hinteren Zunge empfunden werde. Dieses war Veranlassung, die übrigen Parahalogensulfinide zu untersuchen. Parafluortoluolorthosulfonsäure. *p*-Diazotoluol-*o*-sulfonsäure (siehe Ascher, *Lieb. Ann.* 161, 8) wurde mit Fluorwasserstoffsäure behandelt, zur Syrup-

consistenz eingedampft, verdünnt und mit Kalk neutralisirt. Die Lösung gab mit Eisenchlorid blaue Färbung, herrührend von etwas *p*-Kresolsulfonsäure. Das Kalksalz krystallisirt schwierig, das Baryumsalz bildet kleine glänzende Schuppen, $(C_7H_6O_3SF)_2Ba + H_2O$ (die Gegenwart von Fluor wurde bei dieser wie bei den übrigen Verbindungen nur qualitativ festgestellt). Das Kaliumsalz krystallisirt aus concentrirter Lösung in grossen glänzenden Schuppen, wahrscheinlich von der Formel $C_7H_6O_3SFK + 2H_2O$. — *p*-Chlortoluolorthosulfonsäure wurde nach der beschriebenen Methode dargestellt und lieferte Salze von den bekannten Eigenschaften. Ebenso die *p*-Bromtoluolorthosulfonsäure, deren Kaliumsalz dünne glänzende Schupppen von der Formel $C_7H_6O_3SFK + H_2O$ bildet. — Die *p*-Jodtoluolorthosulfonsäure lieferte ein Kaliumsalz, welches mit demjenigen von Glassner's β-Jodtoluolsulfonsäure (*diese Berichte* VIII, 561) identisch war. — *p*-Fluortoluolsulfonamid aus dem Säurechlorid durch Behandeln mit concentrirtem wässerigem Ammoniak erhalten, krystallisirt aus Alkohol in grossen, durchsichtigen, orthorhombischen, in Domenflächen endigenden Prismen, aus heisser wässeriger Lösung in langen, weissen Nadeln, die bei 155° schmelzen. Das Amid der *p*-Chlorverbindung entspricht dem von Heffter (*Lieb. Ann.* 221, 209) beschriebenen, dasjenige der *p*-Bromverbindung ist identisch mit demjenigen von Hübner und Post, das Jodderivat mit dem von Glassner dargestellten. — Aus den Amiden wurden nach bekanntem Verfahren die Sulfinide und deren Calciumsalze dargestellt, die sämmtlich in radialgruppirten weissen Nadeln krystallisiren und denselben Krystallwassergehalt besitzen ($[C_7H_3O_3SF]_2Ca + 7^1/_2 H_2O$). Aus den Calciumsalzen wurden die Sulfinide durch Salzsäure gefällt. *p*-Fluorsulfinid krystallisirt in langen weissen Nadeln, die beim Trocknen in Körner zerfallen. Dasselbe ist so süss wie das Benzoylsulfinid, mit schwach bitterem Nachgeschmacke. Schmelzpunkt 200°—202°. — *p*-Chlorsulfinid bildet perlglänzende dünne Schuppen, die bei 218° schmelzen. Es besitzt sowohl ausgeprägt süssen, als auch bitteren Geschmack. Denselben doppelten Geschmack, wenn auch schwächer, besitzt das von Remsen und Bayley (*diese Berichte* XIX, Ref. 835) beschriebene *p*-Bromsulfinid. Das *p*-Jodsulfinid tritt in feinen weissen Nadeln auf, die bei 230°—232° schmelzen. Es besitzt keinen süssen, sondern nur schwach bitteren Geschmack. Schertel.

Ueber die Zusammensetzung gewisser Petroleume und Raffinirrückstände. I. Die Schwefelverbindungen im Ohiopetroleum, von Charles F. Mabery und Albert W. Smith (*Americ. Chem. Journ.* 13, 232—244; siehe auch: *diese Berichte* XXII, 3303 b). Werden die verschiedenen Destillate der Ohioöle mit concentrirter Schwefelsäure geschüttelt, so werden die Schwefelverbindungen

in Verbindung mit der Schwefelsäure theilweise entfernt. Sättigt man die Säure mit Bleicarbonat, so erhält man durch vorsichtiges Eindampfen Bleisalze, welche durch Erhitzen leicht zersetzt werden unter Bildung von Schwefelblei. Wird die saure Lösung durch Kalk neutralisirt, so bilden sich unbeständige Kalksalze, aus welchen durch Destillation mittels Dampfs die Sulfide abgeschieden werden. Die Destillation muss unter vermindertem Drucke, welcher 150 mm nicht übersteigt, geschehen, um Verluste durch Zersetzung der Schwefelöle zu umgehen. Eine so erhaltene Mischung von Schwefelölen war farblos, besass das spec. Gewicht 0.9245 bei 16.5° und enthielt 14.9 pCt. Schwefel. Alle Destillate derselben gaben mit alkoholischer Quecksilberchloridlösung Niederschläge, die entweder krystallisch oder als dicke zähe Oele erschienen. Auch die Platinverbindung, R_2SPtCl_4, wurde leicht gebildet. Folgende Schwefelverbindungen wurden abgeschieden: Methylsulfid (aus der Rohnaphtha durch Schütteln mit in Wasser gelöstem Quecksilberchlorid), Aethylsulfid, Aethylpropylsulfid (Sdp. 110—112°), normales Propylsulfid, Aethylpentylsulfid (Sdp. 158—159°), Isobutylsulfid (Sdp. 170—176°), normales Butylsulfid (Sdp. 180—185°), Butylpentylsulfid (Sdp. 185—190°), Pentylsulfid und Hexylsulfid (Sdp. 225—235°). Ausser diesen war noch eine beträchtliche Menge höher siedender Sulfide vorhanden, welche nicht näher untersucht wurden. Schertel.

Physiologische Chemie.

Versuche über den Einfluss von Calcium-, Natrium- und Kaliumsalzen auf die Entwickelung der Eier von Fröschen und das Wachsthum der Kaulquappen, von Sydney Ringer (*Journ. of physiol.* 11, 79—84). In Fortsetzung früherer Versuche (*diese Berichte* VII, 118, 291) verglich Verfasser die Entwickelung der Eier und Larven von Fröschen in destillirtem Wasser und in reinen Lösungen der genannten Salze. Herter.

Notizen über die Wirkungsart von Rennin und Fibrinferment, von A. Sheridan Lea und W. Lee Dickinson (*Journ. of physiol.* 11, 307—311). Verfasser haben den Versuch Fick's (*diese Berichte* XXIII, Ref. 666) wiederholt; sie schichteten unter auf 40° erwärmte Milch eine Lösung von Labferment (welches sie als »Rennin« bezeichnen) bei möglichster Vermeidung einer Mischung beider Flüssigkeiten. Abweichend von F. beobachteten sie, dass die

oberen Schichten der Milch lange flüssig blieben. Aehnliches wurde für Blut und Fibrinferment constatirt. Es muss also hier wie bei anderen wahren Fermentwirkungen das Ferment mit dem Gerinnungssubstrat in directe Berührung kommen. (In Uebereinstimmung mit Latschenberger, *Centralbl. f. Physiol.* 4, 1.) Herter.

Der Einfluss gewisser Salze auf den Gerinnungsakt, von Sydney Ringer und Harrington Sainsbury (*Journ. of physiol.* 11, 369—383). Verfasser vergleichen die Muskelcontraction mit der Blutgerinnung; sie führen aus, wie beide durch Kalisalze (Chloride) behindert, durch Kalksalze gefördert werden. Natriumchlorid wirkt noch stärker als das Kaliumsalz auf die Gerinnung; Strontium- und Baryumchlorid wirken wie das Kalksalz, aber schwächer. Verfasser haben auch Versuche mit pathologischen Exsudaten und mit Milch angestellt. Herter.

Notiz über Blutegelextract und seine Wirkung auf das Blut, von W. L. Dickinson (*Journ. of physiol.* 11, 566—572). Das nach mehrtägiger Einwirkung von Alkohol aus den Vordertheilen der Blutegel erhältliche Wasserextrakt (5—10 ccm pro Blutegel) hat kräftige gerinnungshemmende Wirkung (Haycraft, *diese Berichte* XVIII, Ref. 163, *Proc. roy. soc.* 36). Dasselbe zeigt Albumose-Reactionen; Pepton scheint es nicht zu enthalten. Die active Substanz ist fällbar durch Ammoniumsulfat und von der Albumose nicht zu trennen. Blutplasma, welches durch das Extract flüssig erhalten ist, enthält das Fibrinogen unverändert; durch Kohlensäure oder Neutralisation mit Essigsäure wird Gerinnung nicht hervorgerufen, auch nicht durch destillirtes Wasser, wenn die Blutkörperchen entfernt sind, wohl aber durch Ueberschuss von Fibrinferment (5 pCt. NaCl-Extract von Fibrin). Verf. bestätigt die Zerstörung von Fibrinferment durch das Extract. Auch das Zellglobulin-β von Halliburton verliert dadurch seine fibrinoplastische Wirkung scheinbar ohne chemische Veränderung. Herter.

Wirkung der Ligatur der Leberarterie auf die glykogenbildende Function der Leber, von G. Arthaud und L. Butte (*Arch. de physiol. norm. et pathol.* 22, 168—176). Die Versuche über die Obliteration der Vena portae lassen schliessen, dass das Pfortaderblut für die Functionen der Leber nicht unbedingt nöthig ist. Ueber den Einfluss der Leberarterie stimmen die Angaben der Autoren nicht gut überein. Verfasser unterbanden bei Hunden die Arteria hepatica unter antiseptischen Cautelen. Die Thiere starben am 5. oder 6. Tage. Die Leber war zu dieser Zeit völlig frei von Glykogen und von Zucker. Der Harnstoffgehalt derselben betrug 0.032—0.063 pCt. (im Blut fanden Verfasser 0.046—0.064 pCt.). Herter.

Ueber die Messung der respiratorischen Verbrennungen bei den Vögeln, von Charles Richet (*Arch. de physiol. norm. et pathol.* 22, 483—495). Verfasser erhielt folgende Mittelwerthe:

Species	Körpergewicht kg	Kohlensäure pro Kilogr. u. Stunde g	Respiratorischer Quotient
Gans	2.975	1.490	0.80
Pute	2.650	1.319	0.71
Huhn	1.820	1.665	0.83
»	1.500	1.755	0.83
Ente	1.740	2.270	0.74
Taube	0.325	3.360	0.79
Distelfink	0.021	12.582	0.71

Der respiratorische Quotient der Vögel war im Mittel 0.775; Regnault und Reiset fanden 0.793. Bei gleichem Gewicht schieden die Wasservögel (Gans, Ente) durchschnittlich mehr Kohlensäure aus, als die Puten und Hühner. Bei Berechnung der Kohlensäure-Zahlen auf die Einheit der Körperfläche (1000 Quadratcm.) erhält man für grössere Vögel Werthe zwischen 0.92 und 1.96 g, für kleinere (mittleres Gewicht 21.8 g) ist dieser Werth erheblich höher, 3.22 g, was Verfasser durch die lebhaften Bewegungen derselben erklärt. Schliesslich giebt Richet eine Berechnung der beim Fluge der Tauben geleisteten Arbeit. Herter

Exacte Dosirung der Kohlensäure in den Muskeln und im Blut, von M. Grehant (*Arch. de physiol. norm. et pathol.* 22, 533 bis 539). In einem Kolben mit langem Hals werden 10 g Muskel resp. Blut mit Barytwasser auf dem Wasserbad erwärmt, bis das Gewebe sich aufgelöst hat, dann wird mit Salzsäure übersättigt und die sich entwickelnde Kohlensäure mittels der Quecksilberpumpe volumetrisch bestimmt. So wurde bei einem normalen Kaninchen 39 ccm Kohlensäure in 100 g Muskel und 34 ccm im Blut gefunden. Bei Einathmung eines Gasgemisches mit 80 pCt. Sauerstoff und 20 pCt. Kohlensäure stieg bei einem Hund die Kohlensäure des Blutes auf 70 ccm, die der Muskeln auf 72 ccm. Bei Athmung eines Gemisches mit 45 pCt. Kohlensäure und 18.5 pCt. Sauerstoff fanden sich bei einem Kaninchen 90.9 ccm Kohlensäure im Blut und 130 ccm in den Muskeln. Herter.

Notiz über ein amylolytisches Ferment in der Magenschleimhaut des Schweins, von Gertrude Southall und John Berry Haycraft (*Journ. of anat. and physiol.* 28, 432—452). Der Magensaft des Schweins zeigt öfter amylolytische Wirkung. In manchen

Fällen lässt sich dieselbe auch constatiren, wenn Infuse der Magenschleimhaut vom Pylorus- sowohl als vom Cardial-Theil geprüft werden. Die Fermentwirkung von Stärkekleister sichert in Gegenwart von 0.01 pCt. freie Salzsäure; der amylolytisch wirkende Magensaft, welcher bei erheblich stärker sauerer Reaction noch wirksam gefunden wird, verdankt seine Acidität organischen Säuren. Herter.

Ueber den Einfluss der inneren Temperatur auf die Convulsionen, von Paul Langlois und Charles Richet (*Arch. de physiol.* 21, 181—195). Verfasser verfolgten in Versuchen mit Cocaïn, Lithiumsalz und Cinchonin, wie die toxische Dose mit steigender Körpertemperatur sinkt. Herter.

Untersuchungen über die Circulation während der Asphyxie durch Ertrinken, von Brouardel und Paul Loye (*Arch. de physiol. norm. et pathol.* 21, 449—459). Das arterielle Blut Ertrunkener zeigt die für die Asphyxie charakteristische Abnahme im Sauerstoffgehalt. Das in die Lungen eindringende Wasser geht in das Blut über, Brouardel und Vibert fanden dementsprechend die Zahl der rothen Blutkörperchen vermindert. Verfasser fanden unmittelbar nach dem Tode die respiratorische Capacität herabgesetzt, in einem Falle von 21 auf 14 pCt. Der feste Rückstand des arteriellen Blutes bei 100° war in einem Versuch vor dem Ertränken 19.06 g für 100 ccm; unmittelbar nach dem Tode betrug derselbe im linken Herzen nur 9.48 g, im rechten 13.15 g. Das Blut der Vena portae wurde besonders wässerig gefunden, nach Verfasser in Folge Diffusion verschluckten Wassers aus dem Magen. Sogleich nach dem Tode findet man stets Gerinnsel, sowohl im rechten als auch linken Herzen ertrunkener Thiere; die Gerinnsel lösen sich wieder in einigen Stunden oder auch in längerer Zeit; die gewöhnlich bei Ertrunkenen gefundene wässerige Beschaffenheit des Blutes ist also eine secundäre Erscheinung (Fanre, Bougier). Herter.

Ueber die Entwickelung der Larven von Seeigeln in kalkfreiem Meerwasser, von G. Pouchet und Chabry (*Compt. rend. soc. biolog.* 41, 17—20). Schon von der 40. Stunde an entwickeln sich in der Norm die Kalk-Spiculae in den Larven der Seeigel. Der dazu nöthige Kalk findet sich nicht im Vitellus, sondern wird aus dem Meerwasser entnommen. Wird der Kalk durch Kalium- oder Natriumoxalat mehr oder weniger vollständig aus dem Wasser ausgefällt, so bilden sich keine Spiculae und die Entwickelung der Larven bleibt auf einer frühen Stufe stehen. Herter.

Wirkung der Glykoside und besonders des Phloridzins auf den Organismus, von Ch. Quinquaud (*Compt. rend. soc. biolog.* 41, 26—27). Quinquaud bestätigt die Angaben von Merings (*J. Th.* 19,

435) über den Phloridzin-Diabetes. Er beobachtete dabei eine momentane Herabsetzung des Stoffwechsels. Ein Hund von 73 kg absorbirte 10.8 g Sauerstoff pro Stunde und schied 10.4 g Kohlensäure aus, 45 Minuten nach Ingestion von Phloridzin betrug der respiratorische Gaswechsel 8.2 resp. 10 g, nach 48 Stunden 8.3 resp. 10.1 g. Auch die festen Stoffe des Urins wurden unter dem Einfluss des Phloridzins vorübergehend vermindert gefunden, vor der Rückkehr zur Norm ist der Stoffwechsel manchmal kurze Zeit erhöht.

Herter.

Giftwirkung von Digitalis und Digitalin, von G. H. Roger (*Compt. rend. soc. biolog.* 41, 41—43). Digitalis wirkt ungefähr gleich giftig bei Injection in eine periphere Vene oder in die Vena portae. Die Leber hält also nicht alle Gifte zurück, sondern wirkt electiv wie die Niere (Bouchard).

Herter.

Untersuchungen über die Mikroben des Magens im normalen Zustand und ihre Wirkung auf die Nahrungsstoffe, von Abelous (*Compt. rend. soc. biolog.* 41, 86—89). Verfasser hat bei sich selbst den Magen ausgespült und 16 Mikroorganismen gefunden, wovon 7 bekannte, Sarcina ventriculi, Bacillus pyocyaneus, Bacterium lactis aërogenes von Escherich, Bacillus subtilis, Bacillus mycoïdes, Bacillus amylobacter, Vibrio rugula, ausserdem noch einen Coccus und 8 Bacillen. Diese Organismen resistiren sämmtlich lange in künstlichem Magensaft mit 1.7 pCt. Salzsäure, besonders wenn sie Sporen enthalten. 4 derselben peptonisiren das Caseïn ohne die Milch zu coaguliren, 9 coaguliren die Milch und lösen nachher das Coagulum, 4 coaguliren die Milch ohne das Coagulum aufzulösen. Fibrin und Glutin wird von den Mikroben mehr oder weniger kräftig angegriffen, Milchzucker und Saccharose mehr oder weniger leicht invertirt, Glucose und Stärke mehr oder weniger vollständig zerlegt. Diese Mikroben entfalten ihre Hauptthätigkeit wahrscheinlich erst im Darm.

Herter.

Notiz über die Giftwirkung des Urins bei Pneumonie, von G. H. Roger und L. Gaume (*Compt. rend. soc. biolog.* 41, 257—260). Verfasser studirten die Giftwirkung des filtrirten Urins an Kaninchen, bei intravenöser Injection. Während der Krankheit war der Urin weniger giftig, als normal; die Giftigkeit beruhte fast ausschliesslich auf dem Gehalt an Kalisalzen. Mit Eintritt der Krise steigt die in der Zeiteinheit producirte Giftmenge, ohne indessen stets die Norm zu übersteigen: diese gesteigerte Giftwirkung, welche durch Convulsionen und Salivation charakterisirt ist, wird wahrscheinlich durch Alkaloïde bedingt. Die kritische Vermehrung des Uringiftes vergleicht Verfasser mit der Ausfuhr von Chloriden u. s. w. zur Zeit der Krise.

Herter.

Ist der Winterschlaf das Resultat einer physiologischen Autointoxication? von Raphael Dubois (*Compt. rend. soc. biolog.* **41**, 260—261). Verfasser spricht sich gegen die Hypothese Errera's [1]) aus, dass der Winterschlaf durch eine Autointoxication hervorgerufen würde. Er fand, dass weder der Urin noch das alkoholische Extract der Faeces winterschlafender Murmelthiere auf Kaninchen oder Meerschweinchen narkotisch wirkt. Herter.

Das Glykogen und die Glycaemie, von Ch. Quinquaud (*Compt. rend. soc. biolog.* 41, 285—286). Bei 4 Hunden von 15 bis 18 kg, deren Leber nach 43- resp. 46stündiger Inanition frei von Glykogen geworden war, wurde ein Aderlass im Betrage von 140—200 g Blut gemacht; in dem entnommenen Blut fand sich 27 bis 35 pro mille Zucker; darauf wurde eine zweite Blutprobe genommen und darin 86—95 pro mille Zucker gefunden; es muss also ausser dem Glykogen noch eine andere Quelle für den Zucker im Organismus existiren. Herter.

Ueber die physiologische Glycosurie, von Ch. Quinquaud (*Compt. rend. soc. biolog.* 41, 349—351). Quinquaud bestimmte den Zuckergehalt des normalen Urins, indem er das Reductionsvermögen desselben vor und nach der Gährung feststellte. Zu 100 ccm Urin wird auf dem Wasserbad die alkalische Seignettesalz-Kupfersulfatlösung zugefügt, dann mit Essigsäure angesäuert und durch Sulfocyanammonium das gebildete Kupferoxydul niedergeschlagen, welches entweder durch Wägung oder durch Titrirung mittels Natriumsulfids bestimmt wird. So lässt sich in dem frischen Urin stets ein stärkeres Reductionsvermögen constatiren, als in dem mit Hefe behandelten. Die Differenz entsprach 0.38—0.62 g der reducirenden Substanz *pro die* beim gesunden Menschen. Nach dem von Gréhant und Quinquaud angegebenen Verfahren der Bestimmung aus der Gährungskohlensäure wurden Werthe von 0.20 bis 0.48 g erhalten. Herter

Notiz über einige Farb- und Riechstoffe, welche durch den Bacillus pyocyaneus producirt werden, von A. Babès (*Compt. rend. soc. biolog.* 41, 438—440). Reinculturen des Bacillus pyocyaneus-β (aus einem Abscess eines an Typhus gestorbenen Pferdes) in Pepton-Gelatine enthielten das von Fordos beschriebene Pyocyanin, roth in saurer, blau in alkalischer Lösung, nur aus letzterer in Chloroform übergehend; sein Spectrum zeigte zwei Absorptionsstreifen. Daneben fand sich ein grüner Farbstoff, löslich in Alkohol, und ein dunkel orangerother, unlöslich in Alkohol, Chloroform,

[1]) Rev. scientif. [3] 14, 105, 1887.

Benzin, Schwefelkohlenstoff, Aether, Petroleum, Amylalkohol, fällbar durch Quecksilberchlorid, aus dem Niederschlag in kochendes Wasser übergehend. Letztere beiden Farbstoffe waren dichroitisch. Ein Körper, wie Lindenblüthen riechend, konnte den Culturen durch Paraffinöl entzogen werden und ging aus diesem in Wasser über. Derselbe wurde auch durch Destillation im Vacuum bei niederer Temperatur und Aufnehmen durch Chloroform in Nadeln krystallisirt erhalten.

Herter.

Untersuchungen über Stoffwechsel der Leber, von Arthaud und Butte (*Compt. rend. soc. biolog.* 41, 569—572). Verfasser verglichen die Bildung von Zucker in Stücken der Leber (von Kaninchen und Hunden), welche sofort nach dem Tode des Thieres möglichst entblutet in Sauerstoff oder in Kohlensäure eingebracht wurden. In den ersten zwei Stunden ist kein deutlicher Unterschied zu constatiren, nach 6 Stunden war stets eine erheblich grössere Menge Zucker im Sauerstoff gebildet worden; die erhaltenen Werthe waren in einem Versuch 2.32 und 1.85 pCt., in einem anderen 2.82 und 2.14 pCt. Entsprechende Bestimmungen des Glykogens in einem Falle zeigten, dass der Schwund desselben schneller im Sauerstoff als in der Kohlensäure vor sich ging; von 1.57 pCt. ging dasselbe in 6 Stunden auf 0.93 resp. auf 1.03 pCt. herab. Demnach schreiben Verfasser der Activität der Circulation in der Leber einen die Zuckerbildung begünstigenden Einfluss zu.

Herter.

Notiz über die chemischen Phaenomene der Respiration bei den Tuberkulösen, von Ch. Quinquaud (*Compt. rend. soc. biolog.* 41, 587—591). Bei der Lungenschwindsucht ist die Ausscheidung der Kohlensäure pro kg und Stunde vermehrt, besonders im dritten Stadium, unabhängig vom Fieber. Während des zweiten Stadiums zeigt sich die Kohlensäureausscheidung nicht regelmässig vermehrt. Die Prognose ist nach Quinquaud bedenklich, wenn die Kohlensäure über 0.65 g pro kg steigt. Die Sauerstoffaufnahme der Phthisiker ist in der Regel erhöht. Der Quotient $\frac{CO_2}{O_2}$ ist bald gleich gross, bald kleiner als in der Norm.

Herter.

Beobachtungen über die Phosphorescenzkrankheit von Talitrus und anderen Crustaceen, von A. Girard und A. Billet (*Compt. rend. soc. biolog.* 41, 593—597). Das gelegentlich zu beobachtende Leuchten dieser Thiere beruht auf der Invasion phosphorescirender Bacterien, die meist in Form von Diplobacterium auftreten, die Gewebe durchsetzen und den Tod des Wirthes verursachen. Die Bacterien können in saurer Bouillon von Stockfischfleisch

oder auf Schnitten des Fleisches gezüchtet werden, sie leben auch einige Tage in Meerwasser. Unter ungünstigen Verhältnissen verlieren sie ihre Leuchtkraft. Herter.

Beitrag zum Studium des diastatischen Ferments der Leber, von Kaufmann (*Compt. rend. soc. biolog.* **41**, 600—613). Im Widerspruch mit Dastre (*J. Th.* **18**, 213) nimmt Verfasser an, dass die Zuckerbildung in der Leber vermittels eines löslichen Ferments geschehe. Er schliesst dies aus der saccharificirenden Wirkung der Galle, welche er bei Katze, Schwein, Schaf, Ochs constatiren konnte (nicht beim Hund). Diese Wirkung ist unabhängig von Mikroorganismen, da dieselbe auch eintritt, wenn die Galle durch Chamberland's Filter filtrirt oder unter antiseptischen Cautelen aus der Gallenblase entnommen wird. Herter.

Neue Untersuchungen über die thierische Phosphorescenz, von Raphael Dubois (*Compt. rend. soc. biolog.* **41**, 611—614). Verfasser hat sich überzeugt, dass es sich beim Leuchten von Pholas dactylus nicht, wie er früher glaubte, um die Wirkung eines löslichen Ferments, sondern um die eines Mikroorganismus handelt, welchen er Bacterium pholas nennt. Die Phosphorescenz zeigt sich bei künstlichen Culturen nur, wenn dieselben in einer genügend salzigen und alkalischen Bouillon gezogen werden, welche organische phosphorhaltige Substanzen (Nucleïn, Lecithin, »Luciferin«) enthält. Die Phosphorescenz verschwindet bei saurer Reaction, auf Zusatz von Ammoniak tritt sie wieder auf, selbst nach Wochen. Die leuchtenden Pholaden werden am besten in Natriumbicarbonatpulver aufbewahrt, durch Behandlung desselben mit Wasser erhält man dann eine bacterienhaltige, phosphorescirende Flüssigkeit. Das Leuchten verschwindet im Vacuum und in Kohlensäure, an der Luft tritt es wieder auf. Zusatz von viel Salz hebt es auf, die verdünnte Flüssigkeit lässt es wieder hervortreten. Starke Säuren und Alkalien, starker Alkohol und Antiseptica, Hitze von 60° zerstören die Leuchtkraft definitiv. Herter.

Wirkung der Steigung um 300 Meter auf die Energie der Reduction des Oxyhämoglobins, von A. Hénocque (*Compt. rend. soc. biolog.* **41**, 648—651). Als Energie der Reduction bezeichnet Hénocque die mit 5 multiplicirte Menge des im abgeschnürten Nagelglied des Daumens in 1 Sec. reducirten Oxyhämoglobins ausgedrückt in Procenten des Blutes. Normal wird 0.2 pCt. Oxyhämoglobin pro Secunde reducirt, die normale Activität ist also = 1. Die Bestimmung des Farbstoffgehalts sowie der Reductionszeit geschah spectroskopisch. Bei Steigung um 300 Meter (Eiffel-Thurm, Glyon am Genfersee) vermehrte sich die Energie der Reduction von 0.82 bis 0.90 auf 1.15 bis 1.40. Diese Vermehrung erreichte ihr Maximum nach einstündigem Aufenthalt in der Höhe. Herter.

Ueber die bacterientötende Wirkung des Eiweisses, von A. Wurtz (*Compt. rend. soc. biolog.* 42, 20—22). Durch stundenlange Digestion in rohem Eiweiss bei 38° werden getötet kleine Mengen von Bacillus anthracis, Cholera-Spirillum, der Ebert'sche Bacillus und Bacillus pyogenes aureus, Bacillus subtilis. Dieses Verhalten schützt die Eier vor der Invasion durch Bacterien. Gekochtes Eiweiss tödtet die Bacterien nicht. Herter.

Notiz über die respiratorische Capacität der keimfreien Gewebe, von Ch. Quinquaud (*Compt. rend. soc. biolog.* 42, 28—29). In 3 Stunden absorbiren 100 g bei 38° an Sauerstoff:

Muskel	23 ccm	Milz	8 ccm
Herz	21 »	Lunge	7.2 »
Gehirn	12 »	Fettgeschlage	6 »
Leber	10 »	Knochen	5 »
Niere	10 »	Blut	0.8 »

Im Vergleich mit den festen Geweben verbraucht das Blut nur sehr geringe Mengen Sauerstoff. Herter.

Ueber den Beginn der Fäulniss der Gewebe, von Ch. Quinquaud (*Compt. rend. soc. biolog.* 42, 30—31). Verfolgt man den Sauerstoffverbrauch der Gewebe vom Zeitpunkt der Entnahme aus dem lebenden Körper, so zeigt derselbe zunächst eine constante Grösse, dann sinkt derselbe, aber wenn die Fäulniss beginnt (nach 20 bis 24 Stunden) steigt der Sauerstoffverbrauch wieder stark. Herter.

Untersuchungen über die Bedingungen des experimentellen Pankreas-Diabetes, von Arthaud und Butte (*Compt. rend. soc. biolog.* 42, 59—62). Verfasser bestätigten wie Lépine[1]) den Eintritt von Diabetes nach Exstirpation des Pankreas (Minkowski und von Mering). Sie besprechen die für diese Erscheinung aufgestellten Erklärungen. Dieselbe ist nicht durch Anhäufung von diastatischem Ferment im Blut bedingt, welches normalerweise vom Pankreas absorbirt würde, denn Injection von vegetabilischer Diastase oder von Pankreasextract bewirkt keinen Diabetes. Auch die Hypothese Lépine's ist unhaltbar, wonach das normale Pankreas an das Blut ein Ferment abgiebt, welches den Zucker zerstört; die Abgabe dieses Ferments müsste auch durch Ligatur der vom Pankreas kommenden Venen verhindert und so Glycosaemie und Glycosurie verursacht werden; das ist aber nicht der Fall. Verfasser vermuthen, dass die durch die Pankreasexstirpation verursachte Steigerung der Circulation in der Leber die Ursache des Diabetes sei. Herter.

[1]) Lyon médical, 29. décembre 1887, 27. octobre 1889.

Einfluss der Alkalien auf die Glykogenbildung in der Leber, von E. Dufourt (*Compt. rend. soc. biolog.* 42, 146—149). Beim Hund und beim Meerschweinchen war nach Zufuhr von Natriumbicarbonat der aus der Leber erhältliche Gesammtzucker (präformirter Zucker plus Glykogen-Zucker) gegenüber dem normalen Zustand erhöht. Herter.

Ueber die Biogenese des Schwefelwasserstoffs, von Debraye und Legrain (*Compt. rend. soc. biolog.* 42, 466—446). Die Entwickelung von Schwefelwasserstoff wird durch Miquel's Bacillus sulfhydrogenus, durch gewisse Tyrothrix-Arten Duclaux's, durch einen von Rosenheim beschriebenen Bacillus bewirkt; Verfasser macht darauf aufmerksam, dass dieselbe im Allgemeinen den Bacterien unter gewissen Verhältnissen zukommt. Schwefelwasserstoff tritt auf, wenn den Culturen fein vertheilter Schwefel beigegeben wird, sowohl bei aëroben als anaëroben Organismen, z. B. bei gewissen Bacillen des Darms, des Zahnsteins, des Wassers, bei Bacillus pyogenes foëtidus u. s. w. Wie Miquel zeigte, wird der Schwefelwasserstoff durch Wassertoff in statu nascendi erzeugt. Herter.

Ueber die auf reifen Trauben vorkommenden Mikroorganismen und ihre Entwickelung während der Gährung, von V. Martinaud und M. Rietsch (*Compt. rend.* 112, 736—738). Die in saurem Medium entwickelungsfähigen, d. h. die für die Weinbereitung wichtigen Mikroben finden sich in sehr wechselnder Zahl auf den Trauben. Die Schimmelpilze und Saccharomyces apiculatus sind verbreiteter als Saccharomyces ellipsoïdeus; die Bacillen und Mycodermen, durch welche die Säuren hervorgerufen werden, sind nicht selten. Die freiwillige Gährung der Trauben wird gewöhnlich während der ersten 48 Stunden durch Saccharomyces apiculatus hervorgerufen, welcher dann allmählich dem Saccharomyces ellipsoïdeus Platz macht, ohne jedoch ganz zu verschwinden. Bacterien und Mycodermen treten nicht blos beim Beginn der Gährung auf, sondern sind auch in der Hefe enthalten: folglich wird man den Ursprung der Krankheiten des Weins oft eher auf der Traubenschaale als in einer späteren Verunreinigung durch die Luft oder die Gefässe zu suchen haben. Gabriel.

Beiträge zur Kenntniss der Cystinurie, von Bruno Mester (*Zeitschr. f. physiol. Chem.* 14, 109—150). Die neueren Methoden zur quantitativen Bestimmung des Cystins sind nicht geeignet für die Ermittelung des Cystingehaltes eines Harns. Selbst die Methode von Baumann (*diese Berichte* XXI, 2744) giebt keine genauen Resultate, da die Ausbeute von Benzoylcystin, wenn auch befriedigend, doch nicht quantitativ ist und in ihrer Ergiebigkeit wechselt. Ver-

fasser bedient sich daher zur Bestimmung des Cystins des älteren Verfahrens, nach welchem dasselbe aus der Differenz der im Cystin- und normalen Harn vorkommenden Mengen von nicht oxydirtem Schwefel berechnet wird. Verglichen mit normalem Harn zeigt sich bei Cystinurie die Menge dieses Schwefels auf Kosten des oxydirten Schwefels vermehrt. Die Schwefelsäure sinkt auf 1.33 g, als Anhydrid berechnet (normal 2—2.5 g); dagegen beträgt der nicht oxydirte Schwefel im Mittel 45.7 pCt. vom Gesammtschwefel (normal 18.1 pCt. nach Verfasser, corrigirt 17.2 pCt; nach anderen Autoren 13—16.8 pCt.). Der in Form von Cystin ausgeschiedene Schwefel macht daher 28.5 pCt. vom Gesammtschwefel aus, und die täglich ausgeschiedene Menge von Cystin ist 1 g. Auf das angegebene Verhältniss des nicht oxydirten Schwefels zum Gesammtschwefel hat die Zusammensetzung der Nahrung keinen Einfluss. Wenn andere Autoren abweichende Resultate erzielt haben, so erklärt es sich daraus, dass sie das Cystin auch in den Sedimenten berücksichtigt haben. Nach Verfasser kann aber in einem mit Essigsäure versetzten Harn 0.525 g Cystin im Liter gelöst bleiben. Auch Alkohol und Salol rufen keine Aenderung in dem Verhältniss hervor. Nach Eingabe von 30 g Lac sulfuris täglich findet dagegen eine Annäherung an die Zusammensetzung des normalen Harns statt, also Vermehrung der Schwefelsäure und Verminderung des nicht oxydirten Schwefels und Cystins. Die gepaarten Schwefelsäuren kommen im Cystinharn in normaler Menge vor. Ein Versuch, das Cystin nach Eingabe von Brombenzol in lösliche Mercaptursäuren überzuführen, gab ein negatives Resultat. Auch beim normalen Menschen verursacht Brombenzol keine Bildung von Mercaptursäuren, deren Auftreten unter gleichen Bedingungen von Baumann durch Versuche an Hunden constatirt ist.

Krüger.

Weitere Beiträge zur Kenntniss der Cystinurie, von L. v. Udránszky und E. Baumann (*Zeitschr. f. physiol. Chem.* 15, 77—92). Von den Verfassern sind eine Reihe von Versuchen angestellt zur Entscheidung der Frage, ob bei der Cystinurie ein directer Zusammenhang zwischen dem Auftreten der Diamine und des Cystins besteht. Falls die Diamine mit dem in den Geweben gebildeten Cystin gegen Oxydation resistente Verbindungen eingehen, welche etwa bei Absonderung des Harns in den Nieren das freie Cystin wieder abspalten, müsste nach Eingabe von Diaminen in den Organismus künstliche Cystinurie hervorgerufen werden können. Es wurden zu dem Zwecke die Salze des Aethylendiamins, Tetra- und Pentamethylendiamins einem Hunde eingegeben. Doch zeigte sich niemals eine Ausscheidung von Cystin im Harn, geringe Mengen der Basen, Aethylendiamin und Tetramethylendiamin, erschienen nach Eingabe von 3.6 g resp. 3 g ihrer salzsauren Salze im Harn wieder. Das Pentamethylendiamin

enthielt eine isomere Base beigemengt, deren Dibenzoylverbindung bei 284° schmilzt. Sie zeigt sich gegen den Stoffwechsel beständiger, als das Pentamethylendiamin selbst und erscheint nach Eingabe von 4 g des essigsauren Pentamethylendiamins im Harn wieder, während die letztere Base erst nach Verabreichung von 10 g des Salzes nachgewiesen ist. Weitere Versuche, die Diaminausscheidung durch antibacterielle Mittel und Darmausspülungen aufzuheben und damit auch, falls ein Zusammenhang zwischen beiden besteht, die Menge des Cystins zu beeinflussen, wurden an demselben Patienten, den Mester untersucht hatte, angestellt (siehe voriges Ref.). Salol blieb ohne Einfluss auf die Diamin- und Cystinausscheidung. Schwefel verminderte nur während der ersten Tage die Menge des Cystins, später stieg dieselbe auf den früheren Stand; nach Beendigung der Schwefelgaben war eine Verminderung der Diamine nicht eingetreten. Die Ausscheidung der letzteren und des Cystins blieb auch von Ausspülungen des Dickdarms, in welchem die Verfasser die Bildung der Diamine annehmen, unbeeinflusst. Das Cystin wurde durch Benzoylchlorid gefällt und ausserdem am letzten Tage der Versuchsreihe nach der von Mester angewandten Methode bestimmt. Die Menge des nicht oxydirten Schwefels betrug hiernach 42 pCt. des Gesammtschwefels. Die Fällung des Cystins im Harn als Benzoylverbindung ist keine vollständige, doch werden bei Innehaltung derselben Bedingungen stets etwa 40 pCt. der vorhandenen Menge an Cystin ausgeschieden. Die Verfasser bestätigen die von Mester angegebene Löslichkeit des Cystins im Harn; dieselbe beträgt 0.3—0.4 g im Liter. Die tägliche Ausscheidung an Cystin beträgt 0.841 g im Mittel. Die normale Darmfäulniss wird durch die Darmausspülungen nicht vermindert, so weit die Menge der Aetherschwefelsäuren einen quantitativen Ausdruck dafür liefert. Die Indoxylschwefelsäure ist sogar vermehrt. Krüger.

Ueber die Fällbarkeit colloïder Kohlenhydrate durch Salze, von Julius Pohl (*Zeitschr. f. physiol. Chem.* 14, 151—164). Die Saccharocolloïde können ebenso wie Eiweissstoffe aus ihren Lösungen durch Neutralsalze gefällt werden. Die Fällung tritt erst bei bestimmter Concentration der Salzlösung ein, und die Fällungsproducte sind in Wasser wieder löslich. Die Niederschläge sind keine chemischen Verbindungen zwischen Salzen und Colloïden, ihre Entstehung ist vielmehr auf das verschiedene Attractionsvermögen der reagirenden Stoffe zurückzuführen. Die Saccharocolloïde können nach ihrem Verhalten gegen Neutralsalze in folgende Gruppen getheilt werden:

A. Durch Neutralsalze nicht fällbar: Gummi arabicum, Arabinsaures Natron.

B. Durch Sättigen mit Ammonsulfat fällbar: Traganthschleim, Althaea-, Leinsamen-, Cydoniaschleim.

C. Durch Sättigen mit Ammonsulfat, Ammonphosphat und Kaliumacetat fällbar: Carragheenschleim.

D. Durch Sättigen mit Natriumsulfat, Magnesiumsulfat, Ammonsulfat und Ammonphosphat fällbar: lösliche Stärke, Lichenstärke, Dextrin, Salepschleim, Pectin.

Dieses Verhalten kann zur Reindarstellung der Saccharocolloïde dienen und ist geeignet für die Isolirung der einzelnen Bestandtheile aus einem Kohlenhydratgemenge. So hat Verfasser durch fractionirte Fällung mit Magnesiumsulfat aus Salepschleim 2 Schleime erhalten, welche sich gegen chemische Agentien gleichartig verhalten. Der eine scheidet sich auf Zusatz von 6 ccm concentrirter Magnesiumlösung zu 4 ccm der Schleimlösung aus und verursacht das Schleimigwerden der Saleplösung; der andere wird erst nach Sättigung mit Magnesiumsulfat gefällt. Der Traganth enthält neben einem Kohlenhydrat, das sich durch seine Fällbarkeit mit Ammonsulfat vom Arabin unterscheidet, kein zweites. Der Cydoniaschleim ist keine esterartige Verbindung, sondern ein Gemenge eines der Cellulose ähnlichen Körpers mit einem Kohlenhydrat, das mit dem Traganthschleim die Fällbarkeit durch Ammonsulfat und Bleizucker theilt und wie der erwähnte Schleim beim Kochen mit Schwefelsäure Arabinose liefert.

Krüger.

Ueber die Darstellung von krystallisirtem Eieralbumin und die Krystallisirbarkeit colloïder Stoffe, von Fr. Hofmeister (*Zeitschr. f. physiol. Chem.* 14, 165—172). Frisches, zu feinem Schaum geschlagenes Eiereiweiss wird 24 Stunden sich selbst überlassen; aus der klaren, vom Schaum befreiten Eiweisslösung wird durch Zusatz eines gleichen Volumens kalt gesättigter Ammonsulfatlösung das Globulin ausgefällt, und das Filtrat in Schalen mit ebenem Boden der Verdunstung bei Zimmertemperatur überlassen. Nach einigen Tagen erscheint ein körniger Niederschlag, der fast alles Albumin enthält und aus kugeligen Aggregaten ohne schaliges Gefüge besteht. Nach wiederholtem Lösen des Niederschlages in kalt gesättigter Ammonsulfatlösung und darauf folgender Verdunstung entstehen neben den Globuliten Sphärolithe, welche sich auf Kosten der ersteren allmählich vermehren. Eine völlige Ueberführung in Nadeln und feine Plättchen gelingt durch nochmaliges Lösen des Niederschlages in halb gesättigtem Ammonsulfat, Einfüllen der Lösung in einen Schlauch aus Pergamentpapier, der an beiden Enden verschlossen in eine mit halbgesättigter Ammonsulfatlösung gefüllte Schale gelegt wird. Der krystallisirte Körper ist Eieralbumin; ob er neben diesem Ammonsulfat enthält, ist noch nicht erwiesen. Doch ist es Verfasser nicht gelungen, die

durch Diffusion des krystallisirten Eiweisses erhaltene salzfreie Lösung zur Krystallisation zu bringen. Den Grund dafür, dass es so selten gelingt, Eiweisskörper in krystallisirtem Zustande zu erhalten, sieht Verfasser in der Schwierigkeit, dieselben zu isoliren und frei von anderen Colloïden darzustellen. Das Haupthinderniss bildet jedoch die Eigenthümlichkeit der Colloïde, auf geringen äusseren Anlass hin in unlösliche, aber quellbare Modificationen überzugehen. Krüger.

Beitrag zur Farbenlehre der Galle, von J. B. Haycraft und H. Scofield (*Zeitschr. f. physiol. Chem.* 14, 173—181). Die Reduction des Biliverdins vollzieht sich in ähnlicher Weise, wie die des Oxyhämoglobins. Es wird in sterilisirten Gefässen nur bis zum Bilirubin reducirt; und es kann diese Reduction durch Einwirkung des Lichts, durch Fäulniss und durch Zusatz von Gallenschleim beschleunigt werden. Dagegen zeigt getrocknete und in dunklen Kammern aufbewahrte Galle noch nach $1^1/_2$ Jahre blaugrüne Farbe. Bei längerer Einwirkung der Fäulniss oder durch Kochen veränderter Galle entsteht schliesslich ein brauner Farbstoff, bei dem die Gmelin'sche Probe ausbleibt. Er zeigt keine Absorptionsstreifen und unterscheidet sich vom Hydrobilirubin durch seine Löslichkeit. Bilirubin kann durch nascirenden Sauerstoff oder Ozon zu Biliverdin oxydirt werden. Umgekehrt kann letzteres durch einen Dampfstrom von Ammoniumsulfhydrat in Bilirubin zurückverwandelt werden. Oxydation, wie Reduction dieser Gallenfarbstoffe kann auch mit Hülfe des elektrischen Stroms Grove'scher Zellen, deren Elektroden aus Platin bestehen, bewirkt werden. Krüger.

Beiträge zur Analyse des Tabaks, von M. Popovici (*Zeitschr. f. physiol. Chem.* 14, 182—188). Verfasser bedient sich zur Ermittelung des Stickstoffgehaltes im Tabak der 3 Methoden von Kjeldahl, Varrentrapp-Will und der volumetrischen Methode. Der mittlere Werth aus 15 Analysen nach letzterer Methode übersteigt die nach Kjeldahl erhaltene Zahl um 0.355 pCt., die nach Varrentrapp-Will sogar um 0.684 pCt. Die Kjeldahl'sche Methode liefert daher etwas zu niedrige Zahlen; die zur Tabakanalyse bisher allein angewandte Methode von Varrentrapp-Will ist für diesen Zweck unbrauchbar. Krüger.

Ueber das Verhalten des salzsauren Tyrosinäthyläthers im thierischen Stoffwechsel, von Rudolf Cohn (*Zeitschr. f. physiol. Chem.* 14, 189—202). Bei subcutaner oder intravenöser Injection wird der salzsaure Tyrosinäthyläther im Organismus von Kaninchen und Hunden vollständig zerstört. Er erscheint im Urin weder als solcher, noch als Tyrosin wieder; ebensowenig entstehen Phenol, aromatische Oxysäuren und Hippursäure aus ihm. Wenn daher eine

Vermehrung von Phenol und Oxysäuren nach Fütterung von Tyrosin von anderer Seite constatirt ist, so ist deren Bildung auf die Darmfäulniss zurückzuführen. Krüger.

Ueber das Auftreten von Benzamid im Harn nach Darreichung von Benzaldehyd, von Rudolf Cohn (*Zeitschr. f. physiol. Chem.* 24, 203—208). Nach Fütterung von Hunden mit Benzaldehyd und benzoësaurem Ammoniak findet sich im Harn dieser Thiere Benzamid; aus 100 g Benzaldehyd wurden auf diese Weise 4 g, aus 30 g benzoësaurem Ammoniak nur 0,1 g Benzamid erhalten. Im Stoffwechsel des Kaninchens bildet sich dieser Körper nicht. Wässerige Lösungen des Benzamids geben selbst in starker Verdünnung mit concentrirter Kalilauge einen mikrokrystallinischen, aus Büscheln langer Nadeln bestehenden Niederschlag, die sich bald zu rechtwinkeligen Tafeln umsetzen. Krüger.

Ueber die Identität des Gehirnzuckers mit Galactose, von H. Thierfelder. (*Zeitschr. f. physiol. Chem.* 14, 209—216). Verfasser stellt den Gehirnzucker aus Cerebrin dar, indem er dasselbe durch 5stündiges Erhitzen mit 2 pCt. oder 1 pCt. Schwefelsäure bei 115—125° spaltet. Die vereinigten schwefelsauren Lösungen werden mit Barythydrat neutralisirt, der Ueberschuss an letzterem mit Schwefelsäure genau ausgefällt. Das bis zum Syrup eingeengte Filtrat erstarrt auf Zusatz von Alkohol zu sternförmigen Krystallgruppen. Die Glycose giebt beim Eindampfen mit Salpetersäure (1,15 spec. Gew.) Schleimsäure in einer Menge von 68 pCt. des angewandten Zuckers. Der Schmelzpunkt, das Reductionsvermögen, die specifische Drehung und Phenylhydrazinverbindung des Gehirnzuckers beweisen seine Identität mit Galactose. Der von Thudichum eingeführte Name »Cerebrose« ist daher überflüssig geworden. Krüger.

Zur Kenntniss des Lignins, (II. Mittheilung) von G. Lange (*Zeitschr. f. physiol. Chem.* 14, 217—226). Das Tannenholzlignin wird in derselben Weise dargestellt, wie die Lignine aus Buchen- und Eichenholz (*diese Berichte* XXIV, Ref. 401). Es giebt beim Schmelzen mit Alkali auch dieselben Spaltungsproducte wie jene. Die in Alkohol löslichen Ligninsäuren erweisen sich ihrem chemischen Verhalten und ihrer elementaren Zusammensetzung nach bei allen 3 untersuchten Ligninsorten als identisch. Die in Alkohol unlösliche Ligninsäure des Tannenholzes giebt um 1,7 pCt. höhere Kohlenstoffzahlen, als die analogen Säuren aus Buchen- und Eichenholz. Wegen der leichten Ueberführbarkeit der in Alkohol unlöslichen Säuren in alkohollösliche, was durch Lösen in Alkalien und Fällen mit Schwefelsäure geschieht, nimmt Verfasser in den genannten Hölzern nur eine Ligninsäure an. Die Farbenreactionen des Lignins bleiben bei der Ligninsäure aus.

Ueber die moleculare Constitution der Ligninsäure durch Analyse ihrer Baryum- und Benzoylverbindungen Aufschluss zu erhalten, ist wegen der wechselnden Zusammensetzung der Verbindungen nicht möglich. Gut gereinigtes, holzgummifreies Tannenholz giebt nach jedesmaligem Auskochen mit 5 procentiger Salzsäure Zucker, welcher nur aus der Cellulose entstanden sein kann. Die »zuckerbildende Gruppe« Erdmanns, welche derselbe neben Cellulose im Tannenholz annimmt (*Lieb. Ann.*, Suppl. Bd. 5, 223), ist daher nach Verfasser auf die Cellulose zurückzuführen. Krüger.

Zur quantitativen Bestimmung der Cellulose, von G. Lange (*Zeitschr. f. physiol. Chem.* 14, 283—288). 10 g der feinvertheilten, auf Cellulose zu untersuchenden Substanz werden mit dem 3—4 fachen Gewicht reinen Aetzkalis und 30—40 ccm Wasser in einer steilen und geräumigen Retorte auf dem Oelbade erhitzt. Die Temperatur wird allmählich auf 180° gesteigert, bis das Schäumen des Inhalts aufhört. Nach dem Erkalten auf 80° wird die Schmelze in heissem Wasser gelöst, in einem Becherglase mit Schwefelsäure angesäuert, dann mit sehr verdünnter Natronlauge schwach alkalisch gemacht. Mit Hilfe einer Wasserstrahlpumpe wird der Niederschlag über einem siebartig durchlöcherten Platinconus abgesaugt, mit heissem und kaltem Wasser ausgewaschen. Darauf wird er in Alkohol suspendirt, wieder abgesaugt, mit Aether gewaschen, bei 100° getrocknet und gewogen. Von diesem Gewichte wird die Menge der nach dem Glühen verbleibenden Asche abgezogen. Nach dieser Methode findet Verfasser etwas höhere Zahlen als nach der Schulze'schen Methode; doch wird bei letzterem Verfahren die Cellulose etwas angegriffen, was auch Krauch bestätigt. Krüger.

Die Vereinfachung von macro- und microchemischen Eisenreactionen, von St. Szcz. Zaleski (*Zeitschr. f. physiol. Chem.* 14, 274—282). Zum Nachweis des Eisens mit Schwefelammon auf mikro- oder makrochemischem Wege wird ein Theil des zu untersuchenden Gewebes oder Organes 25 Stunden in 65 procentigem Alkohol liegen gelassen, dann ebenso lange unter öfterem Umschütteln in 96 procentigem Alkohol, dem einige Tropfen Schwefelammon zugesetzt sind. Aufbewahrt wird das Präparat in mit Schwefelammon versetztem abs. Alkohol. Bei Anwendung von Ferro-, Ferricyankalium oder Rhodankalium werden die Gewebsstücke zunächst in 65 procentigen Alkohol auf 24 Stunden gelegt, dann auf wenigstens 2—3 Tage in eine 1 procentige Lösung der erwähnten Salze in 96 procentigem Alkohol. Hierauf werden sie mit 1 procentiger Salzlösung in 65 procentigem Alkohol behandelt und nach 24 Stunden in 1—2 pCt. Salzsäure in 96 procentigem Alkohol, in welchem sie wiederum 2—3 Tage

bleiben. Zur Entfernung der Salzsäure und des Wassers, wie zur Aufbewahrung der Präparate werden dieselben mehrmals mit absolutem Alkohol behandelt. Sämmtliche nach den obigen Methoden erhaltenen Präparate sind zum Nachfärben mit Farbstoffen, wie Carmin, und zur Anfertigung mikroskopischer Präparate sehr geeignet. Nach den angegebenen Vorschriften ist es möglich, Eisenreactionen in den Geweben eines totalen Embryo und bei unzergliederten Thieren zu erhalten.

Krüger.

Weitere Untersuchungen über die Athmung der Würmer, von G. Bunge, (*Zeitschr. f. physiol. Chem.* 14, 318—324). Verfasser theilt weitere Resultate über die Lebensfähigkeit von Ascariden in sauerstofffreien Medien mit; über die Methoden der Sauerstoffentziehung siehe *diese Berichte* XVI, 2932 *b*. Ascaris megalocephala zeigt sich wenig resistent gegen Sauerstoffabschluss; A. lumbricoides dagegen vermag 5—7 Tage in ausgekochter 1 procentiger Kochsalzlösung bei vollständigem Sauerstoffmangel zu leben und scheidet während dieser Zeit 5—10 ccm Kohlensäure auf 1 g Körpergewicht aus; doch sind unter den Stoffwechselproducten des Thieres Wasserstoff und sonstige reducierende Substanzen nicht gefunden. Auch manche frei lebenden Würmer vermögen 2—5 Tage bei Abwesenheit von Sauerstoff zu existiren. Von frei lebenden Nematoden ist Anguillula aceti besonders resistent gegen Sauerstoffentziehung; das Thier zeigt unter solchen Umständen während 7 Tagen die lebhaftesten Bewegungen.

Krüger.

Analytische Chemie.

Volumetrische Bestimmung des Tellurs, eine maassanalytische Studie, [II. Theil], von Bohuslav Brauner (*Monatsh. f. Chem.* 12, 29—48; I. Th.: vergl. *diese Berichte* XXIV, Ref. 165). Eine dritte Methode, welche sich auf die Reaction $Na_2TeO_3 + J_2 + NaOH = Na_2TeO_4 + 2NaJ + H_2O$ gründen sollte, erwies sich als unbrauchbar, weil die Oxydation durch Jod eine allmähliche ist und selbst, wenn man sie durch längere Erwärmung zu Ende geführt hat, der Ueberschuss des Jodes nicht zu scharf bestimmbar ist. Die vierte Methode gründet sich auf die Beobachtung, dass Tellurigsäure in alkalischer Lösung nach der Gleichung $3TeO_2 + 2KMnO_4 = K_2O + 2MnO_2 + 3TeO_3$ oxydirt wird; bei der praktischen Ausführung des Verfahrens wird das $^1/_{10}$ normale Permanganat bis zum

deutlichen Vorwalten zugesetzt, dann säuert man mit überschüssiger Schwefelsäure an, darauf giebt man $^1/_{10}$ normale Oxalsäure hinzu, welche beim Erwärmen der höheren Manganverbindungen reducirt und deren Volumen etwa die Hälfte des Permanganats betragen muss, und schliesslich titrirt man die überschüssige Oxalsäure in der auf 60° erwärmten Lösung mit Chamäleon. Beim Ansäuern mit Schwefelsäure (siehe oben) tritt schwacher Ozongeruch auf; der dadurch bedingte Mehrverbrauch an Chamäleon beträgt im Mittel nur 0.35 pCt.; man muss also die verbrauchten ccm Chamäleon statt mit dem theoretischen Factor 0.00798 mit dem corrigirten 0.007952 multipliciren, um die Menge der vorhandenen Tellurigsäure zu finden. — Oxydirt man Tellurigsäure in saurer (schwefelsaurer) Lösung mit Chamäleon, so vollzieht sich die Reaction: $2KMnO_4 + 4H_2SO_4 + 4TeO_2 = K_2SO_4 + Mn_2 3(SO_4) + 4H_2O + 4TeO_3$, indem schon die ersten Tropfen Chamäleon Braunfärbung hervorrufen und diese von Manganisulfat herrührende Farbe immer dunkler wird, bis die durch überschüssiges Permanganat bewirkte rothbraune Färbung das Ende der Reaction anzeigt; dabei tritt Ozongeruch auf; nach einigen Minuten scheidet sich Manganoxydhydrat aus; die höheren Manganverbindungen kann man nun mit überschüssiger, gemessener, $^1/_{10}$ normaler Ammoniumferrosulfat- oder zweckmässiger Oxalsäurelösung (etwas mehr als $^1/_3$ und weniger als $^1/_2$ des angewandten Permanganatvolumens ist anzuwenden) zerstören, den Ueberschuss derselben mit Chamäleon zurückmessen und aus der Menge der zur Oxydation der Tellurigsäure verbrauchten Chamäleons die Menge der Säure berechnen; hierbei findet man im Mittel 1.1 pCt. zu viel, weil, wie der Ozongeruch verrieth und directe Versuche zeigten, Sauerstoff entweicht, (siehe oben). Gabriel.

Zur Bestimmung des metallischen Aluminiums im käuflichen Aluminium, von F. Regelsberger (*Zeitschrift für angew. Chem.* 1891, 20). Das von J. Klemp, (*diese Berichte* XXIII, 707 Ref.) angegebene Verfahren, den Aluminiumgehalt aus der Menge des mit Kali entwickelten Wasserstoffs zu erschliessen, ist ungenau, da auch das Silicium Wasserstoff entwickelt. Der Verfasser löst das Metall in conc. Kalilauge, verdünnt mit Wasser und schlägt in dem Filtrat die Thonerde durch Aufkochen mit salpetersaurem Ammonium nieder. Wie in einem Nachtrage (*Zeitschr. f. angew. Chem.* 1891, 52) bemerkt wird, muss der getrocknete Niederschlag mit Kaliumbisulfat geschmolzen werden; die ungelöste Kieselsäure ist von der Thonerde in Abzug zu bringen. F. Mylius.

Beiträge zur Analyse des Zuckers und Tannins im Wein, von J. H. Vogel (*Zeitschr. f. angew. Chem.* 1891, 44—50 und 60—74). Ausführliche Darlegung und kritische Besprechung von

Methoden, welche im agriculturchemischen Laboratorium zu Coïmbra zur Analyse des Weines angewandt werden. Eine lange Reihe von Analysen portugiesischer Weine ist beigefügt. F. Mylius.

Gasanalytische Bestimmung des Sauerstoffs mittels Stickoxyds, von L. L. de Koninck (*Zeitschr. f. angew. Chem.* 1891, 78—80). Gegenüber einigen neueren Litteraturangaben, wonach die gasanalytische Bestimmung des Sauerstoffs mit Hülfe von Stickoxyd genaue Werthe giebt, stellt der Verfasser durch Versuche fest, dass dies keineswegs der Fall, die Methode vielmehr analytisch unbrauchbar ist. Je nach den relativen Mengen der aufeinander wirkenden Gase schwankt das Verhältnis zwischen dem Volumen Sauerstoff und der Contraction nach eingetretener Reaction (bei Gegenwart von Wasser) zwischen 1 : 5 und 1 : 2.33, entsprechend den folgenden Formeln:

$$4NO + O_2 + 2H_2O = 4HNO_2$$
$$2NO + O_2 + H_2O = HNO_2 + HNO_3$$
$$4NO + 3O_2 + 2H_2O = 4HNO_3.$$

Die Versuche, welche grösstentheils mit Luft angestellt sind, zeigen, dass die Verdünnung des Sauerstoffs und des Stickoxyds durch träge Gase, wodurch die Reaction naturgemäss verlangsamt wird, die Bildung der Salpetrigsäure begünstigt. F. Mylius.

Quantitative Bestimmung von Eisenoxyd und Thonerde bei Gegenwart von Phosphorsäure nach den neuesten Ermittelungen, von von Gruber (*Zeitschr. f. analyt. Chem.* 30, 9—14). Das von Glaser angegebene, als Alkoholmethode bekannte Verfahren (*diese Berichte* XXIII, Ref. 69) zur Bestimmung von Eisenoxyd und Thonerde in Superphosphaten hat sich so gut bewährt, dass es von dem Verbande der deutschen Versuchsstationen als allein maassgebend einstimmig angenommen worden ist. F. Mylius.

Zur Prüfung von Verbandstoffen, von N. Huss (*Zeitschr. f. analyt. Chem.* 30, 14—15). In Verbandsstoffen, welche Jod, Jodoform, Jodol, Sozojodol etc. enthalten, soll man das Jod bestimmen können, indem man 1—5 g des trockenen Stoffes im Probircylinder mit 20 g Zinkstaub mischt und im Wasserbade einige Zeit erhitzt, darauf einen wässrigen Auszug macht, das Zinkoxyd mit Soda niederschlägt und den gebildeten Jodwasserstoff endlich mit Kaliumpermanganat (nach Reinige) titrirt. Beleganalysen sind nicht beigefügt. F. Mylius.

Apparat zur Bestimmung der Kohlensäure, von Greiner und Friedrichs (*Zeitschr. f. analyt. Chem.* 30, 18). Von den vielen ähnlichen Apparaten unterscheidet sich der neue, durch Zeichnung erläuterte, wesentlich dadurch, dass die Einführung der Säure aus dem oberen in das untere Gefäss mit Hilfe eines am Apparate befestigten kleinen Kautschukballons geschieht. F. Mylius.

Modificirter Soxhlet'scher Extractionsapparat, von O. Henzold (*Zeitschr. für analyt. Chem.* 30, 15—16). Der modificirte, durch Zeichnung erläuterte Apparat erlaubt die Einfügung einer dünnen Kohlenschicht und ausserdem eines Faltenfilters zur Reinigung und Klärung von ätherischen Fettlösungen. F. Mylius.

Apparate zur fractionirten Destillation, von Greiner und Friedrichs (*Zeitschr. für analyt. Chem.* 30, 17). Drei Formen von Rückflusskühlern für die Zwecke der fractionirten Destillation werden beschrieben und abgebildet, bei welchen die Flüssigkeitsdämpfe zwischen einem glatten Luftkühlrohr und einem umgebenden, mehrfach mit Bäuchen versehenen äusseren Mantel aufsteigen. F. Mylius.

Extractionsapparat nach Friedrichs, von Greiner und Friedrichs (*Zeitschr. für angewandte Chem.* 1891, 51—52). Der Apparat ist eine Modification des bekannten Soxhlet'schen Aufsatzes, und besteht aus drei Theilen, dem Glasmantel, einem kleinen Einsatzgefässe und einem kleinen capillaren Heber. Der Beschreibung des Instrumentes ist eine Zeichnung beigefügt. F. Mylius.

Ueber die Trennung des Baryts vom Kalk, I., von R. Fresenius (*Zeitschr. f. analyt. Chem.* 30, 18—23). Anschliessend an seine kritische Bearbeitung der Methoden zur Trennung des Baryts vom Strontian (vergl. *diese Berichte* XXIII, Ref. 212 und 412) wird jetzt die Trennung des Baryts von Kalk besprochen. I. Bei der Trennung mit Hülfe von Chromsäure in schwach essigsaurer Lösung fällt mit dem Baryumniederschlage eine Spur Calciumchromat mit; man kann dies verhindern, indem man den Niederschlag in verdünnter Salpetersäure löst und abermals mit essigsaurem und chromsaurem Ammonium fällt; man erhält dann ganz zuverlässige Resultate. II. Bei der Trennung durch Kieselfluorwasserstoffsäure und Auswaschen mit verdünntem Alkohol enthält der Barytniederschlag ebenfalls etwas Kalk. Man gelangt zu befriedigenden Werthen, wenn man das Auswaschen mit Wasser vornimmt, das Waschwasser concentrirt und mit Alkohol versetzt; der kleine entstehende Niederschlag wird nun zum Hauptniederschlage gefügt und in Baryumsulfat übergeführt. Das genaueste Verfahren ist die sogenannte »combinirte Methode«, bei welcher das Waschwasser des Kieselfluorbaryums zur Abscheidung des darin gelösten Baryums mit Schwefelsäure versetzt wird. Die abfiltrirte Lösung enthält dann nur noch Kalk. Einzelheiten sind in der Originalabhandlung nachzulesen. F. Mylius.

Zur Untersuchung von technischem Barythydrat, von E. Hintz und H. Weber (*Zeitschr. f. analyt. Chem.* 30, 24—29). Eine untersuchte Probe von technischem Barythydrat war folgendermaassen zusammengesetzt:

Barythydrat $BaH_2O_2 + 8\,H_2O$	94.31	pCt.
Schwefelsaurer Baryt	0.52	»
Schwefligsaurer Baryt	0.07	»
Unterschwefligsaurer Baryt	0.70	»
Kohlensaurer Baryt	1.75	»
Schwefelbaryum	0.04	»

Der eingeschlagene Gang der Analyse ist genau beschrieben. Die wässrige Lösung des Präparates enthielt nur Barythydrat, Schwefelbaryum und einen Theil des unterschwefligsauren Baryts, während der übrige Theil mit dem Sulfat, Sulfit und Carbonat im Rückstande blieb. Beide Fractionen wurden getrennt untersucht. Die Trennung des Schwefelbaryums vom Hyposulfit geschah mit Hilfe von alkalischer Bleilösung; der unterschwefligsaure Baryt im Filtrat wurde dann durch Bromsalzsäure in Sulfat übergeführt. Das Baryumhydrat wurde durch Differenz bestimmt. Zur Bestimmung des Sulfites und Hyposulfites im Rückstand wurde die schweflige Säure durch Salzsäure in Freiheit gesetzt und im Kohlensäurestrom in Bromsalzsäure geleitet (um als Sulfat gefällt zu werden); die rückständige Lösung wurde ebenfalls mit Bromsalzsäure versetzt; der hier vorhandene Schwefel entspricht der Hälfte des vorhandenen Hyposulfits. Das Baryumsulfat wurde durch seine Unlöslichkeit in Säuren, das Carbonat durch die entbundene Kohlensäure charakterisirt. F. Mylius.

Zur Analyse von technischem Fluornatrium, von E. Hintz und H. Weber (*Zeitschr. f. analyt. Chem.* **30**, 30—33). Das untersuchte Präparat hatte folgende Zusammensetzung:

Fluornatrium	65.65	pCt.
Chlornatrium	0.74	»
Kohlensaures Natron	13.89	»
Schwefelsaures Natron	1.96	»
Schwefelsaures Kali	0.74	»
Natron, an Kieselsäure gebunden	1.50	»
Kieselsäure, zum Theil an Natron gebunden	10.11	»
Kohlensaurer Kalk	0.25	»
Kohlensaure Magnesia	0.32	»
Eisenoxyd	0.48	»
Thonerde	0.17	»
Wasser	3.97	»
	99.78	pCt.

Der Gang der Analyse ist genau beschrieben. Zur Abscheidung der Kieselsäure bediente man sich einer ammoniakalischen Lösung von Zinkoxydhydrat; das Fluor wurde im Filtrat als Fluorcalcium gefällt. Es muss vielfach mit Platingeräthen gearbeitet werden. F. Mylius.

Apparat zur Analyse von Rauchgasen, von O. Binder (*Chem.-Zeitg.* 1891, XV, 617). Der Apparat ist eine Combination der Bunte'schen Gas-Bürette mit dem Orsat'schen Absorptionsgefäss. Zeichnung und nähere Beschreibung siehe das Original. WIII.

Der Laktokrit im Vergleiche mit einigen anderen Methoden zur Bestimmung des Milchfettes, von L. F. Nilson (*Chem.-Zeitg.* 1891, XV, 649). De Laval's Laktokrit (D. R.-P. 35810) giebt nach dem Verfasser unter Anwendung einer mit Salzsäure versetzten Milchsäure als Lösungsmittel für die Eiweissstoffe der Milch ebenso genaue und zuverlässige Werthe für das Milchfett wie die Adam'sche oder die gewöhnliche gewichtsanalytische Methode. Geschlämmter und bei hoher Hitze gebrannter Kaolin eignet sich besonders, um die Vertheilung der Milchtrockensubstanz auf eine möglichst grosse Fläche zu bewirken. Mittelst Aethers extrahirt, giebt diese Trockenmasse genau dieselben Werthe für das Milchfett wie das Adam'sche Verfahren. Die aräometrische Methode giebt für Milch von geringerem Fettgehalte, als 2.5 pCt., zu hohe Werte. WIII.

Bericht über Patente

von

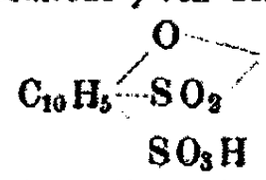
Ulrich Sachse.

Berlin, den 2. Mai 1891.

Organische Verbindungen, verschiedene. Badische Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen a./Rh. Verfahren zur Ueberführung der Naphtoldisulfosäure ε des Patents 45776 in die Naphtosultonsulfosäure ε des Patents 52724. (D. P. 55094 vom 10. April 1889, Kl. 22.) Wird die α-Naphtylamindisulfosäure ε des Patents 45776[1]) in die Diazoverbindung übergeführt, so kann man aus letzterer je nach der weiteren Verarbeitungsweise entweder die Naphtoldisulfosäure ε obigen Patents oder aber die Naphtosultonsulfosäure ε des Patents 52724[2]) darstellen, welche letztere in der Patentschrift 53934[3]) auch kurz als ζ-Säure bezeichnet worden

[1]) Diese Berichte XXI, 3, 917.
[2]) Diese Berichte XXIII, 3, 715.
[3]) Diese Berichte XXIV, 3, 243.

ist. — Die Ueberführbarkeit der Naphtylamindisulfosäure ε in zwei verschiedene »Naphtodisulfosäuren« erklärt sich daraus, dass jede der letzteren leicht in die andere umgewandelt werden kann. Während die ε-Säure eine wirkliche Naphtoldisulfosäure ist, wurde erkannt, dass die ζ-Säure ein lactonartiger, innerer Aether dieser Säure, also eine Sulfosäure des Naphtosultons[1]) von der Formel:



ist. Der Unterschied zwischen dieser ζ-Säure und der ε-Säure ist ein sehr bedeutender, wie aus folgender Zusammenstellung ersichtlich ist:

	ζ-Säure des Patents 52724 (Natronsalz)	ε-Säure des Patents 45776 (Natronsalz)
Zusammensetzung . . .	$C_{10}H_5S_2O_6Na + 3H_2O$	$C_{10}H_5(OH)(SO_3Na)_2 + 6H_2O$
In kaltem Wasser . . .	schwer löslich	leicht löslich
Eisenchlorid	weisse Krystallisation	tiefblaue Färbung
Warme Salpetersäure . .	greift nur langsam an	wirkt lebhaft oxydirend
Concentrirte kalte Ammoniaklösung	giebt die Sulfamidsulfosäure d. Patents 53943	verändert nicht.

Insbesondere das letztere Verhalten der ζ-Säure unterscheidet sie charakteristisch von der ε-Säure, wie die Patentschrift 53934 zeigt, und eröffnet neue technische Verwendungsarten für die erstere Säure. — Die Ueberführung der ζ-Säure in die ε-Säure gelingt durch die verschiedensten wasserzuführenden Agentien, so durch mehrstündiges Kochen mit Wasser, durch kaustische Alkalien und alkalische Erden schon in der Kälte, desgleichen theils bei gewöhnlicher Temperatur, theils beim Erwärmen, durch kohlensaure oder doppelkohlensaure Alkalien, Ammoniumcarbonat, kohlensauren Kalk und andere Metalloxyde oder Carbonate. Das gleiche Resultat wird erreicht durch mehrstündiges Kochen der ζ-Säure mit verdünnten Mineralsäuren oder bei der Einwirkung mancher alkalisch reagirender Salze, z. B. von Natriumacetat, -borat oder -phosphat. — Die entgegengesetzte Reaction, welche allein den Gegenstand dieses Patentes bildet, Umwandlung der ε-Säure in die ζ-Säure, vollzieht sich bei der Einwirkung mancher wasserentziehender Mittel auf die ε-Säure.

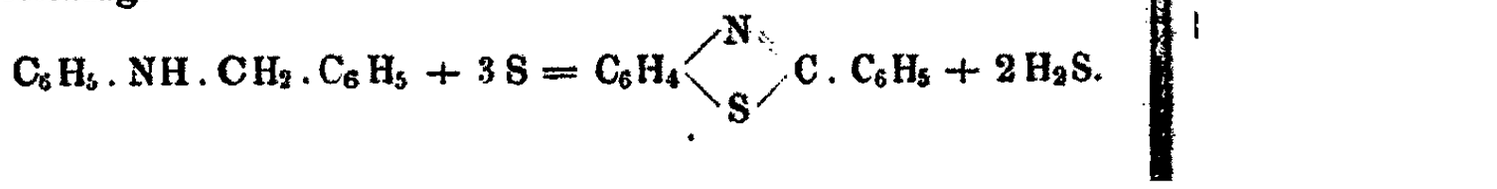
So genügt z. B. ein kurzes Erwärmen des Natronsalzes der ε-Säure mit concentrirter Schwefelsäure oder kurze Einwirkung von

[1]) Schultz, diese Berichte XX, 3162; Erdmann, Ann. 247, 344.

rauchender Schwefelsäure auf dasselbe bei gewöhnlicher Temperatur, um diese Ueberführung zu bewirken, und eine gleiche Umwandlung tritt ein beim Erhitzen des genannten Salzes mit Phosphorsäureanhydrid, Phosphoroxychlorid u. s. w.

A. Leonhardt & Co. in Mühlheim (Hessen). Verfahren zur Darstellung eines Mononitrosodioxynaphtalins. (D. P. 55204 vom 27. October 1889, Kl. 22.) Zu einer Lösung von 1 kg Dioxynaphtalin vom Schmelzpunkt 186° (erhalten aus α-Naphtalindisulfosäure oder β-Naphtolsulfosäure F durch Schmelzen mit Alkalien) in 200 l kaltem Wasser und 3 kg concentrirter Schwefelsäure setzt man allmälig eine Lösung von ca. 0.4 kg Natriumnitrit in 10 l Wasser so lange, als eine filtrirte Probe auf weiteren Nitritzusatz noch eine rothe Fällung liefert. Der entstandene rothe Niederschlag wird abfiltrirt, gut gewaschen und zweckmässig in Teigform verwendet. Die Nitrosoverbindung lässt sich ferner erhalten, wenn eine alkoholische Lösung des Dioxynaphtalins mit einem Alkylnitrit, z. B. einer Lösung von Aethylnitrit in Spiritus, versetzt wird. Die Flüssigkeit färbt sich dabei rasch rothbraun und scheidet nach kurzem Stehen in der Kälte das Nitrosoderivat aus. Das erhaltene Nitrosodioxynaphtalin liefert mit Metallbeizen auf Wolle schön gefärbte und widerstandsfähige Lacke. Zu der gebeizten Baumwollfaser hat dasselbe auffallenderweise keine Affinität. Am wichtigsten verspricht die Anwendung auf Eisenbeizen zu werden, da man auf diese Weise sehr reine hellgrüne, vollkommen echte Nüancen erzielt.

Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin. Verfahren zur Darstellung von Benzenylamidothiophenol und seinen Homologen. (D. P. 55222 vom 27. August 1890, Kl. 22.) Erhitzt man benzylirte, primäre aromatische Basen mit Schwefel, so entstehen unter Schwefelwasserstoffentwickelung Substanzen, die der Benzenylamidothiophenolgruppe angehören. Zur Darstellung des Benzenylamidothiophenols verfährt man so, dass man (1 Mol.) Benzylanilin mit (3 At.) Schwefel auf 180° und allmälig auf 220° erhitzt, so lange, als noch Schwefelwasserstoff entweicht. Man reinigt das entstandene Benzenylamidothiophenol am bequemsten durch Rectification der Reactionsmasse unter gewöhnlichem oder besser unter stark vermindertem Druck. Oder man kocht die Reactionsmasse mit Salzsäure aus und zerlegt das salzsaure Salz des Benzenylamidothiophenols mit Wasser und reinigt die Base durch Krystallisation. Die Einwirkung des Schwefels auf Benzylanilin erfolgt nach der Gleichung:



$$C_6H_5 . NH . CH_2 . C_6H_5 + 3\,S = C_6H_4 \begin{matrix} \diagup N \diagdown \\ \diagdown S \diagup \end{matrix} C . C_6H_5 + 2\,H_2S.$$

Das so erhaltene Benzenylamidothiophenol schmilzt bei 114°. In analoger Weise reagirt Schwefel auf Benzyl-*p*-toluidin und Benzyl-*m*-xylidin; es entstehen aus ersterem das bei 120—123° schmelzende Benzenylamidothio-*p*-methylphenol, aus dem Xylidinderivat das bei 84° schmelzende Benzenylamidothiodimethylphenol. Benzenylamidothiophenol und seine Homologen sollen als Ausgangsmaterial zur Herstellung von Farbstoffen Verwendung finden.

Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin. Verfahren zur Darstellung von Benzenyl-β-amidothionaphtol. (D. P. 55878 vom 14. December 1889, Zusatz zum Patente 55222 vom 27. August 1889, Kl. 22; siehe vorstehend.) Ersetzt man die in der Patentschrift 55222 genannten benzylirten primären Basen der Anilinreihe durch Benzyl-β-naphtylamin, so erhält man glatt das Benzenyl-β-amidothionaphtol nach folgender Gleichung:

$$C_{10}H_7[\beta]NH.CH_2.C_6H_5 + 3S = C_{10}H_6\left\{\begin{matrix}[\beta]N\\[\alpha]S\end{matrix}\right\rangle C.C_6H_5 + 2H_2S.$$

Das Benzenylamidothionaphtol gewinnt man aus der nach obiger Reaction erhaltenen Schmelze am bequemsten durch Lösen der letzteren in Benzol und Versetzen mit Petroleumäther bis zum beginnenden Krystallisiren. Durch einmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol lässt sich das Benzenylamidothionaphtol rein erhalten. Das Benzenylamidothionaphtol schmilzt bei 107—108°; es liefert beim Behandeln mit concentrirter Salpetersäure oder Salpeterschwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur der Hauptmenge nach eine bei 202—203° schmelzende Mononitroverbindung.

Badische Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen a. R. Verfahren zur Darstellung von 1.8-Amidonaphtol. (D. P. 55404 vom 8. November 1889, Kl. 22.) Durch Verschmelzen der 1.8-Naphtylaminsulfosäure[1]) mit Alkalien entsteht ein Amidonaphtol, welches von den bisher bekannten Amidonaphtolen verschieden ist. Besonders hervorzuheben ist die Eigenschaft dieses Amidonaphtols, in saurer Lösung mit Nitrit eine Diazoverbindung zu bilden, welche es befähigt, sich mit Aminen und Phenolen zu Azofarbstoffen zu vereinigen. Die nachstehende Tabelle zeigt eine Vergleichung dieses neuen Amidonaphtols mit den bisher bekannten vier Amidonaphtolen:

---

[1]) Erdmann, Ann. Chem. Pharm. 247, 318 und Schultz, diese Berichte XX. 3161.

Base	Bildungsweise	Verhalten gegen				Litteratur
		Bromwasser	salpetrige Säure	Oxydationsmittel	Ammoniak und Luft	
α-Amido-α-naphtol (1.4)	durch Reduction von: 1) α-Nitronaphtol, 2) Azofarbstoffen des α-Naphtols	weissgelbe Nadeln	α-Naphtochinon	α-Naphtochinon	schmutzig grüne, in gelb übergehende Färbung	Liebermann, Ann. Chem. Pharm. 183, 247 und diese Berichte XIV, 1796
β-Amido-α-naphtol (1.2)	durch Reduction von: 1) β-Nitro-α-naphtol, 2) β-Nitroso-α-naphtol	gelbgrüner Niederschlag	harzige Masse	ziegelrother Niederschlag, kein Naphtochinon	grüne Färbung, an der Oberfläche scheiden sich violette, mattglänzende Häutchen des Imidooxynaphtalins aus	Liebermann, Ann. Chem. Pharm. 183, 248 und diese Berichte XIV, 1311. Liebermann und Jacobsen, Ann. Chem. Pharm. 211, 72
α-Amido-β-naphtol (1.2)	durch Reduction von: 1) Nitro-β-naphtol, 2) Nitroso-β-naphtol, 3) Azofarbstoffen des β-Naphtols	—	—	β-Naphtochinon	—	Stenhouse und Groves, Ann. Chem. Pharm. 189, 153. P. Jacobsen, diese Berichte XIV, 806. Liebermann, diese Berichte XIV, 1311. Liebermann und Jacobsen, Ann. Chem. Pharm. 211, 36
1.5-Amidonaphtol	durch Verschmelzen der Laurent'schen α-Naphtylaminsulfosäure mit Aetzalkalien	—	intensiv orangegelbe Lösung	braunschwarzer Niederschlag	schwach violett gefärbte Lösung, die sich an der Luft nicht merklich verändert	Actiengesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin (Pat. 49448 [1]), diese Berichte XXIII, 3, 41
1.5-Amidonaphtol Schmp. 95—97° C.	durch Verschmelzen von 1.8-Naphtylaminsulfosäure mit Aetzalkalien	gelbgrüne Lösung, dann braune Flocken	Diazoverbindung	mit Eisenchlorid dunkelgrüner, mit Chromsäure brauner Niederschlag	hellgrüne Lösung scheidet fast unmittelbar grünliche Häute und Flocke	—

[1]) Diese Berichte XXIII, 3, 41.

Badische Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen a./Rh. Verfahren zur Darstellung von Salzen der *p*-Diamidodiphenoxylessigsäure. (D. P. 55506 vom 12. Juli 1890, Kl. 22.) Die von Fritsche[1]) und von Thate[2]) näher beschriebene *o*-Nitrophenoxylessigsäure $C_6H_4(NO_2).O.CH_2.COOH$ hat seither nicht in ein Diphenylderivat umgewandelt werden können. Mit Zinnchlorür und Salzsäure reducirt, liefert sie nach Thate (l. c. S. 182) das Anhydrid einer gechlorten Amidophenoxylessigsäure. Andererseits ist sie durch Behandlung mit Natriumamalgam zwar in die zugehörige Azoxy-, Azo- und Hydrazoverbindung übergeführt worden, indess wird nach Thate letztere, als leicht zersetzlich beschriebene Verbindung durch freie Mineralsäure wieder in Azoxyphenoxylessigsäure zurückverwandelt. — Im Gegensatz zu diesen Angaben wird nach diesem Verfahren die Hydrazo-*o*-phenylessigsäure, wie auch die entsprechende Azo- und Azoxyverbindung in Diphenylderivate übergeführt. — Durch Einwirkung von Mineralsäuren in der Wärme auf Hydrazo-*o*-phenoxylessigsäure oder durch Behandlung der Azo- bezw. Azoxy-*o*-phenoxylessigsäure mit sauren Reductionsmitteln entsteht eine indifferente, weisse, in Wasser und verdünnten Säuren fast unlösliche Verbindung, deren Zusammensetzung der Formel $C_{16}H_{12}N_2O_4$ entspricht und welche als das Anhydrid der *p*-Diamidodiphenoxylessigsäure anzusehen ist. Dieselbe löst sich in Alkali anfänglich unverändert auf; wird indessen die Einwirkung des letzteren genügend lange fortgesetzt, bezw. durch Erwärmen unterstützt, so tritt Hydratisirung ein unter Bildung des Alkalisalzes der *p*-Diamidodi-*o*-phenoxylessigsäure von der wahrscheinlichen Constitutionsformel

$$\begin{array}{l} C_6H_2(NH_2)(O.CH_2.CO_2H) \\ | \\ C_6H_3(NH_2)(O.CH_2.CO_2H. \end{array}$$

Durch Ueberführung dieser in ihrer Constitution an die *o*-Diamidodiphensäure erinnernden Säure in ihre Disazoverbindung und Einwirkung der letzteren auf Amine u. s. w. entstehen Farbstoffe, welche sich gegenüber den bekannten durch neue werthvolle Eigenschaften auszeichnen.

Badische Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung von Anthranilsäure. (D. P. 55988, vom 17. Mai 1890 Kl. 22.) Die Untersuchungen von A. W. Hofmann[3]), betreffend die Einwirkung von Brom und Alkalien auf Amide ergaben, dass hierbei die Säureamide unter Austritt von

---

[1]) Journ. für prakt. Chem. N. F. 20, 283.
[2]) Journ. für prakt. Chem. N. F. 29, 145 u. ff.
[3]) Diese Berichte XIV, 2725 und XV, 407, 752 u. 762.

Kohlensäure in Amine übergehen. S. Hoogewerff und W. A. van Dorp[1]) fanden später, dass auch durch unterbromigsaures Kali aus diesen Säureamiden die Amine gebildet werden. Sie constatirten ferner eine ganz ähnliche Umsetzung der Säureamide. So führten sie Succinimid durch Einwirkung von unterbromigsaurem Kali in β-Amidopropionsäure[2]) über. Ein analoger Vorgang liegt dem folgenden, vom Phtalimid ausgehenden Verfahren zur Darstellung von Anthranilsäure zu Grunde. Dieselbe wird erhalten, wenn man 1 Molekül Phtalimid bei Gegenwart von fixen Alkalien oder von Erdalkalien und Wasser mit 1 Molekül eines unterchlorigsauren oder unterbromigsauren Salzes (es wurden die Kalium-, Natrium-, Calcium, Barium-, Strontium- und Magnesiumsalze benutzt) zusammenbringt und die Mischung erwärmt. Anthranilsäure wird auch gebildet, wenn man in der alkalischen Phtalimidlösung selbst durch Einleiten von Chlor oder Zusatz von Brom ein Hypochlorit oder Hypobromit sich bilden lässt und dann erwärmt. Man kann auch nach nach dem ursprünglich von Hofmann für Amide der Monocarbonsäuren angegebenen Verfahren Phtalimid (1 Molekül) mit Brom (1 Molekül) übergiessen, dann überschüssiges Alkali langsam zufügen und schliesslich erwärmen. Alle diese Modificationen lassen sich im Grunde genommen auf eine Reaction zurückführen, welche bei Anwendung von Natronhydrat und unterchlorigsaurem Natron durch folgende Gleichung ausgedrückt wird:

$$C_6H_4<^{CO}_{CO}>NH + 3NaOH + NaOCl$$
$$= C_6H_4<^{NH_2}_{COONa} + CO_3Na_2 + NaCl + H_2O.$$

Auch die Phtalaminsäure, die sehr leicht (Aschan, *diese Berichte* XIX. 1401) aus dem Phtalimid entsteht, lässt sich in derselben Weise wie das Imid in Anthranilsäure umwandeln. Zweckmässig wird 1 Gewichtstheil fein vertheiltes Phtalimid gleichzeitig mit 2 Gewichtstheilen festem Natronhydrat in 7 Gewichtstheilen Wasser unter Kühlung aufgelöst, dann giebt man unter beständigem Rühren 10 Gewichtstheile einer auf 5.06 pCt. NaOCl-Gehalt eingestellten Natriumhypochloritlösung bei und erwärmt die Mischung einige Minuten auf etwa 80°C. bei welcher Temperatur sich die Umsetzung rasch vollzieht. Nach dem Abkühlen der Flüssigkeit neutralisirt man mit Salzsäure oder Schwefelsäure und giebt einen genügenden Ueberschuss von Essigsäure hinzu, wodurch sich ein grosser Theil der entstandenen Anthranilsäure krystallinisch abscheidet. Man filtrirt und wäscht die Anthranil-

[1]) Rec. d. tr. chim. d. Pays-Bas. V, 252: VI, 373 und VIII, 173.

[2]) Verslagen en Mededeelingen der köninkl. Akademie v. Wetensch. Afd. Naturk. III Reeks, Deel VII, p. 216.

säure mit kaltem Wasser aus. Die vereinigten Laugen versetzt man zweckmässig mit Kupferacetat, wodurch sich aus denselben schwerlösliches anthranilsaures Kupfer abscheidet, das nach bekannten Methoden in Anthranilsäure übergeführt wird.

H. Koch in Marburg a. d. Lahn. Verfahren zur Darstellung einer Naphtosultondisulfosäure. (D. P. 56058 vom 1. Februar 1890, Kl. 22.) Aus der Naphtalintrisulfosäure, welche in der Patentschrift 38281 [1]) beschrieben ist, erhält man durch Nitrirung eine Nitronaphtalintrisulfosäure, welche bei der Reduction eine neue Naphtylamintrisulfosäure liefert. Letztere kann durch Behandlung mit salpetriger Säure und nachfolgendes Kochen mit angesäuertem Wasser in eine Naphtosultondisulfosäure bezw. in eine neue Naphtoltrisulfosäure übergeführt werden. Die neue Naphtylamintrisulfosäure unterscheidet sich von den beiden bis jetzt dargestellten Isomeren scharf dadurch, dass sie in alkalischer Lösung keine Fluorescenz zeigt und eine farblose Diazoverbindung liefert, während die Diazoverbindungen der beiden damitisomeren Säuren eine gelbe Farbe besitzen. Die neue Naphtoltrisulfosäure erhält man am besten in Form ihres Natriumsalzes in der Weise, dass man die Lösung des Natriumsalzes der neuen Naphtylamintrisulfosäure mit Schwefelsäure stark übersättigt, dann die erforderliche Menge Nitrit zufügt, bis zum Aufhören der Stickstoffentwickelung kocht, darauf mit Kalk bis zur alkalischen Reaction übersättigt, abfiltrirt, mit Soda versetzt, wieder filtrirt und das Filtrat eindampft, worauf sich beim Erkalten der concentrirten Lösung das Salz in sehr kleinen Nädelchen ausscheidet. Wenn man jedoch nach Zersetzung der Diazoverbindung nicht mit einer Base (Kalk) übersättigt, sondern die noch saure, nicht zu verdünnte Flüssigkeit sich selbst überlässt, so krystallisirt nach einiger Zeit das Dinatriumsalz der Naphtosultondisulfosäure, $C_{10}H_4\begin{cases}O\\SO\\(SO_3Na)_2\end{cases}$, aus. Dasselbe bildet kleine, zu Warzen vereinigte Nädelchen und zeigt in wässeriger Lösung keine Fluorescenz. Bei Behandlung mit concentrirtem Ammoniak verwandelt es sich in das Sulfamid, $C_{10}H_4\begin{cases}OH\\SO_2(NH_2)\\(SO_3Na)_2\end{cases}$, bezw. dessen Ammoniaksalz, eine Reaction, welche bis jetzt nur in einem Falle bekannt ist [2]). Die erhaltene Naphtosultondisulfosäure ist ein vollständig neuer Körper. Bekannt war bei der Einreichung dieses Patentes lediglich das

[1]) Diese Berichte XX, 3, 125.
[2]) Diese Berichte XXII, 3334.

Naphtosulton [1]), und erst später ist seine Monosulfosäure bekannt geworden [2]). Eine Disulfosäure war bis jetzt nicht nachgewiesen und liess sich die Entstehung einer solchen auf dem hier eingeschlagenen Wege nicht voraussehen. Diese neue Naphtosultondisulfosäure liefert, mit heissen, verdünnten Alkalien oder Säuren behandelt, eine neue Naphtoltrisulfosäure. Beide Körper sind von technischer Bedeutung. Mit Diazoverbindungen combinirt, liefern sie werthvolle Azofarbstoffe, welche sich von den bisher im Gebrauche befindlichen Azofarbstoffen gleicher Nüance durch grössere Lichtechtheit, Klarheit, Reinheit und Lebhaftigkeit, besonders in der Uebersicht, vortheilhaft auszeichnen. Diese Farben erinnern in der Brillanz an die Eosine und haben vor diesen den Vorzug der grossen Lichtechtheit voraus. Auch ist besonders hervorzuheben, dass die neuen Körper, mit derselben Diazoverbindung, z. B. Diazobenzol u. s. w., combinirt, ungleich viel blauere und sattere Farbstoffe, als die seither in der Technik allein angewendete β-Naphtoltrisulfosäure des Patentes 22038 [3]) und selbst als die bis jetzt als werthvollste Sulfosäure geltende β-Naphtoldisulfosäure **R** liefern.

Berlin, den 9. Mai 1891.

Organische Verbindungen, verschiedene. E. Börnstein in Berlin und S. Kleemann in Liverpool (England). Verfahren zur Trennung der im Handels-Xylidin enthaltenen Isomeren. (D. P. 56322 vom 31. Juli 1890, Kl. 22.) Eine Angabe über das Verhalten der Xylidine gegen schweflige Säure bezw. Schwefeldioxyd ist in der Litteratur bisher nicht vorhanden. In dieser Richtung angestellte Versuche ergaben, dass sowohl das im Handelsxylidin enthaltene *m*-Xylidin, als auch das isomere, in dem gleichen Gemisch sich findende *o*-Xylidin bei Einwirkung von Schwefeldioxydgas eine krystallisirte Verbindung mit demselben eingeht, während das *p*-Xylidin einen solchen krystallinischen Körper nicht entstehen lässt. Das geschilderte Verhalten wird zur Trennung des *p*-Xylidins von seinen Isomeren benutzt wie folgt:

In käufliches Xylidin des Handels wird schweflige Säure bis zur Sättigung eingeleitet; die Masse hellt sich auf und erwärmt sich

---

[1]) Diese Berichte XX, 3162.
[2]) Diese Berichte XXII, 3331.
[3]) Diese Berichte XVI, 1, 981.

schwach; nach längerem Stehen und beim Erkalten erstarrt das Ganze zu einem Brei feiner, gelblicher Nadeln. Man presst oder centrifugirt denselben, lässt, wenn nöthig, die ablaufenden flüssigen Antheile nach einer zweiten Sättigung mit schwefliger Säure nochmals stehen und vereinigt die erhaltene zweite Ausscheidung mit der ersten. Durch kurzes Erhitzen des abgetrennten Oeles für sich oder mit Wasser wird die überschüssige schweflige Säure entfernt und zurück bleibt reines *p*-Xylidin. Aus dem krystallisirten Antheil werden die freien Basen (hauptsächlich *as*-*m*-Xylidin und zum geringeren Theile *o*-Xylidin) durch Erwärmen mit Wasser isolirt. Ihre Trennung geschieht in der Weise, dass man die Basen mit der molecularen oder etwas mehr als molecularen Menge einer stärkeren Mineralsäure, z. B. Salzsäure, versetzt. Nach längerem Stehen krystallisirt das Salz des *m*-Xylidins aus, während das *o*-Isomere gelöst bleibt und durch Abpressen entfernt werden kann.

Farbstoffe. Remy, Erhart & Co. in Neuwied-Weissenthurm. Verfahren zur Darstellung von Disazofarbstoffen aus Diamidobenzenylamidophenylmercaptan. (D. P. 54921 vom 13. August 1889, Kl. 22.) 2.5 kg des aus der Patentschrift 50486 [1]) bekannt gewordenen Gemenges der Diamidoverbindungen des Benzenylamidophenylmercaptans, mit 5 kg Salzsäure in 200 l Wasser gelöst, werden durch 1.4 kg Nitrit in 3.5 kg Wasser in die Disazoverbindung übergeführt. Die Lösung der Disazoverbindung lässt man unter fortwährendem Rühren langsam einlaufen in eine schwach ammoniakalisch gehaltene Lösung von 6.5 kg *α*-Naphtionat in 300 L Wasser. Die Farbstoffbildung beginnt sofort und ist nach 5 Stunden beendet; man erwärmt bis fast zum Sieden, fällt mit Kochsalz und filtrirt.

Die Paarung vollzieht sich auch in schwachessigsaurer Lösung, die man erhält, wenn man ca. 4 kg Natriumacetat zur Lösung der Disazoverbindung oder zu der neutralen Paarlingslösung hinzufügt. Unter diesen Bedingungen verläuft die Reaction langsamer, und zwar wird zunächst nur die eine Diazogruppe umgesetzt, so dass man zu Farbstoffen mit gemischten Paarlingen kommen kann, indem man z. B. eine wie oben dargestellte Disazolösung, mit 4 kg Acetat versetzt, 5 Stunden lang mit 3,25 kg *α*-Naphtionat in 150 l Wasser verrührt und darauf eine Lösung von 1.5 kg *α*-Naphtol einträgt, wobei eine braunrothe Lösung entsteht. Nach 5 Stunden wird verfahren wie oben. Die charakteristischen Eigenschaften der durch Combination des Basengemenges mit den einzelnen Paarlingen dargestellten Farbstoffe sind folgende:

---

[1]) Diese Berichte XXIII, 3, 217.

	Componenten	Aussehen	Löslich in Wasser	Wässerige Lösung giebt in		Löslich in Schwefelsäure	Färbt Baumwolle im alkalischen Bade
				Salzsäure	Natronlauge		
1.	2 Mol. Sulfanilsäure . .	gelbroth	sehr schwer, braungelb	braungelber Niederschlag	braunrothe Färbung	dunkelroth	gelb
2.	2 » Salicylsäure . .	gelbbraun	schwer braungelb	braungelber Niederschlag	braunrothe Färbung	orangegelb	gelborange
3.	1 » Salicylsäure . . 1 » Sulfanilsäure . .	gelb	gelb	braungelber Niederschlag	braunrothe Färbung	braunroth	gelb
4.	2 » Naphtionsäure .	braunroth	dunkelroth	blauschwarzer Niederschlag	braune Färbung	violett	dunkelroth
5.	2 » β-Naphtylaminsulfosäure (Brönner)	braunroth	hellroth	braunrother Niederschlag	—	violett	scharlachroth
6.	2 » β-Naphtolmonosulfosäure (Bayer) .	braunroth	rothviolett	rothbrauner Niederschlag	rothe Färbung	violett	roth
7.	1 » α-Naphtol . . . 1 » Naphtionsäure .	braunroth	roth	braunrother Niederschlag	braunrothe Färbung	blau	rothbraun
8.	2 » Sulfanilsäureazoresorcin	braun	gelbbraun	braunrother Niederschlag	braunrothe Färbung	roth	gelbbraun
9.	1 » Naphtionsäure . . 1 » α-Oxynaphtoësäure	braun	braun	—	rothbraune Färbung	violett (auf Zusatz von Wasser entsteht ein blauschwarzer Niederschlag)	lichtbraun

L. Cassella & Co. in Frankfurt a/M. Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen aus Diazoverbindungen und Amidonaphtolsulfosäure. (D. P. 55024 vom 13. October 1889, Kl. 22.) Die γ-Amidonaphtolsulfosäure, welche man durch Ersetzung der einen Sulfogruppe der β-Naphtylamin-γ-disulfosäure durch Hydroxyl erhält, liefert, mit Diazoverbindungen combinirt, zwei tinctoriell wie chemisch verschiedene Gruppen von Azofarbstoffen. In schwach saurer Lösung reagiren Diazoverbindungen derart, dass die Azogruppe in die Orthostellung zur Amidogruppe tritt; es entstehen hydroxylirte Naphtylaminazofarbstoffe. In alkalischer Lösung weist jedoch die Hydroxylgruppe der Azogruppe den Platz an, und man erhält amidirte Naphtolazofarbstoffe. Die Farbstoffe, welche durch Combination mit den Diazoverbindungen aus den aromatischen Aminen und deren Sulfosäuren hervorgehen, zeigen fast durchgehends ein vorzügliches Egalisirungsvermögen beim Färben der Wolle in saurem Bade. Ihre Lichtechtheit ist eine ganz hervorragende; die Nüancen sind roth bis bordeaux. Die Farbstoffe können als Ersatz für Orseille dienen. Gegenüber den bis jetzt als Orseille-Ersatz dienenden Azofarben (Nitranilinnaphtylaminsulfosäure) zeigen sie den wesentlichen Vortheil, nicht wie diese durch Kochen mit verdünnten Säuren zersetzt zu werden. Die Farbstoffbildung selbst bietet bei der leichten Reactionsfähigkeit der Amidonaphtolsulfosäure keinerlei Schwierigkeiten, ebensowenig die Abscheidung der durchweg gut aussalzbaren Verbindungen. Die Nüancen der Wollfärbungen sind aus folgender Tabelle ersichtlich:

Combination mit der Diazoverbindung von:	alkalisch gebildet	sauer gebildet
Anilin	braunroth	ziegelroth
o-Toluidin	orseilleroth	braunroth
m-Xylidin	braunroth	braun
p-Anilinsulfosäure	rothbraun	ponceau
o-Toluidinsulfosäure	braun	orseilleroth
α-Naphtylamin	blaues Bordeaux	rothes Bordeaux
β-Naphtylamin	braunroth	trübes Roth
α-Naphtylamin-α-monosulfosäure	korinth	amaranth
β-Naphtylamin-β-monosulfosäure	rothbraun	ponceau
α-Naphtylamin-α-disulfosäure	korinth	carmoisin
β-Naphtylamin-γ-disulfosäure	braunroth	rubinroth
p-Anilindisulfosäure	braun	ponceaubläulich
o-Toluidindisulfosäure	braun	blaues Ponceau
p-Nitranilin	braun	violett
m-Nitranilin	braun	roth
Amidoazobenzol	rothviolett	rothbraun
Amidoazotoluol	rothviolett	rothbraun
Amidoazobenzoldisulfosäure	bordeaux	blauviolett

L. Cassella & Co. in Frankfurt a/M. Verfahren zur Darstellung von Disazofarbstoffen aus Disazoverbindungen und Amidonaphtolsulfosäure. (D. P. 55648 vom 13. October 1889, Kl. 22.) Die γ-Amidonaphtolsulfosäure (D. P. 55024 siehe vorstehend) liefert besonders werthvolle Combinationen mit den Disazoverbindungen aus den *p*-Diaminen. Amidonaphtolsulfosäure vereinigt sich mit ½ Molekül und mit 1 Molekül, in letzterem Falle Zwischenkörper bildend, welche sich in bekannter Weise weiter mit Aminen und Phenolen verbinden. Diese sämmtlichen Derivate, sowohl die gemischten als die normalen Disazofarbstoffe, zeigen eine grosse Affinität zur ungebeizten Baumwolle, welche im neutralen, salzhaltigen oder im alkalischen Bade intensiv gefärbt wird. Während die Naphtolsulfosäuren violette bis blaue, die Naphtylaminsulfosäuren rothe Disazofarbstoffe liefern, erhält man bei der alkalischen Combination der Amidonaphtolsulfosäure tief schwarze Farbstoffe, welche noch den weiteren Unterschied von jenen Körpern zeigen, lichtecht zu sein. Die in schwach saurer bezw. neutraler Lösung gebildeten Farbstoffe sind violettroth; sie sind lichtecht und beständig gegen Säuren. Die Nüancen (Färbungen auf Baumwolle) der in dieser Weise gebildeten verwandten Farbstoffe sind folgende:

Amine	In alkalischer Lösung gebildet	In saurer Lösung gebildet
Benzidin	schwarz	rothviolett
o-Tolidin	blauschwarz	rothviolett
o-Methylbenzidin . .	violettschwarz	rothviolett
Diamidoäthoxydiphenyl	schwarzblau	violett
Dianisidin	schwarzblau	violett
Diamidostilben . . .	schwarz	rothviolett

Dahl & Co. in Barmen. Verfahren zur Darstellung von Disazofarbstoffen aus Paramidobenzylsulfosäure. (D. P. 55138 vom 30. April 1889, Kl. 22). Die *p*-Amidobenzylsulfosäure wird aus der zuerst von Böhler[1]) dargestellten *p*-Nitrobenzylsulfosäure dargestellt. Die Nitrobenzylsulfosäure jedoch entsteht in reinerem Zustande, als sie von Böhler erhalten wurde, aus dem leicht zugänglichen *p*-Nitrobenzylchlorid durch Kochen mit einer wässerigen Alkalisulfitlösung, wobei eine klare, meist gelblich gefärbte Lösung entsteht, welche beim Erkalten zu einem Krystallbrei von nitrobenzylsulfosaurem Alkali erstarrt. Durch Reduction der Nitrobenzylsulfosäure

[1]) Ann. Chem. Pharm. 154, 55.

mit Zinkstaub und Salzsäure oder Essigsäure erhält man *p*-Amidobenzylsulfosäure mit den von Mohr[1]) angegebenen Eigenschaften. — Zur Farbstofffabrikation kann direct die durch Soda vom Zink befreite und filtrirte Reductionsmasse verwendet werden; ihr Gehalt an Amidobenzylsulfosäure wird durch Titration bestimmt.

Zur Darstellung eines schön blaurothen Farbstoffes verfährt man folgendermaassen:

18.4 kg Benzidin werden mit 60 kg Salzsäure und 14 kg Nitrit diazotirt und zu einer Lösung von 21 kg amidobenzylsulfosaurem Natron und 40 kg essigsaurem Natron laufen gelassen. Nachdem sich das Zwischenproduct gebildet hat, wird eine Lösung von 24.6 kg naphtionsaurem Natron zugesetzt und der Ansatz acht Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Alsdann wird mit Soda neutralisirt, der Farbstoff mit Salz gefällt, gepresst und getrocknet. Durch Ersatz des Benzidins durch Tolidin wird ein ähnlicher, noch feurigerer Farbstoff erhalten. Wird die α-Naphtylaminsulfosäure durch β-Naphtylamin-β- oder -δ-sulfosäure ersetzt, so wird ein Farbstoff von scharlachrother Nüance erhalten. Anstatt zuerst das Zwischenproduct aus 1 Molekül Disazoverbindung mit 1 Molekül Amidobenzylsulfosäure darzustellen und dieses mit den Naphtylaminsulfosäuren zu combiniren, kann man auch die Zwischenproducte aus 1 Molekül Disazoverbindung und 1 Molekül Naphtylaminsulfosäure mit 1 Molekül Amidobenzylsulfosäure combiniren.

Die neuen substantiven Farbstoffe zeichnen sich dadurch besonders aus, dass sie dem Bade nahezu ganz entzogen werden.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung secundärer Disazofarbstoffe für Druck aus Amido-*p*-oxybenzoësäure. (D. P. 55649 vom 21. Mai 1889, Kl. 22.) In der Patentschrift 51 504[2]) ist eine Reihe echter Azofarbstoffe für Druck und Färberei beschrieben, welche sich von den Amidosalicylsäuren, ableiten. Dass diese Farbstoffe die Eigenthümlichkeit besitzen, mit Chrom einen festen und beständigen Lack zu bilden, ist dort den allen Farbstoffen eigenen Hydroxyl- und Carboxylgruppen, sowie der Orthostellung derselben zu einander zugeschrieben. Im Gegensatz zu diesen Ausführungen ist jedoch jetzt gefunden worden, dass auch die den Amidosalicylsäuren isomeren Amido-*p*-oxybenzoësäuren in gleicher Weise zu Farbstoffen führen, welche mit Chrom einen beständigen Lack zu bilden vermögen und so zu Druckzwecken geeignet sind. Es muss mithin die Fähigkeit dieser Producte, mit Chrom eine feste Verbindung einzugehen, vor allem den in denselben enthaltenen Carboxylgruppen zugeschrieben

[1]) Ann. Chem. Pharm. 221, 219 ff.
[2]) Diese Berichte XXIII, 3, 441.

werden. Unerwähnt soll jedoch nicht bleiben, dass hier auch die Stellung der Hydroxylgruppe nicht ohne Bedeutung ist; denn die sich von den Amido-*p*-oxybenzoësäuren ableitenden Farbstoffe besitzen nicht das intensive Färbevermögen wie die sich von den Amidosalicylsäuren und deren Homologen ableitenden und sind nicht wie jene zum Färben von mit Chrom vorgebeizter Wolle oder Wolle im sauren Bade verwendbar, sondern fast nur zum Druck geeignet. Die sich direct von den Amido-*p*-oxybenzoësäuren ableitenden Farbstoffe beanspruchen wenig Interesse, da sie meist zu leicht löslich sind und nicht genügend echt auf der Faser fixirt werden. Technisch brauchbare Resultate erhält man vor allem erst bei Einführung von α-Naphtylamin in ihre Farbstoff-Moleküle. Das Verfahren zur Darstellung dieser Klasse von Farbstoffen ist genau dasselbe wie das des Patentes 51 504. Die Diazoverbindungen von den Amido-*p*-oxybenzoësäuren werden in essigsaurer Lösung mit α-Naphtylamin gekuppelt und in dieser essigsauren Lösung direct weiter diazotirt und dann die erhaltenen Diazoverbindungen auf Amine und Phenole, deren Sulfo- und Carbonsäuren einwirken gelassen. Unter Amido-*p*-oxybenzoësäuren wird hier speciell die durch Nitrirung von *p*-Oxybenzoësäure und Reduction dieser Nitroverbindung erhaltene Amido-*p*-oxybenzoësäure verstanden.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung gemischter Disazofarbstoffe aus Benzidin bzw. Tolidin und *o*-Oxy-*p*-toluylsäure. (D. P. 55798 vom 13. August 1889, Kl. 22.) In den Patentschriften 31658 [1]) und 44906 [2]) sind gelbe, direct färbende Farbstoffe beschrieben, welche durch Einwirkung von 1 Molekül der Tetrazoverbindung von Benzidin und Tolidin auf 2 Moleküle Salicylsäure bzw. Cresolcarbonsäure erhalten werden. In der Patentschrift 44797 [3]) ist sodann gezeigt worden, dass sich die nach dem Patent 31658 zur Darstellung von substantiven Farbstoffen zum ersten Male angewendeten Salicylsäure vortheilhaft zur Darstellung sogenannter gemischter Farbstoffe verwenden lässt, wenn man 1 Molekül derselben nur mit 1 Molekül Tetrazodiphenylchlorid bzw. Tetrazoditolylchlorid kuppelt und das so gebildete Zwischenproduct, welches noch eine freie Diazogruppe enthält, mit irgend einem Farbstoff-Componenten kuppelt.

Wie die Salicylsäure verhält sich nun auch das nach dem Patent 44906 zur Darstellung gelber, direct färbender Farbstoffe verwendete nächst höhere Homologe derselben, die *o*-Oxy-*p*-toluylsäure (COOH : OH : CH_3 = 1 : 2 : 4). 1 Mol. einer Tetrazoverbindung giebt mit

[1]) Diese Berichte XXVIII, 3, 394.
[2]) Diese Berichte XXI, 3, 814.
[3]) Diese Berichte XXI, 3, 813.

1 Mol. derselben sogenannte Zwischenproducte, welche noch eine freie Diazogruppe enthalten und befähigt sind, sich mit Farbstoff-Componenten unter Bildung sogenannter gemischter Farbstoffe zu vereinigen. Das Verfahren zur Darstellung dieser neuen Farbstoffe ist das des Patents 44797. Die Zwischenproducte erhält man durch Einlaufenlassen der berechneten Menge *o*-Oxy-*p*-toluylsäure in eine essigsaure Lösung der Tetrazoverbindung und Neutralisiren mit Soda.

Die Farbstoffe selbst erhält man auf die übliche Weise, indem man das Zwischenproduct in eine essigsaure Lösung der Amine und alkalische Lösung der Phenole einträgt und erstere nach 12stündigem Stehen und Erwärmen auf 80° mit Alkali alkalisch macht.

Die so zu erhaltenden Farbstoffe zeichnen sich, entsprechend den gemischten Salicylsäurefarbstoffen, durch grosse Echtheit gegen Licht und Walke aus.

Die folgende Tabelle charakterisirt die neuen Farbstoffe:

	Benzidin + 1 Mol. *o*-Oxy-*p*-toluylsäure	Tolidin + 1 Mol. *o*-Oxy-*p*-toluylsäure
Sulfanilsäure	rothstichig gelb	rothstichig gelb
Diphenylaminsulfosäure	rothgelb	rothgelb
α-Naphtylaminmonosulfosäure (Piria) . .	gelbroth	gelbroth
α-Naphtylamindisulfosäure (Dahl) . . .	gelbroth	gelbroth
β-Naphtylaminmonosulfosäure (Brönner) .	roth	roth
β-Naphtylamindisulfosäure R	roth	roth
Phenol	gelb	gelb
Resorcin	gelbroth	gelbroth
Resorcylsäure	gelbroth	gelbroth
α-Naphtolmonosulfosäure (Piria u. Laurent)	braunroth	braunroth
α-Naphtoldisulfosäure (Schöllkopf'sche und die des Patentes 45776[1]) . . .	braunroth	braunroth
β-Naphtolmonosulfosäure (Bayer) . . .	gelbroth	gelbroth
» » (Schäffer und F-Säure)	braunroth	braunroth
β-Naphtoldisulfosäure (F-Säure)	braunroth	braunroth
» » (R und G)	gelbroth	gelbroth
α-Naphtolcarbonsäure	braunroth	braunroth
$\beta_1 = \beta_1$-Dioxynaphtalin	braun	braun
$\alpha_1 - \beta_1$-Dioxynaphtalin	braun	braun
$\beta_1 = \beta_1$-Dioxynaphtalinsulfosäure	braun	braun
Dioxynaphtalinsulfosäure aus R-Salz . . .	braun	braun

[1]) Diese Berichte XXI, 8, 917.

Berlin, den 16. Mai 1891.

Farbstoffe. Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel (Schweiz). Verfahren zur Darstellung grauer bis schwarzer Farbstoffe. (D. P. 55059 vom 12. Juli 1889, Kl. 22). Durch Erwärmen von *m*-Amidophenol sowie denjenigen Amidonaphtolen, welche die Amido- und Hydroxylgruppe nicht in der ersten und zweiten oder ersten und vierten Stellung des Naphtalinkernes enthalten, mit 2—3 Molekülen der Nitrosoverbindung eines tertiären Monamins auf Temperaturen unterhalb des Siedepunktes des Lösungsmittels werden schwarze Farbstoffe gebildet. Als geeignete Amidonaphtole haben sich erwiesen:

1. Das α-, γ-Amidonaphtol, welches erhalten wird durch Nitrirung von β-Naphtylamin in Gegenwart von concentrirter Schwefelsäure, Ueberführung des hierbei entstehenden Nitro-β-naphtylamins mit Hülfe der Diazoreaction in Nitronaphtol und Reduction des letzteren.

2. Das β-, δ-Amidonaphtol, das nach dem Patent 45816[1]) aus der β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure gewonnen wird, überdies auch entsteht durch partielle Amidirung des Dioxynaphtalins von Ebert und Merz mit wässerigem Ammoniak unter Druck.

3. Das α-Amido-α_1-naphtol, entsprechend der Laurent'schen α-Naphtylaminmonosulfosäure.

Die Condensation vollzieht sich leicht bei Anwendung von Essigsäure, Holzgeist, Alkohol, Amylalkohol oder Wasser als Lösungsmittel. Die sämmtlichen Glieder dieser Farbstoffgruppe sind in Wasser leicht löslich und färben gebeizte Baumwolle grauschwarz bis violettschwarz, je nach der Natur des in Anwendung gebrachten Amidophenols und Nitrosokörpers.

Als Beispiel diene die Vorschrift zur Darstellung des Farbstoffs aus *m*-Amidophenol und salzsaurem Nitrosodimethylanilin: 5.5 kg *m*-Amidophenol, 22—30 kg salzsaures Nitrosodimethylanilin und 50 L Alkohol werden gemischt und bis zur beginnenden Reaction im Wasserbade erwärmt. Nachdem die erste, ziemlich lebhafte Reaction nachgelassen hat, erwärmt man noch ca. 1 Stunde auf 60—70° bis zum Verschwinden des Nitrosokörpers und destillirt hierauf den Alkohol ab. Der rückständige schwarze Farbstoff wird in 200 L heissen Wassers und 2 kg Salzsäure aufgelöst, und die filtrirte Lösung mit Kochsalz und Chlorzink gefällt. Durch Auflösen in Wasser, nochmaliges Ausfällen, Pressen und Trocknen wird der Farbstoff gereinigt. Er bildet ein schwarzes, glänzendes, in Wasser mit dunkler Farbe lösliches Pulver und färbt tannirte Baumwolle grauschwarz.

[1]) Diese Berichte XXII, 3, 463.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst am Main. Verfahren zur Darstellung blaugrauer Farbstoffe aus den spritlöslichen Indulinen, welche durch Einwirkung von salzsaurem Amidoazobenzol auf eine wässerige Lösung von salzsaurem Anilin bezw. *o*-Toluidin entstehen. (D. P. 55184 vom 20. April 1890, Kl. 22). Beim Kochen von salzsaurem Amidoazobenzol mit einer verdünnten wässerigen Lösung von salzsaurem Anilin oder salzsaurem *o*-Toluidin entstehen neben wasserlöslichen blauen Farbstoffen spritlösliche indulinartige Körper[1]), welche beim Verschmelzen mit Anilin oder *p*-Phenylendiamin werthvolle blaugraue Farbstoffe liefern. Zur Darstellung derselben werden 100 kg salzsaures Amidoazobenzol und 150 kg Anilinsalz mit 500 L Wasser in einem Holzgefäss mit Rührwerk so lange auf Siedetemperatur erhitzt, bis eine bestimmte blaue Nüance erreicht ist, die sich bei weiterem Kochen nicht mehr ändert. Diese Operation dauert 10—12 Stunden. Hierauf setzt man 120 kg Salzsäure hinzu, sammelt das entstandene spritlösliche Indulin in einer Filterpresse, wäscht mit Wasser und trocknet. Analog verfährt man bei Anwendung von *o*-Toluidin an Stelle von Anilin in obigem Ansatz. Bei der Phenylirung dieser Induline mit Anilin erhält man einem blaugrauen, spritlöslichen Farbstoff, der im Zeugdruck an Stelle des gewöhnlichen Indulins Verwendung finden kann. Zu diesem Zwecke werden 50 kg wasserunlöslicher Rückstand vom Indulin Caro (aus Anilin oder *o*-Tuluidin), 50 kg salzsaures Anilin und 100 kg Anilin im emaillirten Kessel so lange auf 180° erhitzt, bis die gewünschte Nüance erreicht ist. Die Schmelze wird nun in 1000 L Wasser und 140 kg Salzsäure abgedrückt, aufgekocht, der Farbstoff auf Filter gesammelt und getrocknet. Er stellt ein mattblaues Pulver dar, ist leicht löslich in Alkohol mit rein blauer Farbe, unlöslich in Wasser. Wasserlösliche blaugraue Farbstoffe, die wegen ihrer Echtheit gegen Seife, Licht u. s. w. von grossem Werthe sind, erhält man beim Verschmelzen des oben genannten indulinartigen Rückstandes (aus Amidoazobenzol und wässeriger Lösung von salzsaurem Anilin bezw. *o*-Toluidin) mit *p*-Phenylendiamin und salzsaurem *p*-Phenylendiamin.

Badische Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung von wasserlöslichem naphtalinhaltigen Indulin. (D. P. 55216 vom 12. Juni 1890, Kl. 22). Die Darstellung wasserlöslicher Induline geschieht nach den durch eine Reihe von Patenten bekannten Verfahren durch Verschmelzen von Azobenzol (Patent 53198[2]), Amidoazokörpern der Benzolreihe (Patent

[1]) Caro, Handwörterb. der Chemie 3, 793.
[2]) Diese Berichte XXIV, 3, 137.

36899[1]), Amidoazokörpern der Naphtalinreihe (Patent 45803[2]), Diamidoazoxybenzol (Patent 50820[3]), Azophenin (Patent 43088[4]), Chinonen (Patent 49969[5]) und Indulinen (Patent 50819[6]) und 53357[7]) mit *p*-Phenylendiamin oder *p*-Toluylendiamin.

Diamine mit einer tertiären Amidogruppe sind für die Darstellung wasserlöslicher Induline bisher nicht verwendet worden.

Wie gefunden wurde, bietet die Verwendung eines solchen Diamins bei den von Amidoazokörpern der Naphtalinreihe sich ableitenden Indulinen besondere Vortheile. Bei diesen veranlasst die Einführung von tertiären Amidogruppen die Entstehung blauerer Producte von vollkommener Löslichkeit, als solche nach Patent 45803 aus Amidoazokörpern der Naphtalinreihe mit *p*-Phenylendiamin erhalten werden. — Zur Darstellung dieser neuen Induline geht man vom Dimethylamidobenzolazo-*α*-naphtylamin aus, welches man als Base oder als Chlorhydrat mit Dimethyl-*p*-phenylendiamin unter Zusatz von Benzoësäure verschmilzt. Bei Anwendung des Chlorhydrats des Amidoazokörpers werden röthere Töne, blauere bei Anwendung der Base desselben erhalten; grössere Mengen des Dimethyl-*p*-phenylendiamins veranlassen gleichfalls die Entstehung blauerer Producte. Die Farbstoffe lassen sich sowohl auf angebeizter, wie auf präparirter Baumwolle fixiren.

Badische Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen a./Rh. Verfahren zur Darstellung eines wasserlöslichen naphtalinhaltigen Indulins. (D. P. 56112 vom 6. Juni 1890, Kl. 22, siehe vorstehend.) Durch die Patentliteratur ist eine Reihe von Verfahren zur Darstellung wasserlöslicher Induline bekannt geworden, welche theils der Benzolreihe, theils der Naphtalinreihe angehören. Induline der letzteren Art sind in den Patentschriften 45370[8]), 45803[9]) und 50822[10]) beschrieben. — Verschmilzt man nach Patent 45370 das Benzolazo-*α*-naphtylamin (*α*-Amidonaphtalinazobenzol) mit Anilin und salzsaurem Anilin, so entsteht ein auch im Patent 50822 beschriebener wasserlöslicher Farbstoff, das Rosindulin; ersetzt man in dieser Schmelze das Anilin durch *p*-Phenylendiamin nach Patent 45803, so

[1]) Diese Berichte XIX, 3, 889.
[2]) Diese Berichte XXII, 3, 41.
[3]) Diese Berichte XXIII, 3, 311.
[4]) Diese Berichte XXI, 3, 325.
[5]) Diese Berichte XXIII, 3, 165.
[6]) Diese Berichte XXIII, 3, 310.
[7]) Diese Berichte XXIII, 3, 783.
[8]) Diese Berichte XXI, 3, 921.
[9]) Diese Berichte XXII, 3, 41.
[10]) Diese Berichte XXIII, 3, 311.

bildet sich ein violetter, gleichfalls wasserlöslicher Farbstoff. Charakteristisch für die Induline beider Herstellungsverfahren ist die grüne Farbe ihrer Lösungen in concentrirter Schwefelsäure. — Der Farbstoff des Patentes 45803 enthält mehrere an die Phenylreste gebundene Amidogruppen, durch welche der Farbenton im Vergleich zum Rosindulin bedeutend verändert, der Charakter des Farbstoffes aber im Uebrigen, wie aus der Schwefelsäurereaction hervorgeht, nicht beeinflusst wird. — Es hat sich nun gezeigt, dass durch Einführung einer weiteren Amidogruppe in den Naphtalinkern ein eigenartiger Farbstoff entsteht, welcher die für die Farbstoffe der Patente 45370 und 45803 charakterische Reaction nicht zeigt, vielmehr in concentrirter Schwefelsäure sich mit rothvioletter Farbe löst. — Dieser Farbstoff lässt sich sowohl auf ungebeizter, wie auf präparirter Baumwolle fixiren und ist ausgezeichnet durch den neutralen graublauen Ton und die Intensität seiner Färbungen, wodurch er besonders zur Erzielung blaustichiger schwarzer Farbentöne geeignet ist, wie solche mit den violetten naphtalinhaltigen Indulinen des Patentes 45803 nicht annähernd erreicht werden. — Zur Darstellung des Farbstoffes geht man von dem 1.5-Naphtylendiamin aus, welches mit den Diazoverbindungen des Anilins, *p*-Phenylendiamins oder Acet-*p*-phenylendiamins zu einem Azokörper combinirt und als Chlorhydrat mit *p*-Phenylendiamin verschmolzen wird. — Wendet man den Azokörper in Form von Base an, so ist Zusatz von Benzoësäure oder *p*-Phenylendiaminchlorhydrat zur Einleitung der Reaction erforderlich. Zu bemerken ist, dass die Reaction bei wesentlich niederer Temperatur verläuft als bei dem Indulin des Patentes 45803.

Kalle & Co. in Biebrich a. Rh. Verfahren zur Darstellung von Rosindonsulfosäuren. (D. R. 55227 vom 23. Mai 1890, Kl. 22). Durch Sulfiren des Rosindons $C_{22}H_{14}N_2O$ [1]), sowie der Rosindone $C_{23}H_{16}N_2O$ (aus Iso-*o*- und *p*-tolylrosindulin) und $C_{26}H_{16}N_2O$ (aus Iso-*a*-naphtylrosindulin) werden ponceau- bis bordeauxrothe Farbstoffe gewonnen wie folgt:

1 Theil Rosindon $C_{22}H_{14}N_2O$ oder $C_{23}H_{16}N_2O$ wird mit 3 Theilen rauchender Schwefelsäure (von 30 pCt. Anhydrid) so lange auf 120 bis 130° erhitzt, bis eine Probe sich in verdünnter Natronlauge klar löst, und die gebildete Sulfosäure durch Eingiessen in Wasser und Stehenlassen während einiger Zeit abgeschieden. Die Alkali- und Ammoniaksalze krystallisiren in goldglänzenden Blättchen, die in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heissem leicht löslich sind. Die Farbstoffe färben Wolle ungefähr in der Nüance von Ponceau 2R und zeigen auf Seide eine lebhafte Fluorescenz. — Das Rosindon

[1]) O. Fischer und E. Hepp, Ann. 256, 239.

$C_{26}H_{16}N_2O$ wird unter den angegebenen Verhältnissen schon bei 100° sulfirt. Der Farbstoff färbt Wolle und Seide bordeauxroth. — Zum Sulfiren können statt rauchender Schwefelsäure Schwefelsäuremonochlorhydrin oder ähnliche durch ihren Anhydridgehalt wirkende Sulfirungsmittel verwendet werden.

Farbwerk Griesheim a. M., W. Nötzel & Co. in Griesheim a. M. Verfahren zur Darstellung wasserlöslicher blaugrauer Farbstoffe. (D. R. 55229 vom 26. Juni 1890, Kl. 22.) 20 Theile Azophenin werden mit 10 Theilen Nitrosodimethylanilinchlorhydrat auf 100 bis 110° ungefähr 3 Stunden lang unter Zusatz von 25 Theilen Eisessig erhitzt. Nach beendigter Reaction und vollendeter Farbstoffbildung wird der Eisessig abdestillirt, hierauf die Schmelze in heissem Wasser aufgenommen, das Filtrat durch Kochsalz ausgefällt und der Farbstoff, wenn nöthig, durch Umlösen gereinigt. — An Stelle von Azophenin kann auch Azoparatolin oder technisches Indulin verwendet werden, ebenso für Nitrosodimethylanilin das Nitrosodiäthylanilin. An Stelle von Eisessig können gleichfalls andere Condensationsmittel bezw. Verdünnungsmittel Verwendung finden.

Die so erhaltenen Farbstoffe sind von schwarzbraunem Aussehen, lösen sich in heissem Wasser und Alkohol mit röthlichblauer Farbe und sind unlöslich in Aether. Salzsäure und Schwefelsäure lösen sie ebenfalls mit röthlichblauer Farbe auf. Die Farbstoffe färben mit Tannin und Brechweinstein vorgebeizte Baumwolle, sowie Wolle und Seide in neutralem Bade graublau.

Badische Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen a./Rh. Verfahren zur Darstellung von künstlichem Indigo. (D. P. 56273 vom 11. Juni 1890, Kl. 22.) Durch Einwirkung von Monohalogenessigsäure auf *o*-Amidobenzoësäue (Anthranilsäure) lässt sich eine Phenylglycin-*o*-carbonsäure von der Zusammensetzung

$$C_6H_4<\begin{matrix}NH.CH_2.COOH\\COOH\end{matrix}$$

darstellen, welche beim Erhitzen ihrer Salze mit Alkalien oder alkalischen Erden in eine Leukoverbindung übergeht, die bei der Oxydation Indigo liefert.

Die Bildung der neuen Säure erfolgt nach der Gleichung:

$$C_6H_4(NH_2)(COOH) + CH_2Cl(COOH)$$
$$= C_6H_4(COOH)(NH.CH_2.COOH) + HCl$$

beim Erhitzen von Monohalogenessigsäure und Anthranilsäure mit oder ohne Gegenwart von Wasser während 1 bis 2 Stunden auf ca. 100° C. oder darüber. Bei niedrigerer Temperatur erfordert die Reaction längere Zeit. — Erhitzt man die neue Säure oder ein Salz der-

selben mit überschüssigem Kalkhydrat oder Barythydrat oder Aetzkali auf Temperaturen über 200° C., so bildet sich eine Leukoverbindung, deren alkalische Lösung an der Luft Indigo abscheidet; in saurer Lösung liefert sie durch Zusatz von Eisenchlorid oder einem anderen der gebräuchlichen Oxydationsmittel ebenfalls Indigo.

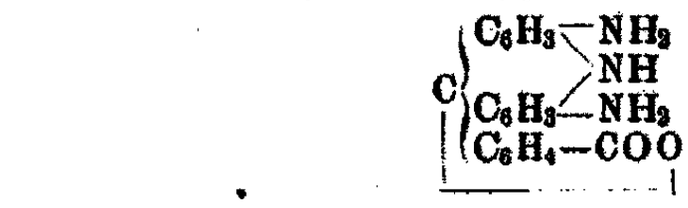
Gesellschaft für chemische Industrie in Basel (Schweiz). Verfahren zur Darstellung rother Farbstoffe aus der Gruppe des Bernsteinsäure-Rhodamins. (D. P. 54997 vom 17. Juni 1890, Kl. 22.) Die Erzeugung rother basischer Farbstoffe durch Condensation der Alkylderivate des *m*-Amidophenols mit Bernsteinsäureanhydrid ist bereits Gegenstand einer Reihe von Patenten (D. P. 51983 [1]), Amerik. Patente 402436 und 425504, Franz. Patent 195930 u. a. m.) geworden.

Analoge Farbstoffe werden aus dem Resorcinsuccineïn durch die Einwirkung secundärer Amine bei höherer Temperatur erhalten. Die Reaction mit Dimethylamin verläuft hierbei ganz analog wie beim Fluoresceïn (nach der Patentschrift 56293 siehe S. 501), indem zunächst bei 170° hauptsächlich nur eine Hydroxylgruppe durch den Dimethylaminrest ersetzt wird, unter Bildung eines Zwischenproductes, welches sowohl basische, als saure Eigenschaften besitzt; erst durch die weitere Einwirkung von Dimethylamin auf das Resorcinsuccineïn bzw. auf das erhaltene Zwischenproduct, das Bernsteinsäure-Rhodaminol, entsteht das Tetramethyl-*m*-amidophenolsuccineïn oder Bernsteinsäure-Rhodamin. Es färbt Baumwolle und Seide schön rosa, die Seide zeigt eine starke zinnoberrothe Fluorescenz. Es zeigt alle für ein Bernsteinsäure-Rhodamin charakteristischen Eigenschaften.

Société anonyme des matières colorantes et produits chimiques de St. Denis in Paris. Verfahren zur Darstellung eines rothen Farbstoffes aus Fluoresceïn. (D. P. 56506 vom 6. April 1890, Kl. 22.) Man erhitzt in einem Autoclaven Fluoresceïn und eine gesättigte Lösung von Ammoniak 8 Stunden hindurch auf 160—180°. — Nachdem die Reaction beendet ist, treibt man das Ammoniak aus, indem man bis zum Kochen erhitzt, und gewinnt ein unlösliches Product, welches getrocknet wird. — Dieses Product wird alsdann in einem Autoclaven mit Bromäthyl und Alkohol von 90° mit oder ohne Zusatz von Aetznatron 12—15 Stunden lang auf Temperaturen zwischen 150 und 175° erhitzt; alsdann destillirt man den Alkohol ab, wäscht mit Wasser und behandelt mit einer verdünnten Lösung von Aetznatron. Das lösliche Product wird durch Salzsäure neutralisirt und zur Trockene eingedampft. — Es färbt Wolle in saurem Bade und Seide lachsroth mit grünlich gelber Fluorescenz. —

[1]) Diese Berichte XXIII, 3, 532.

Indem man Fluorescein mit Ammoniakflüssigkeit erhitzt, erhält man neben dem von Meyer und Oppelt[1]) beschriebenen Körper:



ein Product, welches sowohl in Säuren als auch in Aetznatron löslich ist und deshalb zugleich eine Hydroxyl- und eine Amido-Gruppe enthalten muss, was sich auch dadurch zu erkennen giebt, dass derselbe Körper, mit Jodmethyl erhitzt, einen in Aetznatron und starken Säuren löslichen Farbstoff liefert, welcher identisch ist mit dem Dimethylrhodaminol des Patentes 56293 (S. 501), welches zugleich ein Amin und ein Phenol ist.

Badische Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen aus der Gruppe des *m*-Amidophenolphtaleïns. (D. R. 56018 vom 17. Mai 1889, Kl. 22.) Ersetzt man bei dem durch Patent 44002[2]) geschützten Verfahren zur Darstellung der Rhodamine das Phtalsäureanhydrid durch Benzotrichlorid, so resultiren entsprechende Farbstoffe, die in Rücksicht auf ihre Abstammung von einem Benzoësäurerest und auf ihre gleichzeitige Zugehörigkeit zu den Rhodaminkörpern als »Benzorhodamine« bezeichnet werden sollen. Als Beispiel diene die Vorschrift zur Darstellung des Tetraäthylbenzorhodamins: In einem emaillirten Kessel werden bei möglichst beschränktem Luftzutritt 10 kg Benzotrichlorid, 15 kg Diäthyl-*m*-amidophenol und 20 kg Toluol unter Rühren allmählich auf Wasserbadtemperatur gebracht und 4 bis 5 Stunden bei derselben erhalten. Die Schmelze wird sodann durch Wasserdampf vom Toluol befreit, in warmer verdünnter Salzsäure gelöst, die Lösung nach dem Erkalten filtrirt und bis zur beginnenden Ausfällung des gelösten Farbstoffes mit Kochsalzlösung versetzt. Durch darauf folgende Zugabe von Chlorzinklösung wird der Farbstoff abgeschieden, sodann filtrirt, in warmer verdünnter Salzsäure zur Lösung gebracht und nach erfolgter Filtration durch Kochsalz und Chlorzinklösung abermals gefällt, filtrirt, schliesslich gepresst und getrocknet. Tetraäthylbenzorhodamin färbt Seide und Wolle in neutralem oder schwach saurem Bade bläulichroth mit ausgesprochener rother Fluorescenz. Tannirte Baumwolle wird rothviolett, geölte Baumwolle roth gefärbt. — In ganz gleicher Weise wird das Tetramethylbenzorhodamin durch Erhitzen von Dimethyl-*m*-amidophenol mit Benzotrichlorid erhalten.

---

[1]) Diese Berichte XXI, 3376.

[2]) Diese Berichte XXI, 3, 682.

L. Cassella & Co. in Frankfurt a. M. Verfahren zur Darstellung rother basischer Farbstoffe aus Fluorescein. (D. P. 56293 vom 16. Januar 1890, Kl. 22). Die Einwirkung von Aminen auf Fluorescein ist nach der Natur des verwendeten Amins eine chemisch durchaus verschiedene. Ammoniak erzeugt ein Imid; das primäre Rhodamin entsteht nicht. Anilin wirkt angeblich unter Bildung eines gelbrothen, alkalilöslichen Körpers ein, der keine basischen Eigenschaften besitzt und dessen Lösungen keine Fluorescenz mehr zeigen. Bei der Einwirkung von Dimethylamin werden successive die Hydroxylgruppen gegen Dimethylaminreste ausgetauscht. Das erste Product der Einwirkung ist ein Körper, der gleichzeitig Base und Phenol ist und »Dimethyl-Rhodaminol« genannt wird. Es unterscheidet sich durch seine basische Natur (das Chlorhydrat ist in Alkohol leicht löslich), seine reine rothe Farbe und charakteristische gelbe Fluorescenz bedeutend von dem oben erwähnten Anilinderivat; auch lässt es sich im Gegensatz zu diesem auf tannirter Baumwolle fixiren. Rhodaminol entsteht wesentlich beim Erhitzen von Fluorescein (am besten in alkalischer Lösung) mit Dimethylamin auf 140 bis 160° C. Jedoch ist bei dieser Temperatur die Umwandlung des Fluoresceins keine vollständige. Erhitzt man höher bis 180° C., so verschwindet das Fluorescein; neben Rhodaminol ist dann bereits ein rein basischer Körper entstanden, der identisch ist mit dem Tetramethyl-Rhodamin des Patentes 44002[1]). Erhitzt man noch weiter bis circa 210° C., so ist neben wenig Rhodaminol viel Rhodamin gebildet, jedoch entsteht als Nebenproduct ein schwach basischer Körper, dessen Salze mit der Farbe und Fluorescenz des Rhodamins in Alkohol löslich sind. Beim Erhitzen auf höhere Temperaturen, z. B. 230° C., tritt weitergehende Zersetzung ein.

Beispiel: 33 kg Fluorescein werden in 150 L Alkohol und 30 L einer 40- (Vol.) procentigen wässerigen Lösung von Dimethylamin circa 12 Stunden auf 175 bis 180° C. im Autoclaven erhitzt. Die Reactionsmasse wird mit 100 L Wasser verdünnt, und es werden 8 kg Natronhydrat hinzugegeben. Nach dem Abdestilliren des unangegriffenen Dimethylamins wird die Lösung bei 70 bis 80° C. mit 50 kg 50 procentiger Essigsäure versetzt. Es fällt ein rother Niederschlag von freiem Rhodaminol. Dasselbe wird durch wiederholtes Lösen in Potasche und Ausfällen mit Kochsalz in Form seines leicht löslichen Salzes rein erhalten. Das essigsaure Filtrat wird heiss mit Salzsäure und Kochsalz versetzt, wobei sich Krystalle von salzsaurem Tetramethyl-Rhodamin abscheiden.

---

[1]) Diese Berichte XXI, 3, 682.

Statt die alkalische Flüssigkeit mit Essigsäure anzusäuern, kann man dieselbe auch mit Aether oder Benzol extrahiren: die Base des Rhodamins wird von diesen Lösungsmitteln aufgenommen.

Das gleiche Verhalten wie Fluoresceïn zeigt der Fluoresceïn-methyl- bezw. -äthyläther; durch Elimination der Methoxylgruppe entsteht unter denselben Bedingungen wie beim Fluoresceïn selbst Rhodaminol und Rhodamin.

Farbenfabriken vormals Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung eines beizenfärbenden Hydrazonfarbstoffes aus Benzil. (D. P. 54777 vom 8. December 1889, Kl. 22.) Lässt man auf 1 Molekül Benzil 2 Moleküle der Hydrazinverbindungen von aromatischen Amidocarbonsäuren einwirken, so entstehen Farbstoffe, welche sich von den in dem erloschenen Patent 45272 [1]) beschriebenen Producten dadurch unterscheiden, dass sie sich sowohl zum Drucken auf Baumwolle als auch zum Färben in saurem Bade sowie von mit Chrom oder Alaun vorgebeizter Wolle vorzüglich verwenden lassen, während jene Farbstoffe, die bisher überhaupt noch keine technische Verwendung gefunden haben, nur zum Färben von Wolle in saurem Bade geeignet sind. Speciell sind die mit den neuen Farbstoffen hergestellten Druckmuster von grossem technischen Werth, da sie licht-, wasch- und seifenecht sind. Der beste Farbstoff ist der mit der Hydrazinverbindung der *m*-Amidobenzoësäure wie folgt dargestellt:

Eine Mischung von 3 kg *m*-Phenylhydrazincarbonsäure mit 2 kg Benzil wird mit 15 L Wasser und 2 kg essigsaurem Natron auf dem Wasserbade erwärmt, bis alles Benzil verschwunden ist, und darauf zum Kochen erhitzt. Die gebildete Farbstoffsäure, welche sich abscheidet, wird filtrirt und der Farbstoff in Pastenform verwendet.

L. Cassella & Co. in Frankfurt a/M. Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung gelber Farbstoffe aus Dehydrothiotoluidin und Dehydrothioxylidin. (D. P. 55333 vom 20. October 1888, Zusatz zum Patente 51738 [2]) vom 16. October 1888, Kl. 22.) Zu den im Hauptpatent beschriebenen Farbstoffen kann man auch in der Weise gelangen, dass man die Sulfosäuren der daselbst näher charakterisirten Dehydrothiotoluidine bezw.-Xylidine alkylirt oder benzylirt. Bei gelinder Einwirkung von Alkylirungsmitteln, z. B. Erwärmen mit Jodmethyl, Bromäthyl, Chlorbenzyl erhält man unmittelbar Thioflavinsulfosäuren. Bei Anwendung von

[1]) Diese Berichte XXI, 3, 919.
[2]) Diese Berichte XXIII, 3, 446.

Alkylirungsmethoden, welche höhere Temperaturen erfordern, so beim Erhitzen der Sulfosäuren mit Methyl-, Aethyl- und Amylalkohol auf 160 bis 170°, entstehen unter Abspaltung der Sulfogruppe Thioflavinsulfate.

Farbwerk Griesheim a/M., W. Noetzel & Co. in Griesheim a/M. Verfahren zur Darstellung eines rothvioletten Farbstoffes aus Nitrosodimethylanilin und *o*-Toluidin. (D. P. 55532 vom 2. October 1889, Kl. 22.) Bei der Einwirkung von 1 Molekül salzsaurem Nitrosodimethylanilin auf 2 Moleküle *o*-Toluidin bei Gegenwart von Salzsäure und in der Wärme wird ein rothvioletter, wasserlöslicher Farbstoff gebildet, der ein ausserordentliches Färbevermögen besitzt und durch grosse Beständigkeit und klaren Farbenton ausgezeichnet ist. Die bei der Einwirkung der obengenannten Körper stattfindende heftige Reaction ist von der Farbstoffbildung begleitet. Es entstehen hierbei keine schmierigen oder theerartigen Nebenproducte, vielmehr löst sich das Reactionsproduct (die Schmelze) mit der grössten Leichtigkeit in heissem Wasser auf und kann hieraus der Farbstoff quantitativ durch Kochsalz niedergeschlagen werden. Durch Umkrystallisiren gereinigt, bildet er ein braunes Pulver, das sich leicht in heissem Wasser mit rothvioletter Farbe auflöst, und färbt sowohl mit Brechweinstein und Tannin vorgebeizte Baumwolle, als auch Wolle und Seide in neutralem Bade und ungebeizte Baumwolle unter Zusatz von Kochsalz rothviolett.

Berlin, den 23. Mai 1891.

Farbstoffe. Farbwerke vormals Meister, Lucius & Brüning in Höchst a./M. Verfahren zur Darstellung von Diamidodiphenylmethan und seinen Homologen. (D. P. 55565 vom 14. Januar 1890, Zusatz zum Patente 53937[1]) vom 27. November 1889, Kl. 22.) In analoger Weise wie Anhydroformaldehydanilin nach den im Haupt-Patent gegebenen Erläuterungen mit Anilin in Gegenwart von salzsaurem Anilin das Diamidodiphenylmethan bildet, lassen sich durch Anwendung von Homologen des Anilins Homologe des Diamidodiphenylmethans erhalten. Zu letzteren gelangt man auch durch Ersatz des Anhydroformaldehydanilins durch die Anhydroformverbindungen der Toluidine oder Xylidine unter gleichzeitiger Anwendung von *o*-Toluidin an Stelle des Anilins. Das Diamidophenylolylmethan erhält man durch Behandlung des Anhydro-

[1]) Diese Berichte XXIV, 3, 235.

form-*o*-toluidins mit Anilin und salzsaurem Anilin. — Die Anhydroformverbindungen des *o*- und *p*-Toluidins und auch des Xylidins wurden von Wellington und B. Tollens[1]) dargestellt und beschrieben. — Für das vorliegende Verfahren werden die dort beschriebenen rohen Reactionsproducte der genannten Basen mit Formaldehyd benutzt, wie sie durch Vermischen von wässeriger Formaldehydlösung mit letzteren entstehen. — Zur Darstellung des Diamidoditolylmethans kann man demnach in verschiedener Weise verfahren. Entweder lässt man auf *o*-Toluidin in Gegenwart von salzsaurem *o*-Toluidin das als Anhydroformaldehyd-*o*-toluidin bezeichnete Product (*diese Berichte* XVIII, 3302) oder an Stelle des letzteren die Anhydroformaldehydverbindung des Anilins oder des *p*-Toluidins oder rohen Xylidins einwirken. In diesem Falle werden bei Anwendung der Anhydroformverbindung des Anilins, *p*-Toluidins oder Xylidins diese Basen regenerirt. Sie treten nicht oder wenigstens nicht in bemerkbarer Menge bei der Bildung von Diphenylmethankörpern mit in Reaction und spielen überhaupt nur die Rolle des Formaldehydüberträgers an das leicht reagirende *o*-Toluidin. Dasselbe gilt übrigens nicht nur für die Darstellung des Diamidoditolylmethans, sondern auch für die Darstellung des Diamidodiphenylmethans, indem auch für dieses an Stelle des im Haupt-Patent genannten Anhydroformanilins die Anhydroformverbindung eines in Parastellung zur Amidogruppe alkylirten aromatischen Monamins, z. B. Anhydroformaldehyd-*p*-toluidin angewendet werden kann. In letzterem Falle wirkt auch das *p*-Toluidin nur als Ueberträger des Formaldehyds an die beiden Anilinmoleküle. Das *p*-Toluidin selbst wird regenerirt. — Sämmtliche so erhaltene Diphenylmethanabkömmlinge geben bei der Oxydation mit primären aromatischen Basen Farbstoffe der Rosalinreihe. — Mit Zuhülfenahme dieser Reactionen ist man in der Lage, nach Belieben ein Fuchsin mit 19, 20, 21 oder 22 Atomen Kohlenstoff darzustellen.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von Diamidodiphenylmethanbasen. (D. P. 55848 vom 24. Februar 1889, Kl. 22.) Die Ueberführung der Amidobenzylbasen in die entsprechenden Diamidodiphenylmethanderivate geschieht durch Erhitzen der Halogensalze ersterer auf Temperaturen von 160—250° C. am besten in geschlossenen Gefässen. Die Umsetzung erfolgt nach der Gleichung:

$$CH_2\begin{cases} NH\,.\,C_6H_5,\,HCl \\ C_6H_4\,.\,NH_2,\,HCl \end{cases} = CH_2\begin{cases} C_6H_4\,.\,NH_2,\,HCl \\ C_6H_4\,.\,NH_2,\,HCl \end{cases}.$$

Sie gelingt bei den secundären Amidobenzylbasen, wie z. B. Amidobenzylanilin, leicht im offenen Gefässe, doch ist es des

[1]) Diese Berichte XVIII, 3302.

Sauerstoffes der Luft halber zweckmässiger, im geschlossenen Gefässe zu arbeiten, um Oxydationswirkungen zu vermeiden. Die tertiären Basen, wie Amidobenzyläthylanilin, müssen im Autoclaven erhitzt werden, weil sonst leicht die Alkylgruppen als Halogenalkyl abgespalten werden.

Als Beispiel diene die Vorschrift zur Darstellung des Amidodiphenylmethans: 10 kg salzsaures Amidobenzylanilin werden in einem emaillirten eisernen Kessel oder Autoclaven unter Luftabschluss 8—12 Stunden lang auf 180—220° C. erhitzt. Die so erhaltene Masse wird alsdann entweder in wenig Wasser (5—10 kg) gelöst und aus dieser concentrirten Lösung des Hydrochlorat mit concentrirter Salzsäure (15—20 kg) gefällt, oder es wird zweckmässiger die Masse in Sprit gelöst und durch Zusatz der molecularen Mengen Schwefelsäure (5 kg) als Sulfat in sehr reiner Form gefällt. In gleicher Weise geschieht die Umwandlung der anderen Amidobenzylbasen.

Die Diamidodiphenylmethanbasen sollen zur Darstellung von Triphenylmethan-Farbstoffen, sowie zur Darstellung von Disazo-Farbstoffen dienen. Diese Basen lassen sich nämlich mit der grössten Leichtigkeit diazotiren und geben dann nach den bekannten Methoden substantive Baumwoll-Farbstoffe. Ebenso verbinden sie sich mit Leichtigkeit mit Diazoverbindungen zu Amidoazokörpern, welche sich wieder weiter zu Tetrazokörpern verarbeiten lassen.

Technisch werthvoll haben sich gezeigt:

1. Aus Amidobenzylanilin das Diamidodiphenylmethan.
2. Aus Amidobenzyl-*o*-toluidin das Amidophenyl-*o*-amidotolylmethan.
3. Aus Amidobenzylxylidin das Amidophenylamidoxylylmethan.
4. Aus Amidobenzylbenzidin das Amidophenyldiamidodiphenylmethan.
5. Aus Amidobenzylanisidin das Amidophenyl-*o*-methoxyamidophenylmethan.
6. Aus Amidobenzyltolidin das Amidophenyldiamidoditolylmethan.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung blaugrüner Farbstoffe aus der Malachitgrün-Reihe. (D. P. 55621 vom 13. Juni 1890, Kl. 22.) Auch die Sulfosäuren aus den *m*-Chlortetralkyldiamidotriphenylcarbinolen, ebenso wie die Sulfosäuren aus den *m*-Oxy- und *m*-Amido-Abkömmlingen der Farbstoffe der Malachitgrünreihe (s. Patent 46384[1]) und 48523[2]) sind echte blaugrüne Säurefarbstoffe. Dieselben werden ganz ähnlich wie die entsprechenden

[1]) Diese Berichte XXII, 3, 213.
[2]) Diese Berichte XXII, 3, 719.

m-Oxy- und *m*-Amidoderivate durch Oxydation der Sulfosäuren aus den *m*-Chlortetralkyldiamidotriphenylmethanen oder durch Sulfurirung der *m*-Chlortetralkyldiamidotriphenylcarbinole dargestellt. Nach den bis jetzt bekannten Methoden gelingt es nur schwer, reine, nur in der Metastellung chlorirte Leukobasen der Malachitgrüneihe zu erhalten. Reiner *m*-Chlorbenzaldehyd ist ein sehr kostspieliger Körper, so dass jeder technische Erfolg ausgeschlossen ist, wenn man denselben als Ausgangmaterial für diese Basen wählt. Das neue Verfahren zur Herstellung der *m*-Chlortetralkyldiamidotriphenylmethane

$$CH\begin{cases} C_6H_4Cl(m) \\ [C_6H_4N(Alk)_2]_2 \end{cases}$$

gründet sich auf die Anwendung der von Sandmeyer[1]) oder der von Gattermann[2]) gefundenen Umwandlung von Diazoverbindungen mittelst Kupferchlorür bezw. molecularem Kupfer in Halogenverbindungen auf *m*-Diazotetralkyldiamidotriphenylmethane. Die *m*-chlorirten Leukobasen der Malachitgrüneihe werden sulfurirt und die entstandenen Leukosulfosäuren oxydirt oder mit dem nämlichen Erfolg die durch Oxydation der Leukobasen erhaltenen *m*-Chlortetralkyldiamidotriphenylcarbinole sulfurirt.

Farben. J. B. Tibbits in Hoosack, New-York (V. St. A). Herstellung von Bleiweiss auf elektrolytischem Wege (D. P. 54542 vom 12. November 1889, Kl. 22). Die Herstellung von Bleiweiss geschieht in der Weise, dass man eine Lösung eines Alkalinitrats der Elektrolyse mit Bleielektroden unterwirft und während derselben in das elektrolytische Bad einen Strom von Kohlendioxyd in solcher Menge einführt, als genügend ist, um das durch die Elektrolyse gebildete Bleihydroxyd in basisches Bleicarbonat umzuwandeln.

A. von Pereira in Stuttgart. Tempera- und Majolika-Malverfahren (D. P. 54511 vom 17. November 1889, Kl. 22). In der neuen Maltechnik ist es Vorschrift, dass Bilder mit Oelfarbe auf Oelgrundirung mit Siccatif und Asphalt und allerlei ähnlichen Ingredienzien gemalt werden. Diese Maltechnik führt verschiedene Uebelstände mit sich, und besonders ist das Nachdunkeln und Springen der modernen Bilder, welches dieselben schon nach einigen Jahren vollkommen verändert, eine Folge derselben. Durch das vorliegende neue Tempera- und Majolika-Malverfahren sollen alle diese Uebelstände beseitigt werden. Dasselbe besteht darin, dass die Farben in einer Mischung aus Glycerin und Honig angerieben und mit einem Mal-

[1]) Diese Berichte XVII, 1633.
[2]) Diese Berichte XXIII, 1218.

mittel, welches aus in Wasser gelöster, mit Essigsäure versetzter Hausenblase (event. auch Leim) besteht, aufgetragen werden, worauf nach dem Eintrocknen ein Lackiren des Gemäldes stattfindet.

Lacke, Firnisse. E. Pietzcker in Hamburg-Pöseldorf. Verfahren zur Herstellung von Harzölfirniss (D. P. 54510 vom 22. October 1889, Kl. 22). Die Herstellung dieses Harzölfirniss geschieht in der Weise, dass geschmolzenes Harz, in welchem ein Trockenmittel, z. B. harzsaures Mangan oder leinölsaures Mangan bezw. die gleichen Blei- oder Kupferverbindungen, gelöst wird, mit einer der folgenden Schwefelverbindungen: unterschwefligsaures Kali, -Natron, -Kalk, -Magnesia, -Blei, -Zink, schwefligsaures Kali, -Natron, -Kalk, -Barium, -Strontium, -Magnesia, -Blei, -Mangan, -Zink, Schwefelkalium, -Natrium, -Barium, -Strontium, -Kalk erhitzt und durch Zusatz von mit Trockenmitteln behandeltem Harzöl in Firniss verwandelt wird; oder aber durch Erhitzen von Harzöl, in welchem Harz und ein Trockenmittel gelöst ist, mit einer der genannten Schwefelverbindungen.

G. H. Smith in West Kensington (England). Neuerungen in der Behandlung von Harzen behufs Herstellung von Lacken, Firnissen und ähnlichen Stoffen. (D. P. 54794 vom 14. Mai 1889, Kl. 22.) Zur Herstellung von Lacken aus Animegummi, Sierra-Leonagummi, Accragummi, Kauriharz, Manillaharz, Bernstein und südamerikanischen Copalharzen, wird das durch Patent 32083 [1]) geschützte Verfahren derart abgeändert, dass man das zerkleinerte und in dünnen Schichten ausgebreitete Harz bei einer seinen Schmelzpunkt nicht erreichenden Temperatur (bis 100°) durch Einwirkung der Dämpfe von Phenol, Kresol allein oder im Gemisch mit Terpentinöl, Methylalkohol aufschwellt und dass so aufgeschwellte Harz durch fortgesetzte Behandlung mit immer frischen heissen Dämpfen der genannten Lösungsmittel in Lösung bringt.

Ph. Helbig, H. Bertling und Fr. Reineke in Baltimore (V.-St.). Herstellung eines säurebeständigen Firnisses. (D. P. 55225 vom 14. Mai 1890, Kl. 22.) Baumwollsamenöl wird mit flüssigem Blei versetzt und damit so lange geschüttelt, bis das Oel in Folge der Auflösung des Bleies die Dickflüssigkeit von Oelfarbe zeigt. Der Firniss eignet sich zum Schutz von Metall- und Holzflächen gegen Rostbildung und zerstörende Einflüsse.

Metalle. L. Grabau in Hannover. Darstellung von metallischem Natrium durch Elektrolyse von Kochsalz auf feuerflüssigem Wege. (D. P. 56230 vom 20. September 1890, Kl. 12). Die bisher versuchten und vorgeschlagenen Darstellungs-

[1]) Diese Berichte XXIII, 3, 674.

weisen von metallischem Natrium durch Elektrolyse feuerflüssigen Kochsalzes sind ohne Erfolg geblieben, denn es scheidet hierbei aus dem bei heller Rothgluth schmelzenden Kochsalz kein oder nur äusserst wenig metallisches Natrium aus; dieses verbindet sich vielmehr beim Entstehen sofort mit dem überschüssigen Kochsalz zu dem durch H. Rose und Bunsen bekannt gewordenen Natriumsubchlorid, welches sich in der Schmelze vertheilt und sich theils an der Oberfläche der Schmelze oxydirt, theils durch das am positiven Pol frei werdende Chlor wieder in Chlornatrium zurückverwandelt wird. Diesem Uebelstand soll mit Erfolg durch Herabsetzung der Schmelztemperatur des Kochsalzbades begegnet werden, was durch Zugabe von Chlorkalium einerseits und Chlorcalcium, Chlorbarium oder Chlorstrontium andererseits erreicht wird. Ein solches Dreisalzgemisch schmilzt schon unter Dunkelrothgluth und soll bei der Elektrolyse 95 pCt. der dem Faraday'schen Gesetz entsprechenden Metallmenge gegen sonst nur 50 pCt. ergeben.

Metallsalze. Fr. Staaden in Leun [Kreis Wetzlar] und Chr. Heinzerling in Biedenkopf. Verfahren zur Verwerthung geringhaltiger Manganerze. (D. P. 56397 vom 17. Mai 1890; Zusatz zum Patent 50145 [1]) vom 25. Januar 1889, Kl. 12). Bei eisenhaltigen Erzen oder in Gegenden, wo Salzsäure oder Chlormagnesium zur Salzsäuredarstellung schwer zu beschaffen ist, soll nach diesem Zusatzpatent statt des im Hauptpatent angegebenen Verfahrens der Aufschliessung mit flüssiger oder gasförmiger Salzsäure schweflige Säure zur Aufschliessung der Manganerze benutzt werden. Das hierbei erhaltene, schwefelsaure Manganoxydul wird durch Wechselzersetzung mit Chlorcalcium in lösliches Manganchlorür und sich ausscheidenden schwefelsauren Kalk übergeführt. Statt Chlorcalcium kann auch Chlormagnesium verwendet werden; in diesem Falle wird der grösste Theil der schwefelsauren Magnesia durch Eindampfen und Krystallisation entfernt. Die nach beiden Verfahren erhaltene Manganchlorürlauge wird, wie im Hauptpatent angegeben, weiter verarbeitet.

J. Massignon und E. Watel in Paris. Verfahren zur Herstellung von Chromaten und Bichromaten. (D. P. 56217 vom 25. Januar 1890, Kl. 75). Das gepulverte Chromerz wird in Mischung mit kohlensaurem Kalk unter eventueller Beigabe von kaustischem Kalk oder nur in Mischung mit kaustischem Kalk mit Chlorcalciumlauge durchknetet, zu Ziegeln geformt, getrocknet und in einem Ofen auf die Reductionstemperatur des kohlensauren Kalkes erhitzt. Nach erfolgter Umwandlung des kohlensauren Kalkes in kaustischen Kalk und Bildung eines Kalkchromits wird das Material aus dem

[1]) Diese Berichte XXIII, 3, 122.

Ofen gezogen und der oxydirenden Einwirkung der Luft überlassen, in Folge dessen chromsaurer Kalk gebildet wird, welcher im Gemenge mit Chlorcalcium, kohlensaurem Kalk, kaustischem Kalk, Eisenoxyd und Gangart erhalten wird. Das Gemenge wird ausgelaugt und das im Rückstand enthaltene Calciumchromat mit einer Lösung von Alkalisulfat oder Carbonat zu Alkalichromat umgesetzt, das eventuell durch Schwefelsäure in Bichromat verwandelt wird. Aus der beim Auslaugen des Gemenges erhaltenen calciumchromathaltigen Chlorcalciumlauge wird mittelst eines Bleisalzes Chromgelb gefällt, worauf die Chlorcalciumlauge in den Betrieb zurückkehrt. Zur Gewinnung von Chlorchromsäure behandelt man das trockene Reductionsgemisch ohne vorherige Auslaugung mit trockenem Salzsäuregas oder mit Schwefelsäure. Zur Darstellung von Chromsäure wird das vom Chlorcalcium durch Auslaugen befreite Reactionsproduct getrocknet und mit Schwefelsäure behandelt. Die Chlorchromsäure soll als kräftiges Oxydationsmittel und in galvanischen Batterien zum Ersatz der Bichromate oder der Chromsäure dienen.

F. M. Lyte und J. Gr. Tatters in London. Verfahren zur Darstellung von wasserfreiem Magnesiumoxychlorid und Magnesiumchlorid. (D. P. 56454 vom 5. Februar 1890. Kl. 12). Wasserfreies geschmolzenes Magnesiumchlorid, welches durch Erhitzen von Ammoniummagnesiumchlorid erhalten wird, wird von porös gebrannten Magnesiablöcken aufgesaugt oder aber auf Magnesia in Pulverform gegossen, worauf die Mischung erhitzt wird, um die Verbindung vollständig zu machen. Oder gepulvertes Ammoniummagnesiumchlorid wird mit ungefähr $^3/_{15}$ seines Gewichtes gepulverter trockner Magnesia gemischt und dann bis ungefähr zum Schmelzpunkt des wasserfreien Magnesiumchlorids, ca. 300° C., erhitzt. Es entweicht zunächst Ammoniak, dann etwas Chlorwasserstoff, bis ein Magnesiumoxychlorid, $MgCl_2 . MgO$, welches ein wenig mehr Magnesia enthält als dieses, zurückbleibt. — Der Process verläuft in der Weise, dass der Salmiak zerfällt, das Ammoniak entweicht und die freigewordene Chlorwasserstoffsäure sich mit Magnesia zu Magnesiumchlorid unter Bildung von Wasser verbindet. Letzteres entweicht langsam, teils als solches, teils als Chlorwasserstoffsäure. Auf diese Weise wird nicht nur das ursprünglich in dem Doppelsalz enthaltene Magnesiumchlorid, sondern auch noch ebenso viel aus der Verbindung der Magnesia mit der in dem Ammoniumchlorid enthaltenen Chlorwasserstoffsäure erhalten.

Sulfite. Ph. Dietz und A. Billing in Cöthen (Anhalt). Absorptionssystem für Calciumbisulfitlaugen. (D. P. 55652 vom 18. März 1890, Kl. 12.) Der nach Art der Scrubber wirkende, zur Bereitung von Calciumbisulfitlaugen aus Kalkmilch und schwefliger

Säure dienende Apparat ist in einzelne, seitlich zugängliche Abtheilungen getheilt, in welche Wagen oder Schlitten ein- und ausgeschoben werden können. Diese Wagen oder Schlitten sind mit entsprechenden Vertheilungsrahmen, Sprossen und Sieben für das herabtropfende Wasser versehen, um den nach oben steigenden Gasen eine möglichst grosse Absorptionsfläche zu bieten. Anstatt zur Füllung der Wagen oder Schlitten Siebe, Sprossen oder Rahmen zu verwenden, können dieselben auch mit Steinen, Holz-, Koks-, Metallstücken etc., d. h. mit solchen Materialien, die eine möglichst grosse Vertheilungsoberfläche geben, gefüllt werden. Mehrere solcher Apparate sind zu einem System verbunden.

Organ. Verbindungen, verschiedene. H. Propfe in Mannheim. Neuerung in dem Verfahren und Apparat zur continuirlichen Destillation von Theeren und Mineralölen. (D. P. 56221 vom 12. März 1890; Zusatz zum Patente No. 55025 [1]) vom 30. Januar 1890, Kl. 12.) Der im Hauptpatent beschriebene Kammerapparat soll des weiteren zur fractionirten Destillation der Theilproducte von Theeren und Mineralölen behufs Reindarstellung der ersteren dienen.

H. Propfe in Mannheim. Neuerung in dem Verfahren und Apparat zur continuirlichen Destillation von Theeren und Mineralölen. (D. P. 56222 vom 16. März 1890; Zweiter Zusatz zum Patente No. 55025 vom 30. Januar 1890, Kl. 12, siehe vorstehend.) Der im Hauptpatent beschriebene Kammerapparat soll allgemein zur Destillation von organischen und unorganischen Körpern dienen.

A. Seibels in Berlin. Verfahren zur Darstellung eines wasserlöslichen Productes aus geschwefeltem Thran. (D. P. 56065 vom 3. Juni 1890, Kl. 12.) Um den durch Erhitzen von Thran mit Schwefel erhaltenen Schwefelthran wasserlöslich zu machen, wird derselbe durch Verrühren mit Kali- oder Natronlauge von ca. 1.285 spec. Gew. verseift. Die gebildete Seife bleibt noch einige Zeit geschützt stehen und ist dann fertig zum Gebrauch.

J. Landini in Paris. Verfahren zur Entfärbung gerbstoffhaltiger Pflanzenauszüge. (D. P. 56304 vom 2. November 1889, Kl. 12.) Die Entfärbung gerbstoffhaltiger Pflanzenauszüge geschieht durch Zusatz von Bleinitrat und Kochen der Lösungen bis zur vollständigen Entfärbung. Nach Bedarf wird der Zusatz von Bleinitrat wiederholt.

---

[1]) Diese Berichte XXIV, 3, 431.

Graf & Co. in Berlin. Verfahren zur Darstellung von Ozonöl. (D. P. 56392 vom 17. Januar 1890, Kl. 12). Ozonöl wird dargestellt, indem man Ozon bezw. ozonisirten Sauerstoff in Oel leitet, welches das Ozon absorbirt. Sämmtliche fetten Oele, sowohl die trocknenden wie die nicht trocknenden, haben die Eigenschaft gezeigt, das Ozon mehr oder weniger zu binden und energisch festzuhalten. Das Ozonöl soll wegen seiner antiseptischen Eigenschaften in der Wundbehandlung, ferner wegen seines hohen Ozongehaltes, auch innerlich angewendet werden.

Gewerkschaft Messel auf Grube Messel bei Darmstadt. Verfahren zur Darstellung von Tumenolsulfosäure und -sulfon. (D. P. 56401 vom 15. Juni 1890, Kl. 12). Die Darstellung der Tumenolsulfonsäure (von Bitumen) geschieht durch Sulfuriren eines Mineralöldestillates von 0.86 bis 0.89 spec. Gewicht oder ähnlicher Kohlenwasserstoffe mittelst rauchender Schwefelsäure von 10 pCt. Anhydridgehalt bei ca. 80°. Die Sulfosäure wird durch Aussalzen abgeschieden und durch wiederholtes Lösen in Wasser und Aussalzen gereinigt. Durch Extrahiren des Natronsalzes mit Aether lässt sich ein der Tumenolsulfosäure entsprechendes Sulfon gewinnen, in welchem jedoch weniger Sauerstoff neben der Sulfongruppe enthalten ist als in der Tumenolsulfosäure. Die Tumenolsulfosäuren sind ausgezeichnet durch die Fähigkeit, in schwach saurer Lösung Gelatine und Leim unter Bildung eines kautschukähnlichen elastisch-fadenziehenden Niederschlages auszufällen.

Zündhölzer. Fr. Lundgren in Stockholm: Zündholz-Schachtelfüllmaschine. (D. P. 55900 vom 1. April 1890, Kl. 78). Das Wesen dieser Maschine besteht darin, dass ein Raum von der lichten Grösse einer Zündholzschachtel mit Zündhölzern angefüllt wird, worauf diese abgetheilten Hölzchen vor das Ende eines Kolbens geführt werden, welcher dieselben in die Innenschachtel führt. Die auf diese Weise gefüllte Innenschachtel wird dann mittels eines zweiten Kolbens in die Aussenschachtel geschoben. Die Innen- und Aussenschachteln werden durch verschiedene Rinnen der Maschine zugeführt, bis sie einander begegnen und in einander geschoben werden.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin S, Stallschreiberstr. 45/46.

Referate

(zu No. 11; ausgegeben am 22. Juni 1891.)

Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

Ueber die Aenderung des Schmelzpunkts mit dem Druck, von B. C. Damien (*Compt. rend.* 112, 785). Die Beobachtungen des Verfassers über die Aenderungen des Schmelzpunktes verschiedener organischer Substanzen bei Drucken bis zu 200 Atm. lassen sich durch eine parabolische Gleichung darstellen, welche anzeigt, dass der Schmelzpunkt bei einem gewissen Drucke ein Maximum erreicht und darüber hinaus mit steigendem Druck wieder abnimmt. Bei mehreren der untersuchten Substanzen liegt der betreffende Druck noch in den Grenzen der Versuche, für Naphtylamin z. B. bei 83 Atm. Es konnte also das Maximum des Schmelzpunktes und das An- und Absteigen zu beiden Seiten desselben direkt beobachtet werden. Nach der Theorie muss die Erscheinung damit zusammenhängen, dass bei den betreffenden Drucken das spec. Volum der festen und der geschmolzenen Substanz noch gross wird, während bei ansteigendem Schmelzpunkt der feste, bei absteigendem der flüssige Körper kleineres Volum besitzt. Das verschiedenartige Verhalten, welches man bisher nur an verschiedenen Stoffen (z. B. Wallrath einerseits, Eis anderseits) kannte, lässt sich also auch an einem und demselben Stoffe beobachten, wenn die Aenderungen der Drucke gross genug sind.

Horstmann.

Calorimetrische Untersuchungen über das Platinchlorid und seine Verbindungen, von L. Pigeon (*Compt. rend.* 112, 791). Verfasser bestimmte ($Pt\,Cl_4$, Aq) = + 19.6 Cal. ($Pt\,Cl_4 + 4\,H_2O$, Aq) = — 1.7 Cal. ($Pt\,Cl_4$, Aq) = + 79.7 Cal. Horstmann.

Ueber einige calorimetrische Daten, von Berthelot (*Compt. rend.* 112, 829). Die Asparaginsäure, die nach der Formel $C_2H_3(NH_2)(CO_2H)_2$ zweibasisch sein sollte, giebt bei der Neutralisation mit dem ersten NaOH 13.0, mit dem zweiten 3.5 Cal. Die Gegen-

wart der Amidogruppe beeinflusst also die Säurefunction ähnlich wie in der Amidoessigsäure, deren Neutralisationswärme gleichfalls nur 3 Cal. beträgt. — Das Chlorid der Malonsäure $C_3H_2O_2Cl_2$ entwickelt bei der Auflösung in Wasser 44.5 Cal., d. h. etwa doppelt soviel als Chlorid der Essigsäure. — Ferner werden einige calorimetrische Beobachtungen über die isomeren Tartrate mitgetheilt. Horstmann.

Dissociation des Amylenbromhydrats unter schwachen Drucken, von G. Lemonie (*Compt. rend.* 112, 855). In einer ersten Versuchsreihe unter gewissem Druck findet Verfasser die bekannten Resultate von Wurtz in allen wesentlichen Punkten bestätigt. Die Dichte des Amylenbromhydrats (Sdp. 105°) erscheint bei 150° noch normal, fällt zwischen 175° und 190° sehr rasch ab und nähert sich alsdann dem halben Werthe. Verfasser suchte durch längeres Erhitzen dem Gleichgewichtszustand möglichst nahe zu kommen, wodurch seine Zahlenwerthe im Allgemeinen etwas kleiner geworden sind als diejenigen von Wurtz. — Zwei weitere Versuchsreihen unter Drucken von $^1/_3$ und $^1/_{10}$ Atm. ergaben, dass durch Verminderung des Drucks die Dissociation befördert wird. Unter $^1/_{10}$ Atm. ist die Dichte schon bei 100° kleiner als die normale, und die Dissociationsgrenze verläuft durchaus niedriger als diejenige unter 1 Atm. Auf eine theoretische Discussion der Resultate geht der Verfasser noch nicht ein.

Horstmann.

Thermische Untersuchung der zweibasischen organischen Säuren mit einfacher Funktion, von G. Massol. **Bemerkungen zu vorstehender Mittheilung,** von Berthelot. (*Compt. rend.* 112, 1062). Wenn man die Neutralisationswärme zweibasischer Säuren auf den festen Zustand bezieht, so findet man für das erste Aequivalent stets grösseren Wärmewerth als für das zweite, auch wo im gelösten Zustand das Umgekehrte stattfindet, (z. B. bei der Oxalsäure, Malonsäure, Schwefelsäure u. s. w.) Der Unterschied beruht nach der Ansicht des Verfassers nicht auf unsymmetrischer Structur, sondern auf dem gegenseitigen Einfluss der aciden Gruppen. Horstmann.

Ueber die Löslichkeit von Salzen im Wasser, I. von W. Nicol. (*Phil. Mag.* 81, 369). Verfasser hat Versuche angestellt über die Löslichkeit eines Salzes in Lösungen eines anderen von wechselnder Concentration. Die Beobachtungen erstrecken sich über Combinationen von NaCl, KCl, $NaNO_3$ und KNO_3. Die Resultate sind in Formeln und Curven zusammengefasst. Horstmann.

Die Constanz der Dissociationsspannung, von J. L. Andreae (*Zeitschr. physikal. Chem.* VII, 241). Nach den bisherigen Beobachtungen erscheint es noch nicht völlig ausgeschlossen, dass die Dissociationsspannung der Krystallwasserverbindungen ausser einer

sprungweisen Aenderung bei gewissen Zusammensetzungen noch eine kleine continuirliche Abnahme bei jedem Verlust von Krystallwasser erfährt. Um die Frage endgültig zu entscheiden, schloss Verfasser Proben eines Salzes mit verschiedenem Wassergehalte in einen gemeinsamen (luftleeren) Raum ein und untersuchte mittelst der Wage, ob eine Probe an die andere Wasser abgebe oder nicht. Als z. B. Chlorstrontium von der Zusammensetzung $SrCl_2$, $5.8H_2O$ zusammengebracht wurde mit Proben, die 5.0 oder bei wochen- und monatelangen Beobachtungen 2.6 H_2O enthielten, zeigte sich keine Aenderung des Gewichts beider Proben. Betrug aber der Wassergehalt der zweiten Probe nur 1.65, oder nur 0.6 H_2O, so entzog dieselbe der ersten Probe Wasser, und zwar so lange, bis die Zusammensetzung auf $SrCl_2$, $2H_2O$ gestiegen war; oder bei anderem Mengenverhältniss, bis die wasserreichere Verbindung auf die gleiche Zusammensetzung gekommen war. Alsdann blieb das Gewicht der Proben wieder unverändert. Es geht daraus unzweideutig hervor, dass die Dissociationsspannung bei der Zusammensetzung $SrCl_2$, $2H_2O$ eine sprungweise Aenderung erfährt, dass sie aber unter- und oberhalb dieser Grenze unabhängig von dem Wassergehalte ist. — Dieselben Resultate ergaben die Beobachtungen an Kupfersulfat und an Natriumcarbonat. Durch besondere Versuche, zum Theil nach der statischen Methode mittelst des Differentialtentimeters angestellt, wurde ausserdem constatirt, dass die Gleichheit der Spannung zweier Salzproben, die bei einer Temperatur besteht, auch bei anderen Temperaturen bestehen bleibt.

Horstmann.

Beiträge zur Bestimmung von Affinitätscoëfficienten [V. Abhandlung], von M. Conrad und C. Brückner (*Zeitschr. physikal. Chem.* VII, 274). Die Einwirkung von Alkyljodiden auf die Natriumverbindungen des Phenols und der Kresole wurde in früher beschriebener Weise untersucht. Es konnte dadurch bewiesen werden, dass Methylalkohol als Lösungsmittel gegenüber dem Aethylalkohol eine deutlich verzögernde Wirkung auf die Reactionsgeschwindigkeit ausübt, und dass die Stellung der Methylgruppe zum Hydroxyl in den Kresolen die Geschwindigkeit deutlich beeinflusst. Horstmann.

Beiträge zur Bestimmung von Affinitätscoëfficienten [VI. Abhandlung], von M. Conrad und C. Brückner (*Zeitschr. physikal. Chem.* VII, 283). Die Abhandlung bezieht sich auf die Geschwindigkeit der Verläufe der Acetessigsäuresynthesen. Die Resultate der an interessanten Einzelheiten reichen Arbeit lassen sich in kurzem Auszuge kaum zusammenfassen. Horstmann.

Ueber die Löslichkeit einiger Stoffe in Gemischen von Wasser und Alkohol, von G. Bodländer (*Zeitschr. physikal. Chem.* VII, 308). Aus den Beobachtungen von Scheibler über die Löslichkeit des

Rohrzuckers in Alkohol-Wassermischungen geht bei angemessener Berechnung hervor, dass das Lösungsvermögen des Wassers für Rohrzucker durch Alkoholzusatz vermindert wird, und zwar in steigendem Maasse mit zunehmender Alkoholmenge. Verfasser discutirt verschiedene Erklärungen der Erscheinung und bleibt bei der Annahme stehen, dass das geringe Lösungsvermögen durch die Ausbreitung des Lösungsmittels in einem grösseren Raum bedingt sei. Aus dieser Annahme leitet er den Satz ab, dass das Verhältniss der Menge des Wassers zu gleichem Volumen der Lösung zur Kubikwurzel der gelösten Stoffe constant sein müsse, was die Versuche annähernd bestätigen. Einige eigene Versuchsreihen über die Löslichkeit von Salzen in Alkohol-Wassergemischen führen zu denselben Beziehungen. Horstmann.

Zur Praxis der Gefrierpunktsmethode, von E. Beckmann (*Zeitschr. physikal. Chem.* VII, 323). Die werthvollen Bemerkungen der Verfasser müssen im Originale nachgesehen werden. Horstmann.

Ueber die Abspaltungsgeschwindigkeit von Chlorwasserstoff aus Chlorhydrinen und ihre Beziehung zur stereochemischen Constitution, von W. P. Evans (*Zeitschr. f. physikal. Chem.* VII, 337). Die relative Geschwindigkeit, mit welcher sich aus einigen Chlorhydrinen durch Chlorwasserstoffabspaltung unter dem Einfluss von Kalilauge Oxyde bilden, kann nach des Verfassers Messungen durch folgende Zahlen ausgedrückt werden:

Temperatur:	24.5°	34°	43.5°
Aethylenchlorhydrin	1	2.8	7.5
Monomethyläthylenchlorhydrin .	7	20	45
Dimethyläthylenchlorhydrin . .	250	680	1600
Trimethyläthylenchlorhydrin . .	280	720	1360
α-Dichlorhydrin	110	320	970
β-Dichlorhydrin	45	80	140
Trimethylenchlorhydrin . . .	—	—	0.03

Diese Zahlen werden in Zusammenhang gebracht mit den stereochemischen Formeln, die man nach Wislicenus' Grundsätzen für die betreffenden Verbindungen ableiten kann. Aus diesen Formeln schliesst der Verfasser, indem er voraussetzt, dass die Geschwindigkeit der Oxydbildung durch grössere Nähe von Cl und OH beschleunigt werden müsse, dass das Trimethylenchlorhydrin am langsamsten reagiren solle, das Aethylenchlorhydrin langsamer als das Monomethyläthylenchlorhydrin und dieses wiederum langsamer als das Dimethyläthylenchlorhydrin, endlich α-Dichlorhydrin rascher als β-Dichlorhydrin. Aus der Tabelle geht hervor, dass diese Folgerungen bestätigt werden.

Horstmann.

Ueber die Löslichkeit von Salzgemischen in Wasser, von G. Bodländer (*Zeitschr. für physikal. Chemie* VII, 358). Aus seinen Versuchen mit den Chloriden und Nitraten von Natrium und Kalium schliesst der Verfasser, dass die Löslichkeit eines Salzes in Wasser durch die Gegenwart eines zweiten Salzes, welches als chemisch indifferent angesehen werden kann, in derselben Weise beeinfluesst wird, wie durch die Gegenwart von Alkohol (siehe das Referat über eine vorangehende Arbeit des Verfassers weiter oben). Horstmann.

Ueber die Ausdehnung der Flüssigkeiten durch die Wärme, von E. Heilborn (*Zeitschr. für physikal. Chemie* VII, 367). Verfasser gelangt durch seine theoretischen Betrachtungen zu der Formel: $V_t = 1/(1 - \lambda t - \mu t^2 - \nu t^3)^3$ und freut sich, dass dieselbe die Volumänderungen verschiedener Flüssigkeiten mit der Temperatur befriedigend darstellt, wenn man die Constanten λ, μ und ν vermittelst der Methode der kleinsten Quadrate bestimmt. Horstmann.

Verhandlungen über die Theorie der Lösungen (*Zeitschr. für physikal. Chemie* VII, 378). Aus dem Berichte über die Versammlung der British Association 1890 zu Leeds werden Vorträge und Bemerkungen zur Theorie der Lösungen von Pickering, Gladstone, Walker, Ramsay, Armstrong, Fitzgerald, Oliver Lodge, Ostwald, van 't Hoff, Shaw mitgetheilt, nebst einem Nachwort von W. Ostwald. Horstmann.

Untersuchungen über die Dampfdrucke homologer Verbindungen I, von G. C. Schmidt (*Zeitschr. für physikal. Chemie* VII, 433). Das von Dalton ausgesprochene Gesetz, wonach die Dampfspannung verschiedener Flüssigkeiten in gleicher Entfernung vom Siedepunkte gleichbleiben solle, ist bekanntlich sicher nicht allgemein giltig. Es schien jedoch dem Verfasser nicht ausgeschlossen, dass es innerhalb gewisser Körperklassen (homologe Reihe) dennoch Giltigkeit besitze. Die vorhandenen Beobachtungen gestatten dies noch nicht mit Sicherheit zu entscheiden, da auch die anscheinend zuverlässigsten Beobachter stark von einander abweichende Resultate angeben. Verfasser führte daher eine freie sorgfältige Untersuchung zunächst über die Fettsäuren von der Ameisensäure bis zur Valeriansäure aus. Bezüglich der befolgten Methoden und der numerischen Resultate darf auf die Abhandlung verwiesen werden. Es ergab sich daher in der That für die homologen Fettsäuren, dass die Dalton'sche Regel mit grosser Genauigkeit zwischen Drucken von 760 bis hinab zu 10 mm giltig ist. — Weitere Versuche über die homologen Alkohole werden in Aussicht gestellt. Horstmann.

Ueber die Lösungen von Doppelsalzen, von J. E. Trevor (*Zeitschr. für physikal. Chemie* VII, 468). Einige Versuche mit Kaliumkupfersulfat, welche die Ostwald'sche Theorie bestätigen und Rüdorff's Annahme, dass dieses Doppelsalz in Lösung unzersetzt bestehe, widerlegen sollen. Horstmann.

Bestimmung des Moleculargewichtes einiger Metalle, von G. Meyer (*Zeitschr. für physikal. Chemie* VII, 477). Unter der Annahme, dass die elektromotorische Kraft eines Elementes: concentrirtes Amalgam | Lösung eines Salzes des betreffenden Metalles | verdünntes Amalgam — durch die Differenz des osmotischen Druckes des Metalles in den Quecksilberlösungen bedingt sei, zieht der Verfasser aus jenen Versuchen den Schluss, dass die Metalle Zn, Cd, Pb, Sn, Cu und Na in Quecksilberlösung bei gewöhnlicher Temperatur einatomig sind. Horstmann.

Ueber die Einwirkung der Temperatur auf die Explosionsgrenzen brennender Gasgemische, von J. Roszkowski (*Zeitschr. f. physikal. Chem.* VII, 485). Explosive Gasmischungen vertragen bei erhöhter Temperatur stärkere Verdünnung mit indifferenten Bestandtheilen, ohne ihre Entzündlichkeit einzubüssen. Diese Abhängigkeit der Entzündungsgrenze von der Temperatur zu ermitteln, hat der Verfasser zum Gegenstand einer ausgedehnten Untersuchung gemacht, deren Resultate hier mitgetheilt werden. Horstmann.

Eine Folgerung aus der Theorie gasähnlicher Lösungen, von O. Masson (*Zeitschr. f. physikal. Chem.* VII, 500). Populäre theoretische Betrachtungen, welche die Analogie zwischen Lösung und Verdampfung bis zu dem kritischen Zustande verfolgen. Horstmann.

Einige Ideen über Lösung, von W. Ramsey (*Zeitschr. f. physikal. Chem.* VII, 511). An die vorangehende Mittheilung anknüpfend stellt Verfasser die Vermuthung auf, dass der Zusammenhang zwischen der Menge eines gelösten Stoffes und dem osmotischen Druck durch eine ähnlich gekrümmte Curve dargestellt werden kann, wie sie von Andrews für die Zustandsgleichung der Kohlensäure angenommen worden ist. Durch übersättigte Lösungen würden alsdann Punkte dieser Curve realisirt sein, die nicht stabilen Zuständen entsprechen. Horstmann.

Notiz über die Adhäsion beim Gefrierpunkt, von F. Wald (*Zeitschr. für physikal. Chem.* VII, 514). Verfasser stellt die Frage, ob Eis von Wasser benetzt werde oder nicht, und weist auf die theoretischen Folgen dieses Umstandes hinsichtlich der Dampfspannung hin. Horstmann.

Ueber die Verbrennungs- und Bildungswärme gechlorter Verbindungen, von Berthelot und Matignon (*Compt. rend.* 112, 1102). Um bei der Verbrennung chlorhaltiger Verbindungen zu einem wohl definirten Endzustand zu gelangen, bringen die Verfasser eine angemessene Menge Wasser, welches arsenige Säure gelöst enthält, in die calorimetrische Bombe. Alles Chlor wird dadurch als gelöster Chlorwasserstoff erhalten. Nach diesem Verfahren sind folgende Verbrennungswärmen bestimmt. Die Angaben gelten für je ein Moleculargewicht bei constantem Druck.

Benzoldichlorid, $C_6H_4Cl_2$	676.7 Cal.
Benzolperchlorid, C_6Cl_6	531.6 »
Perchloräthan, C_2Cl_6	131.2 »
Perchloräthylen, C_2Cl_4	181.8 »
Perchlormethan, CCl_4	58.8 »
Chloroform, $CHCl_3$	99.9 »

Der Substitutionsvorgang bei directer Einwirkung von Chlor, alle Körper gasförmig gedacht, würde darnach in allen Fällen ca. 30 bis 32 Cal. für jede Cl_2 ergeben, für die Benzolderivate etwas mehr.

Horstmann.

Thermische Daten über die Propionsäure und das Kalium- und Natriumsalz, von G. Massol (*Compt. rend.* 112, 1136). Verfasser bestimmte folgende Wärmewerthe:

Lösungswärme der Propionsäure	+ 0.62 Cal.
Neutralisationswärme mit KOH	12.95 »
» » NaOH	12.49 »
Lösungswärme von $KC_3H_5O_2$.	3.02 »
» » $NaC_3H_5O_2$.	3.05 »

Diese Daten sind identisch mit den entsprechenden für Essigsäure und Buttersäure.

Horstmann.

Löslichkeit einiger organischer Säuren in Methyl-, Aethyl- und Propylalkohol, von Timofejew (*Compt. rend.* 112, 1137). Verfasser stellt seine Resultate in folgenden beiden Tabellen zusammen:

I. Lösungswärme.

Substanz	Methylalkohol	Aethylalkohol	Propylalkohol
Oxalsäure wasserfrei .	— 0.87 Cal.	— 1.27 Cal.	— 1.88 Cal.
Oxalsäurehydrat . . .	— 5.21 »	— 5.56 »	— 6.60 »
Bernsteinsäure . . .	— 4.54 »	— 4.73 »	— 4.98 »
Benzoësäure . . .	— 2.88 »	— 2.74 »	— 2.97 »
Zimmtsäure	— 3.80 »	— 3.70 »	— 3.79 »
Salicylsäure	— 2.51 »	— 2.06 »	— 2.56 »

II. Löslichkeit, ausgedrückt durch die Anzahl Moleküle des Lösungsmittels, die ein Molekül der Substanz zu lösen vermögen.

Substanz	Temperatur	Methylalkohol	Aethylalkohol	Propylalkohol
Oxalsäurehydrat	— 1°	7.75	9.65	15.4
» .	+ 20°	5.95	7.45	9.9
Bernsteinsäure .	— 1°	35.1	50.7	98
» .	+ 21.5°	19	27	41
Benzoësäure . .	+ 3°	7.6	6.6	6.8
» . .	+ 21°	5.5	4.9	5.0
Zimmtsäure . .	0°	22.4	20.6	23.2
» . .	+ 19.5°	16	14.6	16
Salicylsäure . .	— 3°	10.6	8.3	8.8
» . .	+ 21°	6.9	5.6	6.1

Horstmann.

Ueber das Henry'sche Gesetz, von W. Nernst (*Göttinger Nachr.* 1891, 1). Verfasser entwickelt aus seiner bekannten Lösungstheorie einige Sätze bezüglich der Dampfspannung von Lösungen flüchtiger Substanzen und prüft dieselbe durch das Experiment. Es wird insbesondere gezeigt, dass Proportionalität zwischen der Concentration und der Siedepunktsänderung nur dann stattfindet, wenn der gelöste flüchtige Stoff als solcher nur als Gas gleiche Moleculargrösse hat, während andernfalls alsbald starke Abweichungen zu Tage treten (z. B. bei Essigsäure in Benzollösung). Horstmann.

Ueber die Affinitätsgrössen der Basen, von Eug. Lellmann und Herm. Gross [II. Abhandlung], (*Lieb. Ann.* 263, 286—299). Aus der vorliegenden Abhandlung, welche die Fortsetzung der in *diesen Berichten* XXIV, Ref. 107, mitgetheilten bildet, sei nur folgende Beobachtung hervorgehoben. Eine Anzahl von Basen (*o*- und *p*-Amidobenzoësäure, *m*-Nitranilin, Thiohydantoïn) zeigen, wenn man sie nach der von den Verfassern angegebenen Methode prüft, mit steigender Verdünnung ihrer Lösungen eine Zunahme der Affinität; letztere wird erst constant bei genügender Concentration der Lösung. Gabriel.

Reduction der Nitrate durch Sonnenlicht, von Emil Laurent (*Bull. de l'acad. royale des scienc. de Belgique* [3] 21, 337 bis 345). Wird eine sterilisirte Lösung von reinem Kaliumnitrat längere Zeit dem directen Sonnenlichte ausgesetzt, so lässt sich nach mehreren Tagen die Gegenwart von Nitrit nachweisen, während Proben derselben Lösung, die im Dunkeln aufbewahrt werden, keine

Reaction auf Nitrit geben. Das Wasser, welches zur Lösung des Nitrates gedient hatte, gab weder unbelichtet noch belichtet eine Reaction auf Nitrit. Bei einem weiteren Versuche wurde in mehreren Kolben nitritfreie Kaliumnitratlösung durch Einkochen auf die Hälfte des Volums sterilisirt und dann die lang ausgezogenen Kolbenhälse vor der Lampe zugeschmolzen. Eine Anzahl der Gefässe, welche alle luftleer gekocht waren und die Erscheinung des Wasserhammers zeigten, wurde im Dunkeln aufbewahrt, die anderen während zwei Monaten dem Sonnenlichte ausgesetzt. Sehr bald wurde in diesen das Geräusch des Wasserhammers schwächer wahrnehmbar und hörte zuletzt ganz auf. Man konnte aus denselben nach Beendigung des Versuches ein Gas auspumpen, welches sich als völlig reiner Sauerstoff erwies. Die Lösung reagirte alkalisch und gab die Reactionen der salpetrigsauren Salze. Die im Dunkeln aufbewahrten Lösungen gaben weder Gas ab, noch zeigten sie Reactionen der salpetrigen Säure. Unter dem Einfluss der Sonnenstrahlen entbindet also die Lösung eines Nitrates Sauerstoff, indem eine Reduction des Nitrates zu Nitrit stattfindet. Aus etwa 90 ccm einer 22 procentigen Lösung von Natriumnitrat waren 4.1 ccm Sauerstoff gewonnen worden, entsprechend der Bildung von 0.02528 g Natriumnitrit. Schertel.

Ueber allotropisches Silber, von M. Carey Lea, II. Theil; **Beziehungen zwischen allotropischem Silber und dem Silber in Silberverbindungen** (*Amer. J. of Science* [3], **41**, 259—267; siehe *diese Berichte* XXIV, Ref. 296). Wie das allotropische Silber zeigen auch die Haloïdverbindungen des Silbers grosse Empfindlichkeit gegenüber den verschiedenen Energieformen. Springt der elektrische Funke durch ein mit Chlorsilber bekleidetes Papier über, so ist jeder Funke durch einen kleinen Kreis von violetter Farbe gekennzeichnet. Werden auf Jodsilberpapier mit einem Glasstabe Linien gezogen, so werden dieselben in allen Einzelheiten durch ein Entwickelungsbad sichtbar gemacht. Aehnlich verhält sich Jodsilber. Wird Bromsilberpapier unter Ausschluss von Licht drei Minuten lang auf 145° erwärmt, so schwärzt es sich rasch im Oxalatentwickler. Temperaturen unter 108° wirken kaum noch merkbar auf das trockene Salz. Wird aber gut ausgewaschenes Chlorsilber mit einigen Kubikcentimetern Wasser im Dunkeln einige Stunden auf etwa 100° erhitzt, so nimmt es allmählich violettbraune Farbe an. Auf Bromsilberpapier wurde mittels eines in verdünnte Schwefelsäure (1:1) getauchten Glasstabes geschrieben, das Papier mit Wasser abgewaschen und dann zehn Minuten in Wasser gelegt, welches eine Spur Ammoniak enthielt. Als man das Papier darauf in einen Entwickler brachte, erschienen die Schriftzüge dunkelbraun auf weissem Grunde. Verfasser weist darauf hin, dass Chlorsilber durch Belichtung nur zu Sub-

chlorid (oder Phtotochlorid), nicht aber zu metallischem Silber reducirt werde; so wird auch das allotropische Silber durch Licht nur auf die Zwischenstufe gebracht. Schertel.

Die Zusammensetzung des Wassers nach Volum, von E. W. Morley (*Americ. Journ. of Science* [3], 41, 220—232 und 276 288; *Chem. News* 68, 218). Die vom Verfasser in Angriff genommene Aufgabe, das Verhältniss der Atomgewichte von Sauerstoff und Wasserstoff zu ermitteln, begreift nach dem Arbeitsplane die Bestimmung des Verhältnisses der Dichten beider Gase und derjenigen der Volume, nach welchen sich die beiden verbinden. Als Ergebniss des letztgenannten Theiles der Arbeit wurde im Mittel von 20 eudiometrischen Versuchen gefunden, dass die beiden Gase im Verhältniss 1 : 2.0002 sich vereinigen. Das Mittel aus sieben Versuchen, in welchen Sauerstoff im Ueberschusse war, betrug 1 : 2.00023, das Mittel von dreizehn Versuchen, bei welchen Wasserstoff im Ueberschusse war, ebenfalls 1 : 200023. In die Einzelheiten dieser alle möglichen Fehlerquellen mit grösster Sorgfalt berücksichtigenden Arbeit einzugehen, wäre nur durch vollständige Wiedergabe des Textes und der Zeichnungen möglich. Schertel.

Gasbeleuchtung mit Glühkörpern, von W. Mackean (*Soc. Chem. Ind.* X, 196—201). Die Leuchtkraft der bei Welsbach's System als Glühkörper verwandten seltenen Erden und der Mischungen derselben wird angegeben, ebenso die Abnahme der Leuchtkraft während 1000 Brennstunden. Schertel.

Ueber die Lösung von Calciumcarbonat in kohlensaurem Wasser, von A. Irving (*Chem. News* 63, 192). Leitet man in Kalkwasser gewaschene Kohlensäure, so kann man während der Dauer der Fällung eine Temperatursteigerung beobachten, die auch während der folgenden Auflösung noch anhält. Von dem Niederschlage werden durch fortgesetztes Zuleiten von Kohlensäure nur etwa 30 pCt. gelöst. Der Rückstand zeigte sich unter dem Mikroskope in rhomboëdrischen Formen krystallisirt. Auch wenn die Kohlensäure unter höherem als Atmosphärendruck auf das Kalkwasser einwirkt, erfolgt weder vollständige Lösung, noch verschwindet die Trübung im Kalkwasser völlig. Die entgegenstehenden Angaben der Lehrbücher sind nach dem Verfasser ungenau oder falsch. Schertel.

Die chemischen Vorgänge bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Metalle, von V. H. Veley (*Soc. Chem. Ind.* X, 204—206). Nach Versuchen des Verfassers löst mässig verdünnte Salpetersäure Kupfer, Silber, Quecksilber, Wismuth und Cadmium nur, wenn sie

salpetrige Säure enthält. Die Mengen der in der Zeiteinheit gelösten Metalle sind proportional dem Gehalte an salpetriger Säure. Werden der Salpetersäure geringe Mengen Harnstoff oder Kaliumchlorat zugesetzt, welche die Entstehung von salpetriger Säure verhindern, so erfolgt keine Lösung.

Schertel.

Die chemischen Vorgänge bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Blei, von V. H. Veley (*Soc. Chem. Ind.* X, 206—212). Blei wird sowohl von Salpetersäure als auch von salpetriger Säure angegriffen, weit energischer jedoch von einer Mischung beider, am stärksten von einer Mischung gleicher Gewichtstheile. Legirungen von Blei mit 5 pCt. und 10 pCt. Antimon erfuhren stärkeren Angriff als reines Blei.

Schertel.

Organische Chemie.

Ueber die Reduction von Trimethylgallamid und über Acetylgallamide, von Max Marx (*Lieb. Ann.* 268, 249—259). Hutchinson (*diese Berichte* XXIV, 173) hat gezeigt, dass die aromatischen Säureamide, welche ($CO.NH_2$) direct am Benzolkern enthalten, sich durch Natriumamalgam zu den entsprechenden Alkoholen reduciren lassen; Verfasser versuchte auf analogem Wege, aus Gallamid den Alkohol der Gallussäure zu gewinnen; der Versuch blieb erfolglos. Bessere Resultate wurden mit dem Trimethylgallamid erhalten; dagegen führten die Versuche mit Tri- und Tetraacetylgallamid zu keinem definitiven Resultate.

Trimethylgallamid, $(CH_3O)_3 . C_6H_2 . CONH_2$, wird erhalten, indem man 1 Th. Gallamid in 6 Th. reinem, acetonfreiem Methylalkohol suspendirt, mit Jodmethyl (3 Mol.) zum Sieden erhitzt und allmählich mit einer Lösung von Kali (3 Mol.) in reinem Holzgeist versetzt; das Product krystallisirt aus verdünntem Alkohol in Säulen vom Schmp. 176—177° und liefert beim Verseifen mit Natronlauge die Trimethylgallussäure vom Schmp. 168—170° (Will, *diese Berichte* XXI, 2022). Werden 20 g Trimethylgallamid in 2 Liter Wasser und 600 ccm Alkohol warm gelöst und dann bei Zimmertemperatur portionsweise mit 1 kg $2^1/_2$ procent. Natriumamalgam versetzt, wobei man die Flüssigkeit durch häufigen Zusatz von Schwefelsäure stets stark sauer hält, so krystallisirt (ca. 1 g) Hexamethoxybenzil $(CH_3O)_3 . C_6H_2 . CO . CO . C_6H_2(OCH_3)_3$ (aus Alkohol in gelben Nadeln vom

Schmp. 189°) aus; das Filtrat davon giebt, nachdem man den Alkohol verjagt hat, an Aether den Trimethylgallusalkohol $(CH_3O)_3 . C_6H_2 . CH_2OH$ ab, welcher nach dem Verjagen des Aethers als gelbliches Oel verbleibt, bei 228° unter 25 mm Druck siedet, Fehling-sche Lösung nicht reducirt und sich in concentrirter Schwefelsäure mit tiefrother Farbe löst. (Aus dem Trimethylgallusalkohol setzen sich nach dem Verdunsten des Aethers kleine Mengen farbloser Nadeln vom Schmp. 217° ab, welche anscheinend Hexamethoxylhydrobenzoïn darstellen). Hexamethoxylbenzil wird durch Kochen mit Kalilauge übergeführt in Hexamethoxylbenzilsäure $[(CH_3O)_2C_6H_2]_2C(OH) . CO_2H$ (aus Wasser in Säulen, welche bei 175° unter Gasentwicklung schmelzen) und wird in Eisessiglösung durch Zinkstaub reducirt zu Hexamethoxyldesoxybenzoïn $(CH_3O)_3 . C_6H_2 . CO . CH_2 . C_6H_2 (OCH_3)_3$, welches aus verdünntem Alkohol in Nadeln vom Schmp. 161—162° anschiesst.

Tetracetylgallamid, $C_{15}H_{15}NO_8$, scheidet sich ab, wenn man Gallamid mit 5 Th. Essigsäureanhydrid erwärmt und die Lösung nach dem Erkalten mit einem Glasstabe reibt; es krystallisirt aus Alkohol in Prismen vom Schmp. 210°. Wenn man die Mutterlauge von der Tetracetylverbindung durch mehrmaliges Eindampfen mit Alkohol von Essigsäureanhydrid befreit und dann stehen lässt, so krystallisirt Triacetylgallamid, $C_{13}H_{13}NO_7$, aus, welches aus Wasser in Prismen vom Schmp. 163° anschiesst. Gabriel.

Einwirkung von Senfölen und Isocyansäureäthern auf das Hydroxylamin, von H. von der Kall (*Lieb. Ann.* 268, 260—268). Eine kurze Mittheilung über die Ergebnisse der vorliegenden Abhandlung hat bereits Emil Fischer in *diesen Berichten* XXII, 1934, veröffentlicht. Zur Vervollständigung sei nachgetragen, dass eine Lösung von Hydroxylaminrhodanat, welche durch Vermischen kalter Lösungen von Hydroxylaminsulfat und Baryumrhodanat entsteht, beim Eindampfen statt des erwarteten Oxythiobarnstoffes folgende Producte liefert: Schwefel, Schwefligsäure, Ammoniumsulfat und -rhodanat, amidosulfonsaures Ammonium und wahrscheinlich Stickstoff. Gabriel.

Einwirkung von Kohlenoxysulfid, Phosgen und Chlorkohlensäureester auf Phenylhydrazin, von Gustav Heller (*Lieb. Ann.* 268, 269—283). Die wesentlichen Ergebnisse vorliegender Untersuchung sind bereits in *diesen Berichten* XXII, 1935 mitgetheilt. Zur Ergänzung diene Folgendes. Das Additionsproduct $(COS + 2C_6H_5N_2H_3)$ schmilzt bei 82—84° unter Gasentwicklung und liefert, wenn man es in erwärmtem alkoholischen Ammoniak löst und die Lösung erkalten lässt, glänzende Nadeln von phenylsemisulfocarbazinsaurem Ammonium $C_7H_{11}N_3OS$ (?). — Diphenylcarbazid $(C_6H_5N_2H_2)_2CO$ giebt beim Erwärmen mit alkoholischem Kali eine blutrothe Lösung, aus

welcher nach dem Filtriren und Erkalten auf Zusatz von Schwefelsäure gelbbraune Flocken ausfallen; letztere werden zur Reinigung nochmals ebenso behandelt, schiessen aus Benzol in orangerothen Nadeln an, welche bei 157° unter Gasentwicklung schmelzen und aus Diphenylcarbazon, $C_6H_5N:N.CO.NH.NHC_6H_5$, bestehen. — Aus Thiophosgen und Phenylhydrazin entstehen Phenylhydrazinchlorhydrat und Diphenylsulfocarbazid.

Der aus Phenylhydrazin und Chlorkohlensäureester erhältliche Phenylcarbazinsäureester $C_6H_5NH.NH.COOC_2H_5$ liefert ein Monacetylderivat in Nadeln, welche bei 97° sintern und bei 102—103° schmelzen. Der entsprechende Methylester $C_8H_{10}N_2O_2$ bildet Prismen vom Schmp. 115—117°. Die beiden Ester zerfallen, wenn man sie ¾ Stunden lang auf 230—240° erhitzt, in Aethyl- resp. Methylalkohol und Pinner's Diphenylurazin $(C_7H_6N_2O)_2$ (*diese Berichte* XXI, 2330), welchem die Constitution

$$\begin{array}{l} C_6H_5.N.NH.CO \\ \qquad\qquad\quad CO.NH.N.C_6H_5 \end{array}$$

zugeschrieben wird.

Gabriel.

Ueber die Einwirkung des Formaldehyds auf Phenole, von H. Kleeberg (*Lieb. Ann.* 263, 283—286). Bei Gegenwart von starker Salzsäure wirkt käuflicher Formaldehyd auf Phenol, Resorcin und Pyrogallussäure ein. Die Producte sind unlöslich in Alkali und so schwer zu reinigen, dass ihre Zusammensetzung nicht festgestellt werden konnte. Bessere Resultate gab Gallussäure. Wenn man nämlich 20 g dieser Säure in heissem Wasser mit 40 ccm käuflicher Formaldehydlösung vermischt und concentrirte Salzsäure bis zur Trübung hinzufügt, so scheidet sich beim Erkalten neben wenig braunem Harz reichlich ein farbloses, amorphes Product aus, welches in Wasser und Alkohol sehr schwer löslich, eine Säure $C_{16}H_{12}O_{10}$ darstellt, deren Entstehung durch die Gleichung:

$$2\,C_7H_6O_5 + 2\,CH_2O = 2\,H_2O + C_{16}H_{12}O_{10}$$

wiedergegeben wird. Sie wurde durch Kochen mit alkoholischem Phenylhydrazin in das krystallisirte Salz $C_{16}H_{12}O_{10}$, $2\,C_6H_5N_2H_3$ übergeführt und daraus durch Salzsäure amorph gefällt, und dann durch längeres Kochen mit Alkohol in den krystallinischen Zustand übergeführt. Ihr Ammoniaksalz, $C_{16}H_{12}O_{10}.NH_3$, scheidet sich als krystallinischer Niederschlag beim Kochen der ammoniakalischen Lösung ab.

Gabriel.

Untersuchungen über Nitrosobasen (vergl. *diese Berichte* XXIII, Ref. 99). I. **Ueber *p*-Nitrosobenzylanilin und -toluidine**, von Walther Boeddinghaus (*Lieb. Ann.* 268, 300—313). 1. *p*-Nitrosobenzylanilin $O.N.C_6H_4.NH.CH_2.C_6H_5$ wird erhalten, wenn man Benzylanilin in 4 Th. Alkohol mit je 1 Th. Amylnitrit und starker, alko-

holischer Salzsäure versetzt, 1 Stunde lang auf 60° erhält und am folgenden Tage in die 4 fache Menge Wasser giesst. Dabei fällt das nicht umgelagerte Benzylphenylnitrosamin (weisse Nadeln vom Schmp. 57°) aus, während die *p*-Nitrosobase als Chlorhydrat gelöst bleibt: sie wird aus Ammoniak gefällt und aus Alkohol in grünen Blättchen vom Schmp. 129° gewonnen. Ihr Chlorhydrat schiesst aus Alkohol in gelbbraunen Nadeln an. Die *p*-Nitrosobase wird a) durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in ihre mit Ammoniak versetzte alkoholische Lösung verwandelt in Benzyl-*p*-phenylendiamin $NH_2 . C_6H_4 . NHC_7H_7$ (Schmp. 30°; ihr Chlorhydrat bildet Blättchen); b) durch Salpetrigsäure übergeführt in *p*-Nitrosophenylbenzylnitrosamin $NO . C_6H_4 . N(NO) . CH_2 . C_6H_5$ (aus Aether in gelblichen Nadeln vom Schmp. 77°); c) durch salzsaures Hydroxylamin umgesetzt zu Chinondioxim $C_6H_4(NOH)_2$ und salzsaurem Benzylamin; d) durch kochende Natronlauge zerlegt in *p*-Nitrosophenol, *p*-Amidophenol, Ammoniak und Benzaldehyd.

2. *p*-Nitrosobenzyl-*o*-toluidin $NO . C_7H_6 . NH . C_7H_7$ wird analog der obigen *p*-Nitrosobase bereitet, krystallisirt aus Alkohol, schmilzt bei 115°, liefert ein krystallisirtes Chlorhydrat, wird in alkoholischer, ammoniakhaltiger Lösung durch Schwefelwasserstoff reducirt zu Benzyl-*o*-methyl-*p*-phenylendiamin (dessen Chlorhydrat $NH_2 . C_7H_6 . NHC_7H_7$, 2HCl aus Alkohol in Nadeln anschiesst), und zerfällt durch kochende Natronlauge in Benzaldehyd, Ammoniak, *p*-Nitroso-*o*-kresol und *p*-Amido-*o*-kresol.

3. *p*-Nitrosobenzyl-*m*-toluidin, analog den vorigen aus *m*-Benzyltoluidin dargestellt, krystallisirt aus Alkohol und schmilzt bei 121°.

4. *p*-Nitrosobenzylmethylanilin $NO . C_6H_4 . N(CH_3)C_7H_7$ aus Benzylmethylanilin, schmilzt bei 56°: bei seiner Zerlegung mit kochender Natronlauge wurde als Hauptproduct Benzylmethylamin neben wenig Benzaldehyd nachgewiesen.

II. Ueber das aus β-Benzylnaphtylamin durch salpetrige Säure entstehende α-β-Benzenylnaphtylendiamin, von Alexander Koll (*Lieb. Ann.* **263**, 313—315). β-Benzylnaphtylamin (farblose Nadeln vom Schmp. 68°), welches man durch Condensation von Benzaldehyd und β-Naphtylamin und nachherige Reduction mit Natriumamalgam erhält, setzt sich gemäss der Gleichung:

$$C_{10}H_7NHCH_2C_6H_5 + HNO_2 = C_{10}H_6 < \begin{matrix} NO \\ NH . CH_2 . C_6H_5 \end{matrix} + H_2O$$

$$= 2H_2O + C_{10}H_6 < \begin{matrix} N \\ NH \end{matrix} > C . C_6H_5$$

zu (α-β-Benzenylnaphtylendiamin) um, wenn man es in Aether-Alkohol unter Kühlung mit Amylnitrit und alkoholischer Salzsäure versetzt;

dabei fällt das Chlorhydrat der letztgenannten Base aus. Sie schmilzt bei 214°, ist farblos (vergl. dagegen Ebell, *Lieb. Ann.* 208, 328) und krystallisirt mit 1/2 Mol. Holzgeist in schönen Tafeln oder Säulen. (Ueber analoge Versuche vergl. Fischer und Hepp, *diese Berichte* XXII, 1247, 2472[1]).

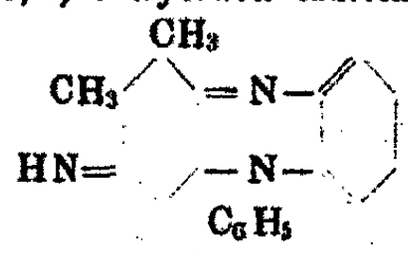
III. Ueber das 1, 2, 3-*o*-Xylidin, von Karl Menton (*Lieb. Ann.* 268, 316—339). Verfasser haben die unten beschriebenen Abkömmlinge der genannten Base bereitet, um das rothe Indulin derselben, welches bereits von O. Fischer und Hepp (*Lieb. Ann.* 256, 263) erwähnt wird, in genügender Menge zu erhalten; Letzteres ist ihnen nicht gelungen. Acetylmethyl-*o*-xylidin $C_6H_3[CH_3][CH_3][N(CH_3)C_2H_3O]$ (= 1 : 2 : 3) wird aus Acetxylidin, Natrium und Jodmethyl (vergl. Hepp, *diese Berichte* X, 327) bereitet, schiesst aus Ligroïn in Krystallen vom Schmp. 75° an, liefert ein Platinsalz $(C_{11}H_{15}NO)_2H_2PtCl_6$ und ein Goldsalz $(C_{11}H_{15}NO)_2HAuCl_4$ und wird weder von alkoholischer Kalilauge noch von Salzsäure, dagegen durch 15 stündiges Kochen mit einem Gemisch von 1 Th. Vitriolöl und 1 1/2 Th. Wasser (allerdings auch nicht vollständig) verseift zu Methyl-*o*-xylidin $(CH_3)_2C_6H_3NH_2 . CH_3$. Letzteres siedet bei etwa 222—223°, liefert ein krystallinisches Chlorhydrat, Sulfat und Chloroplatinat, und lässt sich in das Nitrosamin verwandeln, welches durch alkoholische Salzsäure in das *p*-Nitrosomethyl-*o*-toluidin (aus Alkohol in grünen Nadeln vom Schmp. 160—161°) übergeführt wird. — Aethyl-*o*-xylidin $(CH_3)_2C_6H_3 . NHC_2H_5$ wird analog der Methylbase gewonnen, siedet bei 227—228°, liefert ein krystallisirtes salzsaures und Platin-Salz, ein öliges Acetylproduct vom Sdp. ca. 268° und ein *p*-Nitrosoderivat in grünen Nadeln vom Schmp. 123—124°. — Aus *o*-Xylidinchlorhydrat und Holzgeist entstand durch 10stündiges Erhitzen auf 180—190° hauptsächlich Mono- neben wenig Dimethylbase.

Die Monomethylbase giebt beim Kochen mit Methyljodid Trimethylxylidinammoniumjodid, welches aus Wasser in Tafeln krystallisirt, neben Dimethyl-*o*-xylidin $(CH_3)_2C_6H_3 . N(CH_3)_2$, welches aus dem Reactionsproduct mit Dampf abgeblasen wird, bei 199—200° siedet und ein krystallisirtes salzsaures und Platin-Salz liefert. Diese Dimethylbase kann, obgleich die *p*-Stellung zur Amidogruppe unbesetzt ist, nicht in ein *p*-Nitrosoderivat verwandelt werden (über das analoge Verhalten des Dimethyl-*o*-toluidins vergl. *diese Berichte* XII, 1796). — Benzolazo-(1, 2, 3)-xylidin, $C_6H_5 . N_2 . C_6H_2(CH_3)_2NH_2$, wird aus Diazobenzolchlorid und *o*-Xylidin als

[1]) Bromäthenyl-$\alpha\beta$-naphtylendiamin schmilzt bei 229° (nicht bei 339°, *diese Berichte* XX, 2473) und ist daher identisch mit Prager's Aethenylbromnaphtylenamidin (*ebendas.* XVIII, 2161).

Chlorhydrat (dunkelviolettes Krystallpulver) erhalten: die freie Base stellt rothgelbe Krystalle vom Schmp. 98° dar.

Indulinschmelzen aus salzsaurem Nitroso- und Benzolazo-(1, 2, 3)-*o*-xylidin führten nicht zu dem erhofften einfachen Indulin



; der einzige Körper, den Verfasser zu isoliren vermochten, war salzsaures **Dimethylsaffranin**, $C_{20}H_{19}N_4Cl$ (ein rothes Pulver); es entstand beim Erhitzen des salzsauren Benzolazoxylidins mit 2 Th. Anilin auf 150°. Gabriel.

Ueber Alkylderivate des Hydroxylamins, III, von **Robert Behrend** und **Ernst König** (*Lieb. Ann.* 268, 339—358). Verfasser hatten kürzlich (*diese Berichte* XXIV, Ref. 447) bei der freiwilligen Zersetzung des Nitroso-β-benzylhydroxylamins Bisnitrosylbenzyl $(C_7H_7)_2(NO_2)_2$ erhalten und zwar neben einem öligen Gemenge von Körpern, welche nicht näher definirt werden konnten. Sie haben nunmehr mit besserem Erfolge die entsprechenden *p*-Nitroverbindungen untersucht und dabei die nöthigen Anhaltspunkte zur Aufklärung der Natur der Benzylkörper gewonnen. — **Nitroso-β-*p*-nitrobenzylhydroxylamin**, $NO_2 . C_7H_6 . N(NO)OH$ (aus salzsaurem $NO_2 . C_7H_6 . NHOH$ und Natriumnitrit) tritt in Blättchen auf, erweicht bei 125° und schmilzt bei 130—131°; es zerfällt, wenn man es (3 g) allmählich in Eisessig (10 ccm), welcher eine Spur rother Salpetersäure enthält, einträgt, unter Entwicklung farbloser, dann rother Gase. Giesst man nun die Lösung in Wasser, so fällt **Bisnitrosylnitrobenzyl** (s. unten) aus; die Mutterlauge wird mit Aether ausgezogen; er hinterlässt beim Verdunsten eine öldurchtränkte Krystallmasse, aus welcher durch Abpressen, Lösen in wenig Aether, Zusatz von Petroläther und allmähliches Verdunstenlassen *p*-**Nitrobenzylacetat** (gelbe Tafeln vom Schmp. 76—77°) und anscheinend *p*-**Nitrobenzylnitrit** $NO_2 . C_7H_6 . O . NO$ (farblose, flache Nadeln vom Schmp. 66—67°, im reinen Zustande gewiss höher schmelzend) gewonnen werden.

Das bei der **Zersetzung des Nitroso-β-benzylhydroxylamins** neben Bisnitrosylbenzyl und Benzaldoxim auftretende indifferente Oel (s. oben) hat sich in Uebereinstimmung mit den vorangehenden Beobachtungen als ein Gemisch **Benzylacetat** und **Benzylnitrit** erwiesen: Diese beiden Körper liessen sich zwar nicht trennen, wurden aber an ihren Verseifungsproducten: Benzylalkohol und Essig- sowie Salpetrigsäure erkannt. Den ganzen Verlauf des Zerfalls des Nitroso-β-benzylhydroxylamins giebt also etwa folgende Gleichung wieder:

$$4C_7H_7N_2O_2H = (C_7H_7NO)_2 + 2C_6H_5CH_2OH + H_2O + N_2O_3 + N_4.$$

Der Benzylalkohol wird durch die vorhandene Essigsäure und Salpetrigsäure in die beiden Ester verwandelt.

Bisnitrosyl-*p*-nitrobenzyl, $(NO_2C_7H_6)_2(NO)_2$, ist ein in den üblichen Mitteln fast unlösliches, undeutlich krystallinisches Pulver, schmilzt unscharf zwischen 135—140°, zeigt keine normale Nitrosoreaction und giebt, wenn man ihn mit Natronlauge verreibt und erwärmt, eine rothgelbe Lösung, welche **α-*p*-Nitrobenzaldoxim** und **β-*p*-Nitrobenzaldoxim** enthält; sie werden beide durch Kohlensäure niedergeschlagen und durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Wasser, dem man etwas Natriumbicarbonat zusetzt, von einander getrennt. Lässt man diese Lösung auf 40° erkalten, so scheidet sich die β-Verbindung in Blättchen aus, während später wesentlich die α-Verbindung in Nadeln anschiesst. Erstere (β) geht durch Umkrystallisiren aus essigsäurehaltigem Wasser in letztere (α) über. Beim Kochen mit Alkohol erleidet Bisnitrosylnitrobenzyl dieselbe Umwandlung wie durch Alkalien.

Die gereinigte **β-Verbindung** sintert gegen 170°, schmilzt bei 173—175° und geht dabei wohl völlig in die α-Verbindung über, welche bei 128—129° schmilzt. Das Acetylderivat der α-Verbindung giebt mit Natriumcarbonat und darauf folgende Digestion mit Kalilauge unverändertes α-Oxim, während das acetylirte β-Oxim durch Soda in *p*-Nitrobenzonitril übergeht (Methode von **Hantzsch**, *diese Berichte* XXIV, 21). Das **Benzyl-*p*-nitrobenzaldoxim**, $NO_2.C_7H_6:NOC_7H_7$, aus dem α-Oxim, Natriumäthylat und Benzylchlorid bereitet, krystallisirt aus Alkohol in breiten gelblichen Nadeln vom Schmp. 117.5—118.5° und unterscheidet sich von dem früher (*diese Berichte* XXIV, Ref. 447) beschriebenen, isomeren Sauerstoffäther vom Schmp. 117—118° am wesentlichsten durch sein Verhalten gegen erwärmte verdünnte Säuren, welche letzteren intact lassen, dagegen den Stickstoffäther sehr leicht in Nitrobenzaldehyd und β-Benzylhydroxylamin spalten. — Bei der Benzylirung des β-Nitrobenzaldoxims entsteht neben dem erwarteten Benzylisonitrobenzaldoxim merkwürdiger Weise das isomere Nitrobenzylisobenzaldoxim und zwar nachweislich durch die umlagernde Wirkung des Natriumäthylats.

Bisnitrosylbenzyl wird (analog dem Bisnitrosyl-*p*-nitrobenzyl) durch Natronlauge in α- und β-Benzaldoxim verwandelt. Gabriel.

Zur Darstellung von Triacetin, von **Carl Böttinger** (*Lieb. Ann.* 263, 359—360). 50 g fein gepulvertes Kaliumbisulfat wird mit 20 ccm eingedicktem Glycerin und 10 ccm Essigsäureanhydrid erhitzt; plötzlich erfolgt heftige Reaction; jetzt werden nach und nach ohne Unterbrechung des Erhitzens noch 20 ccm Essigsäureanhydrid zufliessen gelassen. Nach kurzem Sieden entmischt sich die Masse;

man giesst die klare Flüssigkeit ab, zieht den Salzrückstand mit Aether aus, fügt den Auszug zur abgegossenen Flüssigkeit und filtrirt und destillirt sie; dabei wird eine Hauptfraction 264—268° (Triacetin) und ein kleinerer Antheil um 285° (Diacetin) gewonnen. Gabriel.

Untersuchungen über einige Derivate der Xylose, von G. Bertrand (*Bull. soc. chim.* [3] 5, 554—557). Xylose wurde in alkalischer Lösung mit Natriumamalgam behandelt. Es wurde ein Syrup erhalten, welcher durch Schütteln mit Schwefelsäure und Benzaldehyd einen reichlichen Niederschlag der Verbindung $C_5H_8O_5(CH-C_6H_5)_2$ lieferte. In kochendem Methylalkohol gelöst scheidet sich dieselbe beim Erkalten in gelatinösen weissen Flocken aus, die beim Trocknen und besonders beim Erwärmen Benzaldehyd verlieren. Die Verbindung ist in ihren Eigenschaften völlig analog dem Dibenzoëacetal des Sorbit. Sie wird durch Wasserdampf und verdünnte Schwefelsäure zersetzt. Das Reactionsproduct, Xylit, durch Baryumcarbonat von Schwefelsäure befreit, kann zu einem farblosen Syrup concentrirt werden, welcher etwas süss schmeckt und nicht krystallisirt. Derselbe ist schwach rechtsdrehend ($[\alpha]_D = 0.50°$). Mit Essigsäureanhydrid bildet Xylit einen Aether von der Zusammensetzung $C_5H_7(C_2H_3O_2)_5$; mit Aldehyd geht er keine Verbindung ein. — Eine Unterscheidung zwischen Xylose und Arabinose wird durch das Verhalten beider Zuckerarten gegen Brom begründet. Man schüttelt eine Lösung von Xylose in 5 Thln. Wasser mit 1 Gew.-Thl. Brom, lässt nach vollständiger Auflösung desselben 24 Stunden stehen und verjagt sodann das überschüssige Brom durch Kochen. Darauf neutralisirt man mit Cadmiumcarbonat, concentrirt auf die Hälfte und versetzt die filtrirte Lösung mit ihrem gleichen Volum Alkohol. Man erhält einen reichlichen Niederschlag eines Doppelsalzes von Cadmiumxylonat mit Cadmiumbromid $(C_5H_9O_6)_2Cd + CdBr_2 + 2H_2O$, welches in prismatischen Nadeln krystallisirt. Die Verbindung lässt sich schon mit wenigen Milligrammen Xylose erhalten. Das Arabonat des Cadmiums bildet keine entsprechende Verbindung. Schertel.

Physiologische Chemie.

Zur Chemie der Pflanzenzellmembranen I., von E. Schulze, E. Steiger und W. Maxwell (*Zeitschr. f. physiol. Chem.* 14, 227—273). Die vorliegende Arbeit enthält im Wesentlichen eine ausführlichere Beschreibung der in *diesen Berichten* XX, 290 und XX, 1192 mitgetheilten Versuche. Den Namen Paragalactin ändern die Verfasser

mit Tollens in Paragalactan um. Die in Pflanzensamen vorkommenden, in Wasser, verdünnter Kalilauge und Diastaselösung unlöslichen Kohlenhydrate gehören zu den Saccharo-Colloiden und werden allgemein als paragalactanartige Substanzen bezeichnet. Eine annähernd quantitative Bestimmung derselben lässt sich ausführen, wenn man die von löslichen Zuckerarten und Stärke befreiten Objecte mit stark verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure erhitzt und in den erhaltenen Lösungen den Zucker mit Fehling'scher Lösung bestimmt. Hiernach enthalten, bezogen auf die schalenhaltige Samentrockensubstanz: Gelbe Lupine 8.76 pCt.; Erbse 18.66 pCt.; Ackerbohne 6.82 pCt.; Wicke 7.36 pCt. Das Paragalactan der Lupine liefert bei der Verzuckerung neben Galactose auch Pentaglycosen, denn es giebt beim Destilliren mit Schwefelsäure grössere Mengen von Furfurol, und es färbt sich beim Erhitzen mit Salzsäure und Phloroglucin kirschroth. Von Pancreassecret wird es nicht angegriffen, es löst sich dagegen in nach Stutzer's Vorschrift bereitetem Extract aus Magenschleimhaut; doch führen die Verfasser diese Lösung auf die Salzsäure zurück. Bei der Hydrolyse geht die paragalactanartige Substanz von Coffea arabica und den Samen von Elais guineensis in Galactose und Mannose über; diese letztere Zuckerart wurde als Mannose durch ihr Verhalten gegen Bleiessig und essigsaures Phenylhydrazin identificirt. Krüger.

Beiträge zur Kenntniss des Blutfarbstoffes, von A. Jaquet (*Zeitschr. f. physiol. Chem.* 14, 289—296). Verfasser unterwirft das Hundebluthämoglobin einer nochmaligen Elementaranalyse. Das nur Spuren von Phosphorsäure enthaltende Präparat wurde wie das erste (*diese Berichte* XXII, Ref. 597) dargestellt; nur wurde die Blutkörperchenlösung in diesem Falle gleich nach dem Zusatz von Aether centrifugirt. Das Hundebluthämoglobin enthält:

54.57 C; 7.22 H; 16.38 N; 0.568 S; 0.336 Fe; 20.93 pCt. O.

Auf 1 Atom Eisen kommen 3 Atome Schwefel. Zur Darstellung des Hämoglobins von Hühnern werden die vom Serum getrennten Blutkörperchen mit dem gleichen Volumen Wasser und $^1/_3$ Volumen Aether geschüttelt. Die zu einer dünnen Gallerte erstarrte Flüssigkeit wird einige Zeit auf 35° erwärmt und die hierbei sich ausscheidenden Gallertklumpen mit Hülfe der Centrifuge von der abgeschiedenen klaren Flüssigkeit getrennt. Das weitere Verfahren ist dasselbe, wie bei den anderen Blutarten. Das Hühnerbluthämoglobin krystallisirt in rhombischen Tafeln und Prismen. Es enthält:

52.47 C; 7.19 H; 16.45 N; 0.8586 S; 0.3353 Fe; 0.1963 P; 22.5 pCt. O.

Die Hämoglobine des Pferdes, Hundes oder des Huhns enthalten keinen durch alkalische Bleilösung abspaltbaren Schwefel. Aus einer alkalischen, mit Chlormagnesium versetzten Hämoglobinlösung fällt beim Kochen das Hämatin mit der Magnesia heraus. Krüger.

Beiträge zur Kenntniss der invertirenden Fermente, von O. Kellner, Y. Mori und M. Nagnoka (*Zeitschr. f. physiol. Chemie* 14, 297—317). Das zur Bereitung des Reisweins und Alkohols in Japan und China dienende Koji ist gedämpfter, von Kleie befreiter Reis oder Gerste, auf welchen durch Aussaat der Sporen von Eurotium Oryzae ein weisses, die einzelnen Körner verfilzendes Mycel zur Entwickelung gebracht wird. Während der Einwirkung des Pilzes findet eine Abnahme der Trockensubstanz statt, welche beim Reis 13.3 pCt., bei der Gerste 19.3 pCt. beträgt. Die Trockensubstanz des fertigen Koji zeigt verglichen mit der des Rohmaterials eine Vermehrung aller Bestandtheile, mit Ausnahme der Kohlenhydrate. Wesentlich vermehrt sind die Aether- und die wässerigen Extracte; ersteres ist auf die Neubildung von organischen Säuren, letzteres auf die Umwandlung unlöslicher Kohlenhydrate in Maltose und Glucose zurückzuführen. Das Koji enthält ein in Wasser lösliches Ferment, welches Rohrzucker in Dextrose und Lävulose, Maltose in Dextrose, und Stärke in Dextrin, Maltose und Dextrose verwandelt, während Milchzucker und Inulin nicht verändert werden. Zum Nachweis dieser invertirenden Eigenschaften wurden die Zuckerlösungen mit kalt bereiteten wässerigen Extracten des Koji vermischt, und diese Mischungen nebst den Kojiextracten 2—3 Stunden auf 40—50° erwärmt; vor und nach dem Erwärmen wurde das Rotationsvermögen der Flüssigkeiten ermittelt. Für den Versuch mit Stärke wurde das Ferment aus dem Koji mit Glycerin extrahirt, mit Alkohol-Aether gefällt und durch mehrmaliges Fällen durch Alkohol aus wässeriger Lösung gereinigt. Das Invertin der Bierhefe stimmt hinsichtlich der Wirkung auf Rohrzucker mit der »Invertase«, dem Ferment des Koji, überein, lässt aber Milchzucker, Inulin, Maltose und Stärke unverändert. Die Wirkung der Invertase auf Rohrzucker wird durch Zusatz von 0.05 pCt. Milchsäure begünstigt; ein Gehalt von 0.1 pCt. Milchsäure und darüber wirkt hemmend, von 0.6—0.7 pCt. hebt die Inversion auf. Die Umwandlung der Stärke unter dem Einfluss der Invertase wird durch Kochsalz verlangsamt, doch vermag selbst ein Gehalt von 15—20 pCt. des Salzes die Inversion nicht vollständig aufzuhalten. Krüger.

Berichtigung zu meiner Mittheilung: »Ueber die Verdaulichkeit gekochter Milch«, von R. W. Raudnitz (*Zeitschr. f. physiol. Chemie* 14, 325—327; vergl. *diese Berichte* XXIV, Ref. 403).

Ueber das Myohämatin, von C. A. Mac Munn (*Zeitschr. f. physiol. Chemie* 14, 328—329; vergl. *diese Berichte* XXIV, Ref. 326).

Beiträge zur Kenntniss des Mechanismus der Harnstoffbildung, von Popoff (*Bull. soc. chim.* [3], 5, 551—554). Entsteht Harnstoff im Körper nach Drechsel's Hypothese durch Wasserab-

spaltung aus kohlensaurem oder carbaminsaurem Ammonium, so ist die Annahme gestattet, dass diese Wasserabspaltung unter dem Einflusse eines diastatischen Fermentes vor sich geht. Zur Entscheidung der Frage brachte man Stücke der Leber, der Milz, der Nieren sofort nach der Tödtung eines Hundes zu sterilisirten Lösungen verschiedener Ammoniaksalze mit der Vorsicht, dass beim Oeffnen des Thieres und bei der Ueberführung der Organe geformte fremde Fermente nicht hinzutreten konnten und liess dieselben sechszig Stunden lang bei 38—39° digeriren. Bei keinem der Versuche konnte eine Spur Harnstoff aufgefunden werden. Sonach scheint die Bildung des Harnstoffes nicht durch ein Ferment, sondern durch die lebende Zelle bewirkt zu werden.

Schertel.

Analytische Chemie.

Zur Scheidung und Bestimmung des Antimons, von Johannes Thiele (*Lieb. Ann.* 268, 361—376). I. Ueber die Abscheidung des Antimons als Metall. Nach Tookey, sowie Attfield und Clasen lässt sich das Antimon durch Fällung der salzsauren Lösung mit metallischem Eisen von Zinn scheiden. Verfasser hat diese Bestimmungsmethode geprüft und gefunden, dass sie nicht brauchbar ist, weil stets bedeutende Mengen des metallischen Antimons beim Auswaschen in das Filtrat übergehen: Dieser Fehler wird dadurch theilweise ausgeglichen, dass sich das Gewicht des Niederschlags durch freiwillige Oxydation vergrössert; überdies ist er stets zinnhaltig.

II. Die Bestimmung des Antimons als Pentasulfid nach Bunsen wird vom Verfasser gleichfalls verworfen; es ist ihm nämlich nicht gelungen, aus Antimonsäurelösungen das Metall als reines Pentasulfid abzuscheiden; die Fällung enthielt stets Trisulfid. Er lässt es dahingestellt, ob der Niederschlag sofort trisulfidhaltig ausfällt oder durch Behandlung mit Schwefelkohlenstoff zersetzt wird.

Gabriel.

Die Anwendung der Elektrolyse zur qualitativen Analyse, von Charles A. Kohn (*Soc. Chem. Ind.* X, 327—329). Kleine Mengen Antimon werden in Schwefelkalium gelöst, die Polysulfide durch Erwärmen mit etwas Wasserstoffhyperoxyd zerstört und das Antimon auf einem Platinbleche von etwa 1 qcm Fläche durch einen Strom von 1.5—2 ccm Knallgas in der Minute niedergeschlagen: $^1/_{20}$ mg Antimon giebt einen deutlich sichtbaren Fleck. Derselbe wird nach

bekannter Methode geprüft. — Quecksilber wird aus salpetersaurer Lösung auf einer eng gerollten Platinspirale durch einen Strom von 4—5 ccm Knallgas in der Minute ausgefällt. Die Spirale wird in einer Glasröhre vorsichtig erhitzt, so dass das Quecksilber in Kügelchen erscheint, die durch ein eingeworfenes Jodkryställchen in Jodid umgewandelt werden. 0.0001 g Quecksilber in 150 ccm Lösung kann noch nachgewiesen werden. — Blei wird aus salpetersaurer Lösung als Peroxyd oder aus der Lösung in Ammoniumoxalat als Metall gefällt. Die Spirale mit dem Niederschlag lässt in einer Glasröhre mit Jod erwärmt das gelbe Jodid erscheinen. Die Empfindlichkeit ist dieselbe wie beim Quecksilber. In ähnlicher Weise wird Kupfer nachgewiesen. (Ueber Arsen siehe C. H. Wolff, *diese Berichte* XX, Ref. 147.) In Vergiftungsfällen muss die organische Substanz vorher zerstört werden; aus Urin können aber Kupfer und Quecksilber nach dem Ansäuern mit Salpetersäure, Blei nach Zusatz von Ammoniumoxalat, Antimon nach Zusatz von verdünnter Schwefelsäure direct gefällt werden. — Silber und Gold werden aus der Lösung in Cyankalium niedergeschlagen. Der meist etwas dunkle Goldniederschlag wird in Königswasser gelöst und das Gold als Goldpurpur erkannt.

Schertel.

Ein einfaches und schnelles Verfahren der Gewichtsanalyse, von G. H. Bailez und J. C. Cain (*Soc. Chem. Ind.* X, 329—330). Die Niederschläge werden in Wasser suspendirt in einem Fläschchen zur Bestimmung des specifischen Gewichtes gewogen und aus dieser Gewichtsangabe, dem bekannten Inhalt der Flasche und dem spec. Gewichte des Niederschlages das absolute Gewicht desselben ermittelt.

Schertel.

Massanalytische Bestimmung der Thonerde, von C. F. Cross und E. J. Bevan (*Soc. Chem. Ind.* X, 202—203). Die Verfasser halten die Richtigkeit der Grundlage ihres Verfahrens der Thonerdebestimmung (*diese Berichte* XXIII, Ref. 4) gegen Lunge (*diese Berichte* XXIII, Ref. 597) aufrecht.

Schertel.

Ueber die massanalytische Bestimmung der Thonerde, von G. Lunge (*Soc. Chem. Ind.* X, 314—317). In Erwiderung auf die obenstehende Mittheilung von Cross und Bevan weist Verfasser darauf hin, dass seine Ergebnisse in voller Uebereinstimmung mit den von R. T. Thomson (*diese Berichte* XVII, Ref. 116, Ref. 185) und K. J. Bayer (*diese Berichte* XIX, Ref. 38) veröffentlichten stehen. Wird bei gewöhnlicher Temperatur statt bei 30° oder 40° titrirt, so tritt die Endreaction sehr langsam, erst nach einigen Stunden ein. Schertel.

Notiz über die Elaïdinreaction bei der Untersuchung der fetten Oele, von C. Wellemann (*Landwirthsch. Versuchsst.* 38, 447—451). In Uebereinstimmung mit der älteren Beobachtung von

Schädler (*Zeitschr. f. analyt. Chem.* 1884, 569) wurde gefunden, dass eine nur wenige Grade betragende Temperaturerhöhung das Erstarren des Elaïdins bei der Elaïdinprobe der Pharmacop. German. II um volle Stunden zu verzögern vermag. Eine Verzögerung tritt auch ein, wenn man das Schütteln so ausführt, dass die Trennungsfläche zwischen Oel und Säure anfangs, d. h. bis zur völligen Lösung des Quecksilbers nicht zerstört wird. Schertel.

Futtermittel-Analysen mit besonderer Berücksichtigung der Proteïnstoffe, von A. Stutzer (*Landwirthsch. Versuchsst.* 38, 469—477). In diesen Analysen von achtundfünfzig verschiedenen Futterstoffen sind die Stickstoffmengen, welche in der Form von »Nicht-Proteïn«, Eiweiss und unverdaulicher Substanz vorhanden waren, einzeln ermittelt und dadurch über die Werthänderung, welche die Futterstoffe durch Behandlung und Aufbewahrung erfahren, bedeutsame Aufschlüsse gewonnen worden. Schertel.

Ueber die Bestimmung des Chroms im Stahl, von T. W. Hogg (*Soc. Chem. Ind.* X, 340). Die Lösung des Chromstahls in Schwefelsäure ist durch das Chrom sehr stark gefärbt, so dass schon bei einem Gehalte von nur 0.1 pCt. Chrom die Färbung der Lösung durch das Eisensulfat von geringer Bedeutung erscheint. Verfasser gründet darauf eine colorimetrische Probe. Die zum Vergleiche dienenden Lösungen werden mittelst Chromstahlsorten genau bekannter Zusammensetzung hergestellt. Zur genaueren Bestimmung niedriger Chromgehalte ist die durch das Eisensulfat verursachte Färbung beim Vergleiche zu berücksichtigen. Schertel.

Vergleichung der zur Bestimmung des Milchzuckers dienenden Methoden, von J. Knowles und J. Arthur Wilson (*Chem. News* 68, 191). Das Fehling'sche gewichtsanalytische Verfahren (Wägung von Kupferoxyd) und das Verfahren von Pavy-Fehling geben sehr gut übereinstimmende Resultate. Die optische Prüfung nach Ausfällung der Albuminsubstanzen durch Bleizucker oder Bleizucker und Quecksilbernitrat zeigte etwas höhere (0.30 pCt.) Gehalte an. Schertel.

Neues Verfahren zur Bestimmung des Schwefels in der Kohle, von Thomas Neilson (*Chem. News* 68, 192). 1 g der fein gepulverten Kohle wird mit 2 g Natriumcarbonat und 0.5 g Manganocarbonat gemischt und in einer flachen Platinschale eine Stunde lang auf ganz schwache Rothgluth erhitzt. Nach dieser Frist sind Schwefel und Kohle vollständig oxydirt. Die Mischung wird nun geschmolzen, nach dem Abkühlen mit Wasser gelöst, die Lösung in der Porcellanschale mit Salzsäure zur Trockne gedampft und in der Lösung des Rückstandes die Schwefelsäure bestimmt. Schertel.

Schnelles Verfahren zur Trennung des Kupfers vom Cadmium, von H. N. Warren (*Chem. News* 63, 193). Die Lösung, welche Kupfer, Cadmium und etwa noch Zink enthält, wird mit weinsaurem Natrium versetzt, mit Natron alkalisch gemacht und zum Sieden erhitzt, wobei die Lösung klar bleiben muss. Zur kochenden Flüssigkeit wird eine verdünnte Lösung von Glucose in kleinen Antheilen gegeben und nach jedem Zusatze aufgekocht. Das Kupferoxydul wird geglüht, das Glühen nach Zugabe einiger Tropfen starker Salpetersäure wiederholt und das Oxyd gewogen. Aus dem Filtrate wird Cadmium durch Schwefelwasserstoff, Zink durch Schwefelammon gefällt. Schertel.

Bericht über Patente

von

Ulrich Sachse.

Berlin, den 30. Mai 1891.

Allgemeine Verfahren. Fr. Marx in Berlin. Verfahren zum Aufspeichern elektrischer Energie. (D. P. 55193 vom 19. Mai 1889, Kl. 21.) Eisenchlorür bezw. Eisenvitriollösung werden unter Zusatz äquivalenter Mengen Salz- oder Schwefelsäure behufs Oxydirung der Einwirkung des elektrischen Stromes ausgesetzt unter Benutzung indifferenter Elektroden. Die auf diese Weise gewonnene Flüssigkeit, vom Erfinder »Elektroline« genannt, wird alsdann in einem besonderen Entladeapparat unter Benutzung einer indifferenten Elektrode einerseits und einer Metallelektrode andererseits zur Erzeugung eines elektrischen Stromes benutzt. Die nach vorstehendem Verfahren gewonnenen Flüssigkeiten sollen ein wesentlich anderes Verhalten z. B. gegen Eisen, als die entsprechenden, auf rein chemischem Wege gewonnenen Substanzen (vergl. z. B. das Ponci-Element) haben, indem sie u. a. das Eisen nicht angreifen (!).

Apparate. N. A. Hinrichsen in Flensburg. Trichtereinsatz. (D. P. 54438 vom 22. Mai 1890, Kl. 64.) Der Einsatz besteht aus einem trichterförmigen Drahtkreuz, welches oben durch einen Drahtring versteift ist. Ausserdem hat das Kreuz eine hohle Achse, welche über den Bord des Drahtkreuzes hervorragt und als Handhabe zum Herausnehmen des Kreuzes dient.

H. Jarck in Flensburg. Ausgussgefäss mit Rückflussrinne für nachfliessende Tropfen. (D. P. 55286 vom 25. Juli 1890, Kl. 30.) Auf der hohen Kante der Ausgustülle dieses Gefässes ist eine mit dem Rande der Tülle parallel laufende Rinne angebracht, welche bewirkt, dass der beim Ausgiessen der Flüssigkeit nachfliessende Tropfen nicht an der Aussenseite des Gefässes herabfliesst, sondern nach dem Gefässinnern zurückgeleitet wird.

Metalle. Hörder Bergwerks- und Hüttenverein in Hörde i. W. Verfahren zur Abscheidung des Schwefels aus schwefelhaltigem Eisen. (D. P. 54976 vom 20. Mai 1890, Kl. 18.) Zur Abscheidung des Schwefels wird das flüssige schwefelhaltige Eisen in einem besonderen Behälter (Bessemerbirne ohne Düsen im Boden) mit heissflüssigem Manganeisen versetzt und dann das Eisenbad so lange sich selbst überlassen, bis das durch die eintretende Reaction gebildete Mangansulfid als Schlacke ausgestossen wird. Durch reducirendes Schmelzen mit Erdbasen (Kalkstein) wird aus dieser Schlacke das Manganeisen wieder gewonnen.

W. Haenel in Haspe, Westfalen. Verfahren und Einrichtung zum Giessen von unten. (D. P. 54918 vom 13. Juni 1890, Kl. 31.) Das Verfahren besteht in dem Giessen von Stahlblöcken, vorzugsweise von solchen kleinen Querschnitten, von unten in oben offene oder geschlossene Schalen oder Formen. Dasselbe kennzeichnet sich im Wesentlichen durch die Art und Weise der Füllung und Trennung der noch flüssigen Füllungen einer Anzahl hinter einander angeordneter Schalen von einem Einguss resp. von dessen jeweiligem Inhalt. Diese Trennung erfolgt in der Weise, dass die Schalen, bei gegenseitiger Berührung, mittelst einer auf die letzte derselben wirkenden, geeigneten Druckvorrichtung nach jeder Vollfüllung einer Schale um eine den Abständen der Schalenmittel entsprechende Strecke vorgeschoben und dabei die noch flüssigen Schalenfüllungen von dem flüssigen Inhalt des Eingusses abgescheert werden.

A. E. und A. G. Haswell in Wien. Verfahren zum Ueberziehen von Gewehrläufen und anderen Gegenständen aus Eisen und Stahl mit Bleisuperoxyd auf galvanischem Wege. (D. P. 54847 vom 8. December 1889, Kl. 48.) Die Gewehrläufe u. s. w. werden in metallblankem Zustande in eine mit Ammoniumnitrat versetzte Lösung von Bleinitrat eingehängt.

M. R. Conley in Brooklyn, New-York, und J. H. Lancaster in New-York. Vorrichtung zur Behandlung von Erzen in luftdicht verschlossenen Retorten. (D. P. 54522 vom 22. Mai 1889, Kl. 18.) Die Vorrichtung besteht aus einer Anzahl

luftdicht verschlossener Retorten, in welchen die pulverisirten und fortwährend durch ein Rührwerk umgeschaufelten Erze mit einem Gemenge von Kohlenwasserstoffgas und Wasserdampf behufs Desoxydirung, Entphosphorung und Entschwefelung behandelt werden. Die sich in den Retorten entwickelnden Dämpfe dienen zur Speisung der zur Beheizung der Retorten dienenden Brenner.

A. Dauber in Bochum. Verfahren zur directen Herstellung beliebiger Eisensorten im Hochofen. (D. P. 55049 vom 19. September 1889, Kl. 18.) Nachdem der Ofen zunächst mit Koks in Betrieb gesetzt worden ist, werden an Stelle des letzteren Kohlenwasserstoffe oder sonstige Kohlenstoffverbindungen, event. auch fein vertheilte Kohle, einzeln oder in Mischung mit überhitzter Luft oder überhitztem Wasserdampf, durch besondere, vertical übereinander angeordnete, horizontale Düsenreihen in regulirbaren Verhältnissen in den Ofen eingeführt.

Th. Langer in Nimburg [Böhmen]. Schmelzender Einsatz für Härtezwecke. (D. P. 55544 vom 19. Januar 1890, Kl. 18.) Die Härtemasse besteht aus Kochsalz (15 Theile), dessen Schmelzpunkt mit der Temperatur der Rothgluth des Eisens zusammenfällt, als Wärmeüberträger, gelbem Blutlaugensalz (5 Theile) als Kohlungsmittel und Borax (1 Theil) als Lösungsmittel für Metalloxyde, die etwa vorhanden sind oder gebildet werden.

H. A. Becker in Godwith Cottage, Blaenavon, Wales [England]. Bessemerbirne. (D. P. 55111 vom 12. Februar 1890, Kl. 18.) Diese Birne besteht aus einer wagerechten cylindrischen, länglichrunden oder runden Kammer, mit runden, halbrunden oder ebenen Enden. Sie ist mit einem Mundstück sowie auf der unteren Seite mit den Luftzuführungsröhren, der Luftkammer und den von dieser nach dem Innern der Birne führenden Düsen versehen. Endlich ist sie mit kreisförmigen Rippen, Rädern und Ständern, mit Hülfe deren sie gedreht werden kann, ausgerüstet. — Bei dieser Construction des Apparates soll namentlich das Bewegen, Füllen und Entleeren besser von statten gehen, als bei der gewöhnlichen Bessemerbirne, der Walrand- und der Robert-Birne.

A. Coehn in München. Verfahren zur Herstellung blasenfreien Gusses von Aluminium und Aluminiumlegirungen. (D. P. 54660 vom 20. April 1890, Kl. 31.) Dichter und blasenfreier Aluminiumguss wird dadurch erzielt, dass Alkalimetalle dem geschmolzenden Aluminium bezw. den Aluminiumlegirungen in so geringen Mengen zugefügt werden, dass das Metall nach dem Gusse frei von Alkalimetall ist.

C. A. Faure in Paris. Verfahren zur Herstellung von Ferro-Aluminium und ähnlichen Legirungen. (D. P. 55096 vom 3. December 1889, Kl. 40.) Durch Ueberleiten von dampfförmigem Eisenchlorid über ein rothglühendes Gemenge von Thonerde und Kohle mit darauf folgender Condensation wird ein festes oder flüssiges Gemenge von Chloraluminium und Eisenchlorür erzeugt. Dieses Product wird verdampft und über Eisenspäne behufs Bildung von Ferro-Aluminium geleitet. Aus dem Eisenchlorür wird durch Ueberleiten von Luft Eisenoxyd und Eisenchlorid erzeugt, welches wieder auf die Mischung von Thonerde und Kohle einwirken gelassen wird.

Th. Held in Menden (Westfalen). Verfahren zur Herstellung einer goldähnlichen Legirung aus Kupfer und Antimon. (D. P. 54846 vom 23. November 1889, Kl. 40.) Zu 100 Theilen geschmolzenem Kupfer werden 6 Theile Antimon zugesetzt. Sobald das letztere Metall ebenfalls geschmolzen ist, wird ein aus Holzkohlenasche, Magnesium und Kalkspath bestehender Flusszusatz gemacht, welcher zur Erhöhung des Dichtigkeitsgrades der Legirung beitragen soll.

C. Zipernowsky in Budapest. Elektrischer Löthkolben. (D. P. 54885 vom 17. Juni 1890, Kl. 49.) Die Löthspitze oder Löthkante des Kolbens wird durch den äusseren von zwei isolirt in einander geschobenen, elektrischen Leitern gebildet, welche nur dadurch in unvollkommener Berührung mit einander stehen, dass der innere Leiter den äusseren mit einer Spitze bezw. Kante im Innern hinter der Löthkante des äusseren Leiters berührt.

H. B. Cobb in Wilmington, Newcastle, Delaware (V. St. A.). Verfahren zur Herstellung metallbekleideter Isolirüberzüge für elektrische Leitungsdräthe. (D. P. 54965 vom 7. August 1889, Kl. 49.) Die Gummiröhren werden erst dann in ein Vulcanisirbad (geschmolzenes Paraffin) gebracht, nachdem sie mittelst einer Bleirohrpresse mit einem Bleimantel umgeben worden sind. Während der Bleimantelherstellung fliesst Wasser oder Luft unter Druck durch das Gummirohr, welches den Isolirbezug bilden soll.

E. Honold in Stolberg, Rheinland. Verfahren und Apparat zum Entsilbern von Werkblei. (D. P. 54690 vom 28. Mai 1890, Zusatz zum Patent 47218[1]) vom 7. October 1888, Kl. 40.) Das geschmolzene, silberhaltige Werkblei wird in fein vertheiltem Zustande von oben in das geschmolzene Zink einfliessen gelassen, durch welches es vermöge seiner specifischen Schwere hindurchfliesst. Ent-

[1]) Diese Berichte XXII, 3, 518.

sprechend der in dem Zinkkessel vorhandenen Hitze nimmt es Zink auf und fliesst in einen Kasten ab, in welchem es sich etwas abkühlt und in Folge dessen zinksilberhaltiges Blei als Zinkschaum abscheidet, welcher durch eine Seihvorrichtung in dem Kasten zurückgehalten wird. Das Blei dagegen läuft in einen Heizkasten und von dort in einen zweiten Zinkkessel in fein vertheiltem Zustande, in welchem es wieder soviel Zink aufnehmen kann, als es soeben als Zinkschaum abgegeben hat. Dann setzt es in einem Kühlkasten wieder zinksilberhaltiges Blei als Zinkschaum ab u. s. f., bis es gänzlich entsilbert ist, worauf es in einem besonderen Kessel vom Zink befreit wird.

E. Grützner in Romagna-Grube bei Loslau O.-S. und O. Köhler in Czernitz. Apparat zur Condensation der in den Abgasen der Zinkdestillir- und Eisenhochöfen enthaltenen metallischen Dämpfe, Oxyde und sonstigen Producte. (D. P. 54875 vom 25. September 1889, Kl. 40.) Der Apparat besteht aus zwei hintereinander liegenden, mit Wasser gekühlten Condensationsräumen, von denen der erste durch theilweises Auspumpen des Wassers zum Theil luftleer gemacht ist, um hier die Condensation der Metalldämpfe unter Luftabschluss vornehmen zu können. Der zweite Kühlraum ist noch mit einem besonderen Kühler versehen.

H. Y. Castner in London. Verfahren zum Reinigen der wasserfreien, eisenhaltigen Doppelchloridverbindungen des Aluminiums durch den elektrischen Strom. (D. P. 54877 vom 4. December 1889, Kl. 40.) Die in einem Kessel geschmolzenen Chloride werden durch eine Reihe geheizter Behälter geführt, in denen sie im Zustande der Bewegung der Einwirkung elektrischer Ströme ausgesetzt werden, wodurch die Eisenchloride unter Benutzung elektrolytisch unlöslicher Anoden zersetzt werden und das metallische Eisen auf den Metallkathoden niedergeschlagen wird.

R. E. Shill in East Dulwich, Grafschaft Surrey (England). Vorrichtung zur Extraction der Edelmetalle aus Erzen, Concentrationssteinen und anderem ähnlichen Material. (D. P. 54964 vom 8. Juli 1890, Kl. 40.) Diese nach Art der Amalgamatoren wirkende Vorrichtung besteht aus zwei getrennten Quecksilberbädern, durch welche die fein vertheilten Erze mittelst Wasserspülung hindurchgeführt werden.

A. Demelius in Schöneberg bei Berlin. Verfahren und Einrichtung zum Garmachen des Kupfers und seiner Legirungen. (D. P. 55322 vom 29. Juli 1890, Kl. 40.) Der Ofen ist ein Flammenofen, der mit flüssigen Kohlenwasserstoffen beheizt wird, und an dessen Herd sich ein vertiefter Sammelherd anschliesst. So-

bald der Herd mit den betreffenden Materialien beschickt ist, wird der vor dem Herd befindliche Brenner mit flüssigem Kohlenwasserstoff gespeist und in Brand gesteckt. Flamme und Verbrennungsproducte streichen über den Herd und den anstossenden Sammelherd hin. Mit zunehmender Temperatur schliesst man die Oeffnungen an der Vorderwand des Ofens mehr und mehr. Das Metall schmilzt allmählich und wird, da nur wenig Luft eintreten kann, nach und nach desoxydirt.

Salinenwesen. S. Pick in Szczakowa. Austragevorrichtung für in Verdampfapparaten ausgeschiedene Salze. (D. P. 55316 vom 19. April 1890, Kl. 62.) Der Verdampfapparat ist ein stehender cylindrischer Vacuumkörper mit am unteren Ende eingesetzten Röhrenheizkörper und conischem Boden; an denselben schliesst sich ein einfaches Filtrirgefäss an, das aus zwei durch eine Filtrirsiebscheibe getrennten Kammern besteht, von der die obere für das ausgeschiedene Salz, die untere für die ablaufende Soole bestimmt ist. Soll ausgeschiedenes Salz aus dem Vacuumapparat entfernt werden, so entleert man das im conischen Boden angesammelte Salz durch Oeffnen eines Ventiles zunächst in die Filtrirkammen, nachdem man in ihr mit Hülfe einer Verbindungsleitung, welche nach dem oberen Theile des Apparates führt, Luftleere hergestellt hat. Lässt man nun nach Verschluss des genannten Ventils durch den Luftbahn Luft in die Filtrirkammer eintreten, so filtrirt die Soole unter Luftverdünnung von dem Salze ab und fliesst durch die erwähnte Verbindungsleitung in den Verdampfapparat zurück. Durch einen zweiten über dem Filter angebrachten Hahn kann man Wasser, Soole, Dampf oder heisse Luft einsaugen lassen und unter deren Wirkung das Salz auswaschen und trocknen, so dass es verbrauchsfähig durch ein Mundloch aus der Filterkammer entleert werden kann.

Leucht- und Brennstoffe. J. W. Widin in Stockholm. Anordnung der Luftzuführungskanäle an Gasretortenöfen. (D. P. 54770 vom 28. Juni 1890, Kl. 26.) Die bei Gasretortenöfen verlorengehende Ausstrahlungswärme soll zu einem grossen Theil zur Erwärmung der Verbrennungsluft dienen und auf diese Weise nutzbar gemacht werden. Dies geschieht durch eine eigenthümliche Anordnung der Luftzuführungskanäle wie folgt: Zwei obere und zwei untere Luftkanäle, je einer an jeder Seite des Ofens, werden so angeordnet, dass die oberen von der Hintermauer oberhalb des Ofengewölbes auslaufen, weiter im Zickzack über das Ofengewölbe gehen und schliesslich bei der Gewölbekrone vertical in der Untermauer abwärts, dann unter der Feuerbrücke hinlaufen und an den Seiten derselben aufsteigend in den Feuerraum ausmünden, während die unteren

Kanäle von der Vorderseite des Ofens in schiefer Richtung in der Vordermauer nach der Bodenebene des Ofens gehen, dann horizontal im Zickzack nach dem Feuerraum laufen und endlich sich mit den oberen Kanälen vereinigen, so dass beide gemeinsame Auslauföffnungen haben.

J. Blum in Berlin. Apparat zur Erzeugung von Wasserstoff. (D. P. 55013 vom 22. April 1890, Kl. 26.) Der Apparat besteht aus einem Wassergasgenerator, einem Wasserdampfentwickler und einem Oxydationsbehälter, welche drei Behälter von einer gemeinschaftlichen Feuerung umschlossen werden. Ueber denselben befinden sich ein Petroleum- und ein Wasserbehälter und über diesem noch ein Kalkwasserbehälter. Dem mit glühenden Kupferspänen gefüllten Wassergasgenerator wird mittelst einer Pumpe aus dem Petroleum- und aus den Wasserbehälter ein Petroleumwassergemisch zugeführt. Das sich bildende Wassergas (Gemenge von Wasserstoff und Kohlenoxyd) wird in den mit Nickelstücken gefüllten Oxydationsbehälter geleitet, während demselben gleichzeitig aus dem Dampfentwickler Wasserdampf zugeführt wird. In Berührung mit den hocherhitzten Nickelstücken wird das Gemisch von Wassergas und Wasserdampf in der Weise zersetzt, dass der durch Zerlegung des Wasserdampfs frei werdende Sauerstoff das Kohlenoxyd zu Kohlensäure oxydirt. Das so entstandene Gemisch von Wasserstoff und Kohlensäure wird nunmehr durch den Kalkwasserbehälter geleitet, wo die Kohlensäure gebunden wird, während freier Wasserstoff entweicht.

J. Blum in Berlin. Generator für hochgespanntes Wassergas. (D. P. 55238 vom 11. April 1890, Kl. 26.) Der Generator, in welchem aus einem Petroleum-Wassergemisch ein hochgespanntes Wassergas für Heiz- und Betriebszwecke erzeugt werden soll, besteht aus einem in einer Feuerung liegenden, mit Kupfersieben ausgefüllten Generatorrohr, welchem aus dem über demselben angeordneten Wasserbehälter und dem von letzterem umschlossenen Petroleumbehälter mittelst einer Regulirvorrichtung das Petroleum-Wassergemisch in einem Mischungsverhältniss zugeführt wird, welches den chemischen Verhältnissen zur gegenseitigen Umsetzung beider Flüssigkeiten entspricht.

J. Berres in Kohlscheidt und J. Reiter in Forst bei Aachen. Bienenkorbförmiger Koksofen von elliptischem Querschnitt. (D. P. 55064 vom 14. November 1889, Kl. 10.)

H. Jägenhorst in Ahstedt bei Schellerten. Apparat zur Herstellung von Wasserstoff. (D. P. 55062 vom 6. October 1889, Kl. 26.) Der Apparat erzeugt sein eigenes Heizgas, um die Retorten zur Wasserstofferzeugung in Betrieb zu erhalten. Zu diesem Zweck

wird zunächst durch äussere Beheizung von mit einem Gemenge von Holzspänen und Eisenkörnern gefüllten Vergasungsretorten aus diesem Gemenge Heizgas erzeugt und in einem Gasometer angesammelt. Sobald in diesen Retorten die Holzspäne vollständig zu Kohle geworden sind, wird zur Erzeugung von Wasserstoff Dampf in diese Retorten geleitet, während sie gleichzeitig von aufsen durch Brenner, welche mit dem zunächst erzeugten Heizgase gespeist werden, beheizt werden. Das hierbei im Wesentlichen aus Wasserstoff und Kohlensäure bestehende Gasgemisch wird durch Diffusion in seine Mischlinge zerlegt.

C. Eitle in Stuttgart. Lademulde für Gasretorten mit Hebevorrichtung. (D. P. 55070 vom 1. April 1890, Kl. 26.) Die in die Retorte einschiebbare Mulde hat einen schieberartig eingerichteten ausziehbaren Boden. Dicht über dessen Schieberfläche sind Querstäbe angeordnet, welche beim Ausziehen des Bodens zwecks Entleerung der Mulde ein Mitgleiten der Kohle verhindern, indem sie das Material abstreifen, so dass eine gleichmässige Verteilung der Kohle in der Retorte gesichert ist. Die Mulde wird mittelst einer fahrbaren Hubvorrichtung gehoben und gesenkt, so dass sie zur Beschickung mehrerer über- und nebeneinander liegenden Retorten dienen kann.

Fett- und Seifenindustrie. A. und E. des Cressonières in Brüssel. Verfahren und Walzenstuhl zur Herstellung von harten Toilettenseifen. (D. P. 55065 vom 25. Februar 1890, Kl. 26.) Die Grundmasse für Toilettenseifen wird hiernach nicht mehr wie bisher in Blöcke gegossen, zerschnitten und dann zum Austrocknen zerschabt, sondern sofort nach Austritt aus dem Verseifungskessel in die Form eines dünnen, allmählich erstarrenden Blattes gebracht, welches in dem Maasse, wie es entsteht, durch warme Luft getrocknet und in schmale Streifen zerlegt wird, so dass die Herstellung der zerkleinerten Seife bedeutend weniger Zeit und Handarbeit als sonst erfordert. Das dünne Seifenblatt wird auf einem Walzenstuhl erzeugt, dessen theilweise übereinander und theilweise nebeneinander angeordnete Hohlwalzen sich in entgegengesetzter Richtung drehen und zur Rauhung des Seifenblattes eine axiale Hin- und Herbewegung erhalten. An der letzten Walze wird das Blatt selbstthätig in Streifen zerschnitten und mittelst Transporttücher fortgeführt. Durch Ventilatoren wird die Temperatur in dem Raume, in dem der Walzenstuhl aufgestellt ist, in seinen verschiedenen Höhenschichten so hoch gehalten, dass die Seife sofort auf den oberen Walzen, denen sie durch eine Vertheilungsvorrichtung zugeführt wird, erstarrt, während in den unteren Schichten die für die Trocknung der Seife günstigste Temperatur herrscht.

C. A. Köllner in Neumühlen bei Kiel. Neuerungen an Apparaten zum Reinigen von dickflüssigem Oel und Maschinenfett. (D. P. 55299 vom 24. Mai 1890, Zusatz zu 54046 [1]) vom 22. Februar 1890, Kl. 23.) Die zu filtrirende Flüssigkeit filtrirt wie beim Apparate des Hauptpatentes durch zwei einander gegenüberstehende Filterschichten, indessen nicht wie dort von aussen nach einem inneren Abflussraume, sondern in umgekehrter Richtung: Von einem inneren Raume fliesst dieselbe nach aussen, der Beobachtung frei zugänglich, an den Aussenseiten der Filtrirschichten herab und durch zwei am Fusse derselben befindliche Sammelrinnen ab. Die aus losem Material gebildeten Filtrirschichten werden durch von aussen wirkende und daher bequem regulirbare Schrauben je nach dem Verlauf der Filtration mehr oder weniger zusammengepresst. Die Filtration geschieht jetzt unter Druck und ist der Apparat dementsprechend eingerichtet. Soll das Oel zur Beschleunigung der Filtration heiss filtrirt werden, so geschieht die Zuleitung des Oeles durch ein mit Dampfmantel versehenes Rohr. Geeignete Sicherheitsvorrichtungen sichern den Weg des Oeles durch das Filtrirmaterial, so dass das Oel letzteres nicht umgehen kann.

Gespinnstfasern. E. Breuer in Crefeld. Herstellung von gefärbten und metallglänzenden Fäden aus Collodium. (D. P. 55293 vom 26. Januar 1890, Kl. 29.) Eine Walze wird abwechselnd mit Leim und Collodium überzogen, bis die sich bildende Schicht die erforderliche Stärke erreicht hat, worauf sie auf einer Leitspindeldrehbank in Form einer sehr engen Spiral- bezw. Schraubenlinie zerschnitten wird, so dass ein zusammenhängender Faden entsteht, welcher sich nunmehr, zum Spulen fertig, von der Walze abhaspeln lässt.

C. Detering in Bedburg. Carbonisirapparat. (D. P. 55469 vom 15. Juni 1890, Kl. 29.) Das Carbonisiren erfolgt in einer von aussen beheizten rotirenden Trommel unter gleichzeitiger Einwirkung von Salzsäuredämpfen. Die letzteren werden in einer mit der Carbonisirtrommel fest verbundenen und sich mit derselben drehenden Retorte erzeugt, welche auf ihrem ganzen Umfange von den Feuergasen bestrichen wird. Die flüssige Salzsäure wird der Retorte durch ein centrales Rohr zugeführt, an welchem ein Schöpflöffel sitzt, welcher mit der Retorte rotirt und hierbei eine gewisse Menge Säure aus einem Behälter schöpft und der Retorte durch das Verbindungsrohr zufliessen lässt. Die Menge der Säure kann durch verschiedene Grösse des auswechselbar angeordneten Löffels geregelt werden.

---

[1]) Diese Berichte XXIV, 3, 251.

Färberei und Zeugdruck. Farbenfabriken vorm Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zum Drucken und Färben mit Nitroso-(2—6)-Dioxynaphtalin. (D. P. 55126 vom 19. April 1890; II. Zusatz zum Patent 51478[1]) vom 1. September 1889, Kl. 8.) Das Nitroso-(2—6)- oder $\beta_1\beta_3$-Dioxynaphtalin wird, wie das isomere Nitroso-(1—8)-Dioxynaphtalin des Hauptpatentes, vermittelst Chrom- oder Eisenbeizen auf Seide, Wolle oder Baumwolle fixirt, wodurch braune Ausfärbungen erhalten werden. Diese zeichnen sich vor denen des Hauptpatentes dadurch aus, dass sie gegen Alkalien und Seife völlig beständig sind. Das Dioxynaphtalin (2—6) erhält man durch Schmelzen der Schäffer'schen β-Naphtol-β-monosulfosäure mit Alkalien.

Favre & Braun in Mülhausen i./E. Verfahren, um bedruckte oder gefärbte Stoffe während des Seifens zu schützen. (D. P. 55127 vom 7. Juni 1890, Kl. 8.) Das Seifenbad erhält einen Zusatz von Verbindungen des Tannins mit Metalloxyden, z. B. gerbsaures Antimonoxyd oder Zinkoxyd, welche durch Fällen von Sumachabkochungen erhalten und in dem Seifenbade aufgeschwemmt werden. Dieselben nehmen diejenigen Farbstoffe, welche sich von mehrfarbig bedruckten oder gefärbten Geweben beim Seifen theilweise ablösen, auf und verhindern so, dass die Nebenfarben verschmutzt werden. Ohne das neue Mittel färbt sich beispielsweise ein leuchtendes Alizarinroth durch gleichzeitig aufgedrucktes Methylenblau beim Seifen bordeauxfarben.

H. Giessler in Molsheim. Verfahren zum Mustern von Geweben. (D. P. 55174 vom 6. October 1889, Kl. 8.) Eine Musterung der aus Thier- und Pflanzenfasern bestehenden Gewebe wird durch Ausfärben dadurch erzielt, dass gewisse Stellen derselben in Folge vorhergegangener Zerstörung der Pflanzenfaser durch Carbonisation bei der Behandlung in der Flotte einen anderen Farbenton ergeben als die nicht carbonisirten Stellen. Dunkle Muster auf hellem Grunde entstehen, sobald das Ganzgewebe durch eine Carbonisationsflüssigkeit geführt und die letztere nur an den für das Muster bestimmten Stellen durch einfache Deckmittel neutralisirt wird. Helle Muster auf dunklem Grunde bilden sich, sobald das Gewebe nur an den für das Muster bestimmten Stellen mit einer Carbonisationsflüssigkeit bedeckt wird.

[1]) Diese Berichte XXIII, 3, 532 u. 780.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin S, Stallschreiberstr. 45/46.

Referate

(zu No. 12; ausgegeben am 13. Juli 1891).

Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

Untersuchungen über die Terpene (*série camphénique*), von **Berthelot** und **Matignon** (*Compt. rend.* **112**, 1161). Vermittelst der calorimetrischen Bombe wurden folgende Verbrennungswärmen bestimmt (bezogen auf ein Formelgewicht bei constantem Druck):

Pinen (*thérébenthène*), $C_{10}H_{16}$	1490 Cal.
Citren, $C_{10}H_{16}$	1473 »
Camphen, $C_{10}H_{16}$	1468 »
Camphenchlorhydrat, $C_{10}H_{16}HCl$ . . .	1470 »
Citren-Dichlorhydrat, $C_{10}H_{16}, 2HCl$ . .	1468 »
Pinenchlorhydrat, $C_{10}H_{16}, HCl$	1469 »

Es geht aus diesen Zahlen hervor, dass Pinen bedeutend geringere Bildungswärme besitzt als die beiden andern Terpene, während bei den Chlorhydraten kein merklicher Unterschied besteht. Die Sättigung mit HCl muss also auch beträchtlich verschiedene Wärmemengen entwickeln, was durch directe Versuche bestätigt wurde. Horstmann.

Untersuchungen über die Spannung des gesättigten Wasserdampfes bis zur kritischen Temperatur und die Bestimmung der letzteren, von **Cailletet** und **Colardeau** (*Compt. rend.* **112**, 1170). Durch ein sinnreiches Verfahren, welches bereits in einer vorangehenden Mittheilung (*Compt. rend.* **112**, 563) beschrieben wurde, gelang es den Verfassern, die kritische Temperatur des Wassers genau zu bestimmen. Dieselbe liegt bei 365°. Horstmann.

Beziehung zwischen dem Atomgewichte und der Dichtigkeit im flüssigen Zustande, von **A. Moulin** (*Compt. rend.* **112**, 1209). Verfasser behauptet, das Product aus dem Atom-(Molecular)-Gewicht in die Dichtigkeit einer flüssigen Substanz sei gleich der Summe der entsprechenden Producte ihrer Elemente. Horstmann.

Ueber die Lösungswärme und die Löslichkeit einiger Substanzen in Methyl-, Aethyl- und Propylalkohol, von W. Timofejew (*Compt. rend.* 112, 1223). Im Anschluss an eine vorangehende Note (*diese Berichte* XXIV, Ref. 519), theilt Verfasser noch folgende Daten mit:

Substanz	Concentration	Lösungswärmen: Methylalkohol	Aethylalkohol	Propylalkohol
Jodcadmium	7.5	+ 6.65 Cal.	+ 4.31 Cal.	+ 2.66 Cal.
Quecksilberchlorid	11.0	+ 0.94 »	— 0.00 »	— 1.1 »
Naphtalin	2.5	— 4.50 »	— 4.38 »	— 4.28 »
Harnstoff	1.5	— 2.21 »	— 3.08 »	— 2.76 »

Substanz	Temperatur	Moleküle Alkohol, die ein Molekül Substanz zu lösen vermögen: Methylalkohol	Aethylalkohol	Propylalkohol
Jodcadmium	20°	5.2	7	9.8
Quecksilberchlorid	8.5°	25	13.1	20.3
»	20°	16.2	12.4	18
»	38.2°	6.8	10.6	14.6
Naphtalin	11°	84	45	33
Harnstoff	20°	8.7	24.5	39.2
»	40°	5.1	14.3	20

Horstmann.

Osmotische Versuche an lebenden Bacterien, von A. Wladimiroff (*Zeitschr. f. physikal. Chem.* VII, 529). Verfasser sucht zu zeigen, dass die Wirkungen verdünnter Lösungen auf die Lebensäusserungen von Bacterien zum Theil wenigstens durch Osmose bedingt sind. Es würden im Allgemeinen gleiche Wirkungen von isotonischen Lösungen ausgeübt. Horstmann.

Der Energieinhalt und seine Rolle in Chemie und Physik, von W. Meyerhoffer (*Zeitschr. f. physikal. Chem.* VII, 544). Den umfangreichen und weitgehenden Spekulationen des Verfassers lässt sich in einem kurzen Referate nicht gerecht werden. Indem wir daher auf das Original verweisen, sei nur bemerkt, dass Verfasser mit »Energieinhalt« etwas anderes bezeichnet als der bisherige allgemeine Sprachgebrauch. Horstmann.

Ueber den todten Raum der Chloral-Soda-Reaction, von E. Budde (*Zeitschr. f. physikal. Chem.* VII, 586). Der Verfasser zeigt, dass die bis jetzt bekannten Beobachtungen über den sogenannten todten

Raum bei der Chloral-Soda-Reaction keinen zwingenden Grund für die von Liebreich aufgestellte Annahme ergeben, dass die Beweglichkeit der Flüssigkeitsmoleküle bis zu messbaren Entfernungen von der Oberfläche vermindert sei. Vielmehr lassen sich alle Erscheinungen durch die Verdunstung von gebildetem Chloroform an der Oberfläche, und, insbesondere die Gestalt des todten Raumes durch die an sich nicht unwahrscheinliche Annahme erklären, dass die Chloroformemulsion, welche um ein Geringes schwerer ist als die klare Reactionsflüssigkeit, gegen letztere eine eigene mittlere Oberflächenspannung besitzt, welche ihr unter derselben einen stumpfen Randwinkel von circa 150° ertheilt. Horstmann.

Zusammenstellung der bisher ermittelten kritischen Daten der Flüssigkeiten, von E. Heilborn (*Zeitschr. f. physikal. Chem.* VII, 601). Die mitgetheilten Tabellen enthalten experimentell ermittelte und theoretisch berechnete Daten ohne Kritik. Horstmann.

Ueber die Einwirkung des Bromwasserstoffs auf Chlorsilicium, von A. Besson (*Compt. rend.* 112, 788—791). Es entstehen alle drei Chlorobromide: $SiBrCl_3$, $SiBr_2Cl_2$ und $SiBr_3Cl$, wenn man Bromwasserstoff mit Chlorsiliciumdampf gemischt durch eine rothglühende Porzellanröhre leitet. $SiBrCl_3$ kocht bei 80° und $SiCl_2Br_2$ bei 103—105°; beide erstarren noch nicht bei —60°; während $SiBr_3Cl$ bei —39° schmilzt und bei 126—128° siedet. — $2\,SiBrCl_3 + 11\,NH_3$, ferner $SiBr_2Cl_2 + 5\,NH_3$ und $SiBr_3Cl + 11\,NH_3$ sind sämmtlich amorph und durch Wasser zerlegbar. Gabriel.

Ueber die elektrolytische Bestimmung des Rhodiums, von A. Joly und E. Leidié (*Compt. rend.* 112, 793—796). Das Rhodium kann aus schwach salzsauren oder schwefelsauren Lösungen, welche daneben keine anderen Metalle als Alkalimetalle enthalten, elektrolytisch abgeschieden und bestimmt werden. Gabriel.

Einfluss der neutralen anorganischen Kaliumsalze auf die Löslichkeit des Kaliumbitartrates, von Ch. Blarez (*Compt. rend.* 112, 808—811). Bei Fortführung seiner Versuche (*diese Berichte* XXIV, Ref. 259 [1])) hat Verfasser beobachtet, dass äquimoleculare Mengen von Kaliumchlorid, -bromid, -jodid, -chlorat und -nitrat den gleichen Einfluss auf die Löslichkeit des Kaliumbitartrates ausüben. Gabriel.

Ueber den Einfluss der Kaliumhalogenide auf die Löslichkeit des Kaliumsulfates, von Ch. Blarez (*Compt. rend.* 112, 939—942). Die Löslichkeit des Kaliumsulfates wird durch äquimole-

[1]) Die dort Zeile 10 von oben aufgeführte Formel muss heissen:

$$\frac{0.0489 + 0.000005216\,t^3}{\sqrt{k}}$$

culare Mengen von Chlor-, Brom- oder Jodkalium ebenfalls (s. d. vorangeh. Referat) in gleichem Grade beeinflusst; die Menge des nach Zusatz einer der drei Salze in Lösung verbleibenden Sulfates ist gleich einer von der Temperatur abhängigen Constanten, vermindert um die Menge des im zugesetzten Haloïdsalze enthaltenen Kaliums.

Gabriel.

Ueber Darstellung und Verhalten der Quecksilberammoniumchloride, von G. André (*Compt. rend.* **112**, 859—861). Aus einer Lösung von 20 g gelbem Quecksilberoxyd in einer siedenden Lösung von 100 g Salmiak in 350 g Wasser fällt beim Erkalten ein krystallinischer Niederschlag, welcher annähernd der Formel $HgCl_2 . 2NH_3 + xH_2O$ entspricht. Wird die filtrirte Lösung nun mit Ammoniak versetzt, so scheidet sich eine Verbindung $HgCl_2 . 2NH_3 + HgClNH_2$ als käsiger Niederschlag ab, welcher durch anhaltendes Auswaschen mit Wasser in $NH_2(Hg.O.Hg)Cl$ übergeht. Der käsige Niederschlag löst sich theilweise wieder auf, wenn man Ammoniak durch die lauwarme Lösung leitet, worauf beim Erkalten $HgCl_2 . 2NH_3 . \frac{1}{2}H_2O$ auskrystallisirt. Die Mutterlauge der Krystalle giebt mit Wasser eine weisse Fällung, welche bei 100° getrocknet die Formel $NH_2(HgOHg)Cl$ besitzt. Wird eine heisse Lösung von Ammoniak und Salmiak bis zur beginnenden Trübung mit Sublimatlösung versetzt, so entsteht nach Mitscherlich $HgCl_2 . 2NH_3$; fährt man aber mit dem Zusatz von Sublimat fort, so scheidet sich $HgCl_2 . NH_3$ ab; letzteres zerfällt beim Kochen mit kaltem Wasser nach der Gleichung $2HgCl_2 . NH_3 = NH_2 . HgCl + NH_4Cl . HgCl_2$.

Gabriel.

Ueber Salze des Silbersuboxyds, von Güntz (*Compt. rend.* **112**, 861—862). Silberfluorür Ag_2F (*diese Berichte* XXIII, Ref. 551) wird durch Chloride, z. B. Phosphor-, Silicium-, Kohlenstoffchlorid in Ag_2Cl, durch Jodwasserstoff in Ag_2J, durch Schwefelwasserstoff in Ag_4S und durch Wasserdampf bei 160° in Silbersuboxyd verwandelt.

Gabriel.

Ueber Borsulfid, von Paul Sabatier (*Compt. rend.* **112**, 862—864). Wenn man amorphes Bor in einem Rohre nahezu bis zum Erweichen des Glases im Schwefelwasserstoffstrome erhitzt, so wird vom Gasstrom sehr fein krystallinisches, weisses Borsulfid fortgeführt, während sich nahe der erhitzten Stelle geschmolzenes, beim Erkalten durchsichtiges Borsulfid, weiterhin porzellanartiges und noch weiterhin schönkrystallisirtes Borsulfid (glänzende Nadeln) absetzt. Die Nadeln sind reines Sulfid, während das glasige Sulfid überschüssigen Schwefel enthält. Das Sulfid B_2S_3 zersetzt sich äusserst heftig mit Wasser unter Bildung von Schwefelwasserstoff; die dabei entwickelte Wärme beträgt 57.8 cal. Die Bildungswärme des Sulfids ist 82.6 cal.

Gabriel.

Ueber Borselenid, von Paul Sabatier (*Compt. rend.* 112, 1000—1001). Dies Selenid entsteht analog dem Sulfid (vergl. das vorangehende Referat) und bildet eine gelblich graue, völlig ungeschmolzene Masse, während sich gleichzeitig ein Theil als dünner hellgelber Beschlag auf der Rohrwandung ablagert. Das Selenid zersetzt sich stürmisch mit Wasser unter Selenwasserstoffentwicklung. Gabriel.

Ueber Borwasserstoff, von Paul Sabatier (*Compt. rend.* 112, 865). Aus Bormagnesium und Salzsäure entsteht nach Jones ein Gemisch von Wasserstoff und Borwasserstoff. Die Menge des letzteren ist sehr gering; es besitzt äusserst widerwärtigen Geruch, brennt mit prachtvoll grüner Flamme, wird durch Rothgluth und den elektrischen Funken zerlegt und zersetzt sich augenblicklich in Berührung mit Kali unter Volumenvermehrung, welche bei dem reinen Gase gewiss das Dreifache des angewandten Volumens betragen dürfte, bei obigem Gemenge aber nur etwa $^1/_{100}$ ausmacht. Gabriel.

Ueber zwei neue Modificationen des Schwefels, von Engel (*Compt. rend.* 112, 866—868). Wenn man gleiche Volumina bei 25—30° gesättigter, 10° warmer Salzsäure und bei gewöhnlicher Temperatur gesättigter Natriumhyposulfitlösung vermischt, die Lösung vom ausgefallenen Kochsalz abfiltrirt und, wenn sie sehr deutlich gelb geworden, aber noch keinen Schwefel abgesetzt hat, mit Chloroform ausschüttelt, so krystallisirt aus letzterem rhomboëdrischer Schwefel aus. (Ueber die Krystallform und das optische Verhalten dieser neuen Modification vergl. C. Friedel, ebenda 834—835). Die Krystalle sind orangegelb, nicht citronengelb, haben die Dichte 2.135 sind (frisch bereitet) durchsichtig, beginnen nach 3—4 Stunden sich zu verändern, nehmen dabei an Volumen zu und verwandeln sich allmählich in unlöslichen Schwefel. Sie schmelzen unter 100° und gehen dabei in den weichen, aus Hyposulfiten gewinnbaren Schwefel über, welcher sich theilweise in Schwefelkohlenstoff löst. — Aus der oben beschriebenen, salzsauren Lösung der Unterschwefligsäure scheidet sich beim Stehen Schwefel ab, welcher sich bald zu gelben Flocken zusammenballt und aus einer wasserlöslichen Modification besteht; ihre wässrige Lösung ist gelb und zerfällt bald unter Bildung des weichen Schwefels aus Hyposulfiten. Gabriel.

Ueber einige Verbindungen des Quecksilberchlorids, von G. André (*Compt. rend.* 112, 995—998). Durch Sättigen einer Lösung von Zinkoxyd in Salmiaklösung mit Quecksilberchlorid erhält man nach dem Erkalten der Flüssigkeit ein krystallinisches Salz $4ZnCl_2 . HgCl_2 . 10NH_3 + 2H_2O$. Nach Auflösen von Quecksilberoxyd und Zinkoxyd in siedender Salmiaklösung krystallisirt beim Erkalten $2ZnCl_2 . HgCl_2 . 6NH_3 + {}^1/_2H_2O$. Aus Anilin und Sublimat

erhält man die Verbindungen $C_6H_5NH.HgCl$, $(C_6H_5NH_2)HgCl_2$, $5C_6H_5NH.HgCl + 2HgCl_2$ und $3C_6H_5NH.HgCl + 2HgCl_2$. Mit Benzylamin werden die Salze $C_6H_5CH_2NH_2.HgCl_2$ und $C_6H_5CH_2NHHgCl$ dargestellt. Gabriel.

Ueber die Wirkung des Jodwasserstoffs auf Borbromid, von A. Besson (*Compt. rend.* 112, 1001—1003). Wenn man Jodwasserstoff und Borbromiddampf wiederholt durch eine auf 300—400° erhitzte Röhre leitet, so entstehen neben freiem Jod in schlechter Ausbeute die Verbindungen $BJBr_2$, BJ_2Br und BJ_3. Sie färben sich schnell am Licht und an der Luft unter Jodabscheidung, und zersetzen sich stürmisch mit Wasser. BBr_2J siedet bei etwa 125° und $BBrJ_2$ bei etwa 180°. Gabriel.

Ueber basisches Zink- und Magnesiumchromit und über neutrales Cadmiumchromit, von G. Viard (*Compt. rend.* 112, 1003 bis 1006). Die in der Ueberschrift genannten Verbindungen entstehen, wenn man das entsprechende Chromat calcinirt, oder bei Rothgluth Kaliumbichromat auf das betreffende Oxyd, oder Kaliummono- resp. -bichromat auf das entsprechende Chlorid einwirken lässt; die Schmelze wird mit Salzsäure ausgekocht und das zurückbleibende Chromit durch Abschlämmen gereinigt. $2MgO.Cr_2O_3$, ein hellbraunes Pulver, entsteht aus Magnesiumchromat bei beginnender Rothgluth; bei höherer Temperatur (über Silberschmelzhitze) wird $5MgO.4Cr_2O_3$ (graugrün) gebildet. $3MgO.2Cr_2O_3$, ein braunes Pulver, bildet sich bei Dunkelrothgluth aus Kaliumbichromat und Magnesia. $3ZnO.2Cr_2O_3$, ein violettschwarzes Pulver, entsteht aus Zinkchromat bei 440°; bei stärkerer Hitze erlangt das Product annähernd die Zusammensetzung $ZnO.Cr_2O_3$. Aus Kaliumbichromat und Zinkoxyd wird bei Dunkelrothgluth $6ZnO.5Cr_2O_3$ als röthlichbraunes Pulver erhalten. Vom Cadmium wurde lediglich die Verbindung $CdO.Cr_2O_3$ (grünes Pulver) gewonnen. Gabriel.

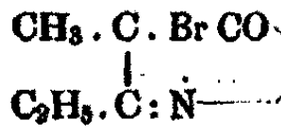
Ueber eine neue Sauerstoffverbindung des Wolframs, von E. Péchard (*Compt. rend.* 112, 1060—1062). Aehnlich wie aus Molybdaten (vergl. *diese Berichte* XXIV, Ref. 389) erhält man aus parawolframsaurem Natrium eine höhere Sauerstoffverbindung, wenn man die Lösung des letzteren mit Wasserstoffsuperoxyd einige Minuten lang kocht und die gelb gewordene Flüssigkeit im Vacuum verdunstet; dabei scheidet sich in radialfaserigen Krystallen überwolframsaures Natrium $Na_2O.2H_2O.2W_2O_7$ ab, welches sich sehr leicht in Wasser löst, beim Erhitzen 1 Atom Sauerstoff verliert, aus Jodkalium Jod und aus Salzsäure Chlor freimacht und durch Alkali unter Entwickelung von Sauerstoff zerlegt wird. Gabriel.

Ueber den Einfluss der Alkalien auf die Löslichkeit der Alkalisalze, von Engel (*Compt. rend.* 112, 1130—1132). Durch 1 Mol. Kali (K_2O) oder Natron (Na_2O) wird aus der gesättigten Lösung des Alkalisalzes einer einbasischen Säure je 1 Mol. dieses Salzes ausgeschieden: so ist beispielsweise, wenn man gesättigte Kochsalzlösung mit Natronlauge versetzt, die Summe der in Lösung verbleibenden Moleküle $NaCl$ und Na_2O (nahezu) constant. Zwischen Ammoniak und Ammoniaksalzlösungen zeigt sich nicht dieselbe Beziehung, weil beide anscheinend Verbindungen mit einander eingehen.

Gabriel.

Organische Chemie.

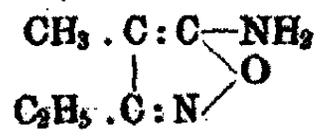
Ueber ein Amidoisoxazol, von Hanriot (*Compt. rend.* 112, 796—799). Wenn man eine Lösung von Propionylpropionitril in starker Kalilauge löst und mit salzsaurem Hydroxylamin versetzt, so scheidet sich unter Erwärmung eine Oelschicht ab. Dieselbe wird mit Aether aufgenommen; durch Einleiten von Chlorwasserstoff in den Aether fällt ein Chlorhydrat, aus welchem durch Kali ein Körper $C_6H_{10}N_2O$ ausfällt. Der Körper krystallisirt in Nadeln, schmilzt bei 44°, kocht bei 180° [200 mm], löst sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol, liefert mit Salzsäure bei 120° Ammoniak, Diäthylketon und Hydroxylamin, giebt mit Acetylchlorid ein Acetylproduct $C_6H_9N_2O(C_2H_3O)$ in Krystallen vom Schmp. 160—162°, wird durch Salpetrigsäure in gelbe Blätter $C_{12}H_{16}N_4O_3$ (bei 65° schmelzend, über 100° explodirend) verwandelt und giebt (in Aether) mit Brom ein amorphes Additionsproduct $C_6H_{10}Br_2N_2O$, welches durch kaltes Wasser unter Aufnahme von $1\,H_2O$ quantitativ in NH_4Br und $C_6H_8BrNO_2$ zerfällt. Letzteres bildet grosse Octaëder vom Schmp. 41°, löst sich nicht in Wasser, aber leicht in Alkohol und wird als Brommethyläthyloxazolon



aufgefasst. Der eingangs erwähnte Körper $C_6H_{10}N_2O$ ist seinen Eigenschaften nach nicht ein Oxim $C_2H_5.C(NOH)CH(CH_3)CN$, sondern anscheinend aus diesem nach folgender Gleichung hervorgegangen:

$$C_2H_5C(NOH)CH(CH_3)CN + H_2O = C_2H_5C(NOH)CH(CH_3)CONH_2$$

$= H_2O +$



(Methyläthylamidoisoxazol).

Gabriel.

Ueber die Anwendung des Phenylhydrazins zur Bestimmung der Zuckerarten, von Maquenne (*Compt. rend.* **112**, 799—802). Verfasser hat beobachtet, dass das Gewicht der Osazone, welches man unter gleichen Bedingungen aus gleichen Mengen der verschiedenen reducirenden Zuckerarten erhält, bei den einzelnen Zuckerarten sehr verschieden, aber *constant ist, und folglich zur* Charakterisirung und zum Vergleich der Zuckerarten dienen kann. So erhält man, wenn 1 g der Zuckerart 1 Stunde lang mit 100 ccm Wasser und 5 ccm einer Lösung, welche je 40 g Phenylhydrazin und Eisessig in 100 ccm enthält, auf 500° erhitzt, folgende Werthe:

	Gewicht des Osazons
Sorbin (kryst.)	0.82
Lävulose (»)	0.70
Xylose (»)	0.40
Glucose (wasserfrei)	0.32
Arabinose (kryst.)	0.27
Galactose (»)	0.23
Rhamnose (»)	0.15
Lactose (»)	0.11
Maltose (»)	0.11

Auch für die Untersuchung der Polybiosen ist diese Methode von Werth: man kann nämlich das Gewicht der Osazone, welches aus den Spaltungsproducten einer Polybiose resultirt, zur Controlle mit demjenigen vergleichen, welches aus einem Gemisch bekannter Glycosen unter denselben Bedingungen hervorgeht: so würden z. B. aus 1 g Saccharose nach der Inversion 0.71 g und andererseits aus einem Gemisch von je 0.526 g Glucose und Lävulose 0.73 g Osazone, d. h. nahezu dieselben Mengen erhalten. Gabriel

Untersuchungen über Trehalose, von Maquenne (*Compt. rend.* **112**, 947—950). Verfasser hat die Formel $C_{12}H_{22}O_{11} + 2H_2O$ bestätigt und nach Raoult's Verfahren das Molekül = 350 (statt 378) gefunden. Die Trehalose liefert, nach dem vom Verfasser angegebenen Verfahren (vergl. das vorangehende Ref.) geprüft, bei der Inversion lediglich Glycose. Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und etwas Chlorzink geht die Trehalose in ein Octacetylproduct $C_{12}H_{14}(C_2H_3O)_8O_{11}$ über, welches aus Alkohol in Krystallen vom Schmp. 97—98° anschiesst. Somit ist die Trehalose ein achtatomiger Alkohol, mit den Saccharosen isomer, ähnelt der Maltose, da diese ebenfalls nur zu Glycose invertirt wird, und unterscheidet sich von der Maltose resp. nähert sich der gewöhnlichen Saccharose dadurch, dass sie nicht die Aldehydgruppe enthält. Gabriel.

Neue Verbindungen gewisser Metallsulfite mit Anilin und anderen aromatischen Aminen, von G. Denigès (*Compt. rend.* 112, 802—805, 870—873). Verfasser hat einige Anilinsalze der Formel $M''H_2(SO_3)_2 2C_6H_5NH_2$, in welcher R = *Cu*₂, *Cd*, *Mn*, *Hg* bedeutet, dargestellt. Dieselben bilden hexagonale Blättchen und sind in neutralen Lösungsmitteln sehr schwer löslich. — Analoge Salze wurden erhalten mit *o*- resp. *p*-Toluidin und *m*-Xylidin einerseits und Quecksilberoxyd- resp. Kupferoxydulsalz andererseits. Gabriel.

Ueber einen Violettfarbstoff aus Morphin, von P. Cazeneuve (*Compt. rend.* 112, 805—807). Man lässt 7 g Morphin und 5 g salzsaures *p*-Nitrosodimethylanilin in 500 g Aethyl- oder Methylalkohol 100 Stunden lang am Rückflusskühler kochen; aus der rothen Flüssigkeit scheidet sich Tetramethyldiamidoazobenzol krystallinisch aus, dann wird sie verdunstet. Den dabei verbliebenen Rückstand zieht man mit siedendem Wasser aus, dampft die Lösung wieder ein und nimmt den Rückstand mit verdünnter Salzsäure auf, wobei eine violette Lösung entsteht, aus welchem Natron den Farbstoff niederschlägt. Man wäscht ihn mit verdünnter Lauge, dann mit Wasser, und entzieht ihm nach dem Trocknen den Violettfarbstoff mit Amylalkohol. Das Platinsalz dieses Farbstoffes $PtCl_4[(C_{17}H_{14}NO_4):N.C_6H_4NCH_3]2HCl$ fällt aus alkoholisch-ätherischer Lösung aus. Das Violett ist amorph, wenig in Wasser löslich, durch Kochsalz wieder fällbar, und leicht löslich in Alkohol; seine Lösung erscheint roth im reflectirten, violett im durchfallenden Lichte. Gabriel.

Einwirkung des Harnstoffs auf Sulfanilsäure, von J. Ville (*Compt. rend.* 112, 868—870). Wird ein Gemisch der beiden Substanzen 3—4 Stunden lang auf 125° erhitzt, so erhält man Sulfanilcarbaminsäure $SO_3H.C_6H_4.NH.CO.NH_2$ (sehr leicht in Wasser lösliche federförmige Blättchen), welche man durch Ueberführung in das Barytsalz $(C_7H_7N_2SO_4)_2Ba + 3H_2O$ (klinorhombische Prismen) reinigt. Gabriel.

Ueber Isocinchonamin, von E. Jungfleisch und E. Léger (*Compt. rend.* 112, 942—944). Nach den Verfassern ist Hesse's Isocinchonamin nicht mit Cinchonigin identisch (Hesse, *diese Berichte* XXIV, Ref. 28) sondern ist ein Gemisch und besteht noch nicht zur Hälfte aus Cinchonigin. Gabriel.

Ueber einen Kohlenwasserstoff der Terpenreihe aus den verflüssigten Antheilen des comprimirten Gases, von A. Étard und P. Lambert (*Compt. rend.* 112, 945—947). Die flüssigen Antheile, welche bei der Herstellung des transportablen Gases aus schweren Paraffinölen gewonnen werden, enthalten etwa 60 pCt. Benzol,

10 pCt. Toluol, 6 pCt. ungesättigte, leichte Kohlenwasserstoffe und etwa 10 pCt. Kohlenwasserstoffe, welche unmittelbar vor dem Theer bei 140—190° übergehen. Letztere zeigen keinen festen Siedepunkt: wenn man sie aber wiederholt fractionirt, so erhält man daraus einen Kohlenwasserstoff vom Sdp. 42.5° und der Dichte 0.803, welchen Verfasser Pyropentylen nennen. Er polymerisirt sich schon in der Kälte zu Dipyropentylen $C_{10}H_{12}$ vom Schmp. + 8° und der Dichte 1.003, welches beim Erhitzen in Pyropentylen zurückgeht. Letzteres besitzt stark pfefferartigen Geschmack und eigenartigen Geruch und liefert, wenn man es mit wässeriger Schwefligsäure schüttelt, unlösliche, farblose Krystalle von der Formel $C_{10}H_{12} . 2H_2SO_3$. Wenn man Pyropentylen mit Halogenwasserstoff zusammenbringt, so tritt schnelle Verharzung oder Explosion ein; durch Oxydationsmittel wird es völlig zerstört und durch Brom in flüssige Verbindungen verwandelt. Gabriel.

Ueber die Einwirkung von organischen Sauerstoffverbindungen auf Stickstoffverbindungen und Stickstoffwasserstoffverbindungen, von Raymond Vidal (*Compt. rend.* 112, 950—951). Zur Darstellung von Aminen liess Verfasser Alkohole auf Stickstoffmetallverbindungen wirken, erhielt aber nur Ammoniak und Olefine; bessere Resultate wurden mit den Stickstoffverbindungen der Metalloïde erzielt. So erhielt er aus Methyl- resp. Aethylalkohol, welche in Dampfform über Phospham PNH_2 bei 150—200° geleitet wurden, das Metaphosphat des primären Amins, während in dem entweichenden Alkohol secundäres Amin enthalten war. Dieselbe Reaction vollzieht sich glatter, wenn man sie in einem geschlossenen Gefässe vornimmt; ihr Verlauf wird durch folgende Gleichung ausgedrückt: $PNH_2 + 4ROH = PO_4(NH_2R_2)_2 = ROH + PO_3NH_3R + NHR_2$. Gabriel.

Darstellung von Dinatriumerythrat, von de Forcrand (*Compt. rend.* 112, 1006—1009). Während bei Anwendung selbst eines grossen Ueberschusses von Kali immer nur die Monokaliumverbindung des Erythrits $C_4H_9KO_4$ (vergl. *diese Berichte* XXIV, Ref. 273) entsteht, erhält man unter Anwendung von überschüssigem Natron die krystallisirten Salze $C_4H_8Na_2O_4 + 4H_2O$ und $C_4H_8Na_2O_4 + 2NaOH + 9\frac{1}{2}H_2O$, welche bei 135—140° in einem trockenen Wasserstoffstrom die entsprechenden krystallwasserfreien Verbindungen (weisse, amorphe Massen) liefern. Gabriel.

Bildung der Dimethylacrylsäure bei der Darstellung der amidirten *i*-Valeriansäuren, von E. Duvillier (*Compt. rend.* 112, 1012—1013). Bei der Einwirkung eines Amins auf Brom-*i*-valeriansäure erhält man neben der Amidosäure in erheblicher Menge Dime-

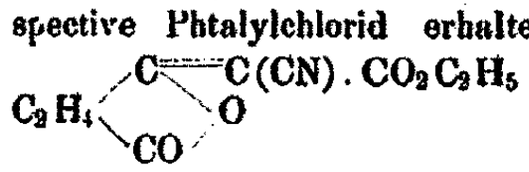
thylacrylsäure. Aus α-Brom-*i*-buttersäure entsteht unter ähnlichen Bedingungen gleichfalls eine ungesättigte Säure, anscheinend Methacrylsäure, während aus α-bromirten normalen Säuren sich nicht merkliche Mengen ungesättigter Säuren bilden. Gabriel.

Methylcyanbernsteinsäuremethylester, Methyläthenyltricarbonsäureester, von L. Barthe (*Compt. rend.* 112, 1013—1015). 20 g Cyanbernsteinsäuremethylester $CO_2C_2H_5.CH(CN).CH_2.CO_2C_2H_5$ (*diese Berichte* XXIII, Ref. 688) in 60 ccm Holzgeist werden mit 2.38 g Natrium in 100 g Holzgeist und dann mit 16.6 g Jodmethyl versetzt und 5 Stunden am Rückflusskühler nicht über 70—75° erhitzt. Aus dem filtrirten Reactionsgemisch gewinnt man nach dem Verjagen des Alkohols, Versetzen mit Wasser und Ausschütteln mit Aether ein Oel, welches nach dem Trocknen bei 195—200° [0.06 m] übergeht und Methylcyanbernsteinsäuremethylester $CO_2CH_3.C(CH_3)(CN)CH_2.CO_2CH_3$ darstellt. Derselbe Methylester entsteht unter denselben Bedingungen auch aus Natriumcyanbernsteinsäureäthylester und verwandelt sich durch salzsäuregesättigten Methylalkohol bei 75° in Methyläthenyltricarbonsäuremethylester $CO_2CH_3.C(CH_3)(CO_2CH_3).CH_2.CO_2CH_3$, welcher bei etwa 217° [0.05 Atm.] siedet. Gabriel.

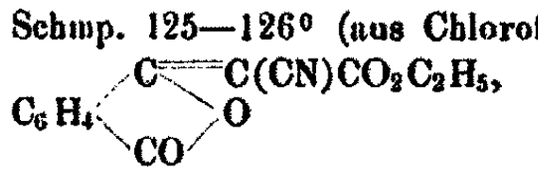
Ueber den vierten primären Amylalkohol, von L. Tissier (*Compt. rend.* 112, 1065—1068). Um den vierten und letzten (noch unbekannten) primären Amylalkohol $(CH_3)_3.C.CH_2OH$ zu gewinnen, hat Verfasser tertiäres Butylcyanid $(CH_3)_3.C.CN$ (aus tertiärem Butyljodid und Kaliumquecksilbercyanid bei 4° bereitet) zunächst durch Natrium und Alkohol zu Trimethyläthylamin $(CH_3)_3C.CH_2NH_2$ (Sdp. 81—82°) reducirt, und dieses dann durch Salpetrigsäure in den Alkohol $C_5H_{11}.OH$ vom Sdp. 102.5° verwandelt. Dieser Alkohol, welcher inzwischen von Freund und Lenze (*diese Berichte* XXIII, Ref. 2865) auf demselben Wege erhalten worden ist, stellt jedoch nicht den erwarteten vierten Alkohol $(CH_3)_3.C.CH_2OH$ dar, sondern ist identisch mit dem bekannten Dimethyläthylcarbinol $(CH_3)_2(C_2H_5)C.OH$ (Sdp. 102—103°). Der Verfasser hat deshalb zur Gewinnung des gewünschten Alkohols folgenden Weg eingeschlagen. 10 g Trimethylacetylchlorid $(CH_3)_3C.COCl$ und 20 g Trimethylessigsäure werden vermischt und auf 250 g 3procentiges Natriumamalgam unter Umschütteln gegossen; nach 24 Stunden giebt man Wasser hinzu, übersättigt die Flüssigkeit mit Kali und gewinnt durch Destillation etwa 8 g Oel, (A), aus welchem man die Fraction 105—120° abtrennt. Letztere erstarrt zu einer optisch inactiven Krystallmasse, welche bei 48—50° schmilzt, bei 112—113° siedet, mit Schwefelsäure in eine Amylschwefelsäure übergeht und durch

Chromsäure zu Trimethylessigsäure oxydirt wird. Die Aetherificationsgeschwindigkeit wurde bei 153—154° an einem äquimolecularen Gemisch des Alkohols mit Eisessig geprüft und zu 40.69—40.75 gefunden; als Grenzwerth ergab sich 66.99—67.2. Der Essigester des neuen Alkohols, $(CH_3)_3 . C . CH_2 O (C_2H_3O)$, siedet bei 125° und riecht nach Aepfeln. Im oben erwähnten Oel (A) ist ferner Trimethylessigsäureester $(CH_3)_3 . C . CO_2 . O . CH_2C(CH_3)_3$ vom Sdp. 164—166° und Trimethylacetaldehyd $(CH_3)_3 . C . COH$ enthalten, welcher bei 74—75° siedet, bei 3° schmilzt, die Dichte 0.7927 bei 18° besitzt und durch seine Natriumbisulfitverbindung gereinigt werden kann. Gabriel.

Ueber die Einwirkung der Chloride zweibasischer Säuren auf Natriumcyanessigester, von P. Th. Muller (*Compt. rend.* 112, 1139—1141). Verfasser hat unter Benutzung von Succinyl respective Phtalylchlorid erhalten: Succinylcyanessigester



in farblosen, verfilzten Nadeln vom Schmp. 125—126° (aus Chloroform) und Phtalylcyanessigester



welcher aus Benzol oder Chloroform krystallisirt und bei 175° unter Zersetzung schmilzt. Die beiden Körper zerfallen beim Kochen mit Wasser in Bernstein- resp. Phtalsäure und Cyanessigester. Gabriel.

Ueber das Moleculargewicht des Eieralbumins, von A. Sabanejew und N. Alexandrow (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1891 [1] 7—19). In Fortsetzung der Arbeiten von Sabanejew (*diese Berichte* XXIII, Ref. 87 und 317) über das kryoskopische Verhalten colloïdaler Körper untersuchten die Verfasser das Verhalten von Albumin. Das Albumin frisch gelegter Hühnereier wurde entweder nach Graham einfach durch Dialyse, oder nach Michailow (*diese Berichte* XVIII, Ref. 478) durch Dialyse nach vorausgegangener Fällung mit Ammoniumsulfat gereinigt. Die erhaltenen 1—2 procentigen Eiweisslösungen zeigten schwach saure Reaction und coagulirten beim Kochen gar nicht oder fast gar nicht. Die Lösungen wurden bei etwa + 10° im Vacuum über Schwefelsäure concentrirt. Der Aschengehalt des nach Graham gereinigten Albumins betrug 0.4—0.66 pCt., während das nach Michailow gereinigte nur 0.24—0.4 pCt. Asche enthielt. Das kryoskopische Verhalten der Eiweisslösungen findet, unter Abrundung der von den Verfassern auf 5 Decimalen angegebenen Gefrierpunktserniedrigung, in folgender Tabelle ihren Ausdruck:

Concentration	Erniedrigung	Coëfficient	Molecular-Gewicht	Asche
15.600	0.020	0.001276	14 890	0 30 pCt.
14.503	0.020	0.001365	13 919	0.57 »
26.119	0.037	0.001422	13 362	
44.487	0.060	0.001348	14 095	0.66 »
23.187	0.028	0.001229	15 459	
30.350	0.042	0.001367	13 899	0.41 »
		Mittel 0.001334	14 270	

Das von den Verfassern benutzte Thermometer war in $^1/_{100}$ Grade getheilt und gestattete Schätzungen von $^1/_{400}$ Grad. Die Temperatur des Arbeitsraumes betrug meist 5—6°, nie über 10°. Das aus der Gefrierpunktserniedrigung berechnete Moleculargewicht entspricht etwa dem Dreifachen der Harnack'schen Formel ($3 . C_{216}H_{330}N_{52}S_3O_{66}$ = 14 190) oder dem Neunfachen der Lieberkühn'schen Formel ($9 . C_{72}H_{112}N_{18}SO_{22}$ = 14508). — Wurden die verdünnten Eiweisslösungen durch Erwärmen auf etwa 40° concentrirt, so ging das Albumin eine Aenderung ein, in Folge deren der Gefrierpunkt herabgedrückt wurde.

Grosset.

Hydrirung des Benzols, von N. Kishner (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1891 [1], 20—26). Je 1 ccm Benzol wurde mit 25 ccm Jodwasserstoffsäure (spec. Gewicht = 1,96) 24 Stunden lang auf 280° erhitzt und das Rohproduct fractionirt. Die Hauptmasse ging bei 69—73° über. Dieselbe wurde zur Entfernung von unangegriffenem Benzol mit Triphenylmethan erwärmt, welches beim Auskrystallisiren sämmtliches Benzol bindet, und die abgegossene Flüssigkeit bei 0° mit rauchender Salpetersäure behandelt, darauf gewaschen, getrocknet und über metallischem Natrium rectificirt. Der Siedepunkt betrug 69—71°, das spec. Gewicht $d\frac{0^0}{0^0} = 0.7473$, $d\frac{20^0}{0^0} = 0.7287$. Der Kohlenwasserstoff war jedoch noch immer durch eine geringe Menge eines fremden Körpers, wahrscheinlich Hexan, verunreinigt, da die Analyse nicht die für Hexahydrobenzol berechneten Werthe lieferte. Von rauchender Schwefelsäure wird das Hexahydrobenzol vollständig gelöst. Rauchende Salpetersäure ist bei 0° ohne Einwirkung, bei höherer Temperatur entstehen harzige Producte, unter denen sich jedoch keine Spur von Nitroverbindungen findet. Auch beim Erwärmen mit Salpeterschwefelsäure werden keine Nitroverbindungen gebildet. Brom erzeugt in Gegenwart von Aluminiumbromid ein noch nicht näher untersuchtes, krystallisirtes Bromderivat, das bei 124 bis 125° schmilzt.

Grosset.

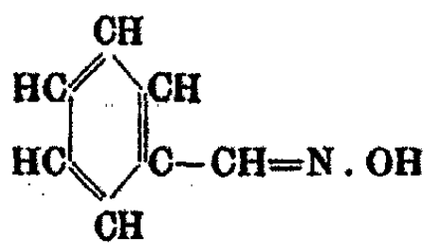
Untersuchung des russischen Pfefferminzöls und des Links-Menthylamins, von G. Andres und A. Andrejew (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1891, [1] 26—39). Aus frischen Blättern dargestelltes Oel zeigte ein etwas höheres spec. Gewicht (0,915) und ein geringeres Drehungsvermögen ($\alpha_D = -17.13$), als aus trocknen Blättern dargestelltes (spec. Gewicht = 0.912, $\alpha_D = -18.26$). Der Siedepunkt beider Oele, die sonst sich gleich verhielten, lag bei 165—225°. Das russische Pfefferminzöl besteht hauptsächlich aus Menthol und Menthon. Die Menge der vorhandenen Kohlenwasserstoffe beträgt etwa 17 Vol.-Procent. Da es den Verfassern hauptsächlich um die Terpene zu thun war, so wurde das Oel fractionirt und aus der bei 210—217° siedenden Fraction das Menthol durch Ausfrieren abgeschieden. Die Hauptfraction zeigte den Siedepunkt 173—175° (kor. 176.2° bei 758.5 mm) und das spec. Gewicht $d\frac{0}{4} = 0.8667$, $d\frac{20}{4} = 0.8571$. Der Drehungswinkel α^D betrug im dm-Rohr bei 20°—35° 22′, daraus folgt $(\alpha)_D = -41°09'$. Die Analyse stimmte für die Formel $C_{10}H_{16}$. Aus dem Terpen wurden dargestellt das Tetrabromid $C_{10}H_{16}Br_4$ (Schmp. 102°, $(\alpha)_D = -18°\ 71'$). Da nach der Methode von Wallach kein Hydrochlorid erhalten werden konnte, so geschah die Darstellung des Hydrochlorids $C_{10}H_{16}\,2HCl$ nach der Methode von Flawitzky, indem in das mit Schnee und Kochsalz gekühlte Terpen trocknes Salzsäuregas geleitet wurde. Das Hydrochlorid krystallisirt aus Aether in optisch inactiven, weissen Krystallen vom Schmp. 49.5—50°. Das Nitrosylchlorid $C_{10}H_{16}NOCl$ schmolz bei 103°; für eine Lösung von 0.1364 g desselben in 25 ccm $CHCl_3$ war bei $l = 1$ dm $(\alpha)_D = -205°\ 3'$. Aus dem Nitrosylchlorid entstand durch Kochen mit alkoholischem Kali das bei 72° schmelzende Nitrosoterpen $C_{10}H_{16}NO$. Aus all' diesen Derivaten folgt, dass ungeachtet des abweichenden Drehungsvermögens die bei 173—175° siedende Fraction aus Linkslimonen besteht. Die nur in untergeordneter Menge auftretenden von 165—173° siedenden Fractionen waren Gemenge von Limonen und nicht näher definirbaren Kohlenwasserstoffen $C_{10}H_{18}$. Aus den bei 200—205 und 205—210° übergehenden Antheilen des Oels wurde durch wiederholtes Fractioniren Menthon isolirt und aus diesem das Oxim dargestellt. Durch Reduction einer siedenden alkoholischen Lösung von 10 g Menthonoxim mittels überschüssigen metallischen Natriums wurden 4 g reines Menthylamin $C_{10}H_{19}NH_2$ gewonnen. Dasselbe ist ein vollkommen farbloses, stark nach Coniin riechendes Oel vom Siedep. 204° (i. D.) bei 752 mm und dem spec. Gewicht 0.8685 bei 0°. An der Luft geht es in ein krystallisirtes Carbonat über, beim Aufbewahren im verschlossenen Gefäss verändert es sich dagegen nicht. Das Platinchloriddoppelsalz krystallisirt aus heissem Wasser in goldgelben Blättchen.

Grosset.

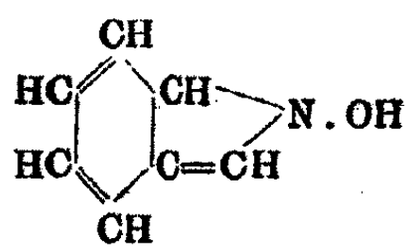
Ueber die Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Piperidin, von E. Spindler (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1891 [1] 39—40). Jodwasserstoffsäure vom spec. Gewicht 1,96 wirkt unterhalb 300° auf Piperidin nicht ein; bei 10stündigem Erhitzen auf 300° wurde ein bei 33—36° siedendes Product erhalten, das seinem spec. Gewicht (0.6248 bei 17°) zufolge norm. Pentan war. Grosset.

Untersuchung des Heptanaphtens aus kaukasischer Naphta, von E. Spindler (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1891 [1] 40 bis 44). Das von Milkowsky (*diese Berichte* XVIII, Ref. 187) erhaltene Heptanaphten wurde chlorirt und das Product fractionirt. Je 1 Thl. des so erhaltenen, flüssigen Monochlorderivats $C_7H_{13}Cl$ vom Siedepunkt 157—159° und dem spec. Gewicht 0.9769 bei $\frac{0°}{0°}$, 0.9589 bei $\frac{20°}{0°}$ wurde mit $1\frac{1}{2}$ Thln. Kaliumacetat und etwas Eisessig 11 Stunden lang auf 210° erhitzt. Das Product gab durch fractionirte Destillation Heptanaphtylen C_7H_{12}. Das Heptanaphtylen ist eine leicht bewegliche Flüssigkeit, die bei 102—104° siedet; das spec. Gewicht = 0.8085 bei $\frac{0°}{0°}$, 0.7910 bei $\frac{20°}{0°}$. Das Heptanaphten geht durch Einwirkung von überschüssigem Brom in Gegenwart von Aluminiumbromid in Pentabromtoluol über. Grosset.

Studien über Oximidoverbindungen. I. Constitution der isomeren Oxime, von G. Minunni (*Gazz. chim.* XXI, 113—136). Die Ansichten des Verfassers über die Constitution der isomeren Oxime gehen dahin, dass aus dem Grunde, dass in der Fettreihe isomere Oxime noch nicht aufgefunden seien, sondern nur in der aromatischen Reihe solche existirten, der Benzolkern Grund zur Isomerie sein müsse, hier also keine Stereoisomerie, sondern Structurisomerie vorliege. Beispielsweise sollen nach seinen Speculationen die beiden Benzaldoxime nach den Formeln



α-Benzaldoxim



β-Benzaldoxim

constituirt sein. Ein weiteres Eingehen auf die Darlegungen des Verfassers erübrigt sich, da dieselben bereits von Hantzsch (*diese Berichte* XXIV, 1192) besprochen und durch die Auffindung der Stereoisomerie der Oximidoharnsäuren (*diese Berichte* XXIV, 1198, 1215) ihrer wesentlichsten Stütze beraubt worden sind. Foerster.

Studien über Oximidoverbindungen. II. Ueber die Einwirkung des Phenylhydrazins auf die Benzaldoxime, von G. Minunni und L. Caberti (*Gazz. chim.* XXI, 136—142). Nach den im vorigen Referat erwähnten Anschauungen des Verfassers über die Constitution der Oxime kommt sowohl den α- wie den β-Oximen dieselbe Gruppirung in der Oximidogruppe, nämlich $=N.OH$ zu. Einen Beweis hierfür erblicken die Verfasser darin, dass beide Oxime des Benzaldehyds durch Einwirkung von Phenylhydrazin dasselbe Hydrazon des Benzaldehyds vom Schmp. 156—157° (die Angabe E. Fischer's von 152.5° wird zu jenem Betrage verbessert) ergaben. In weiteren diesbezüglichen Versuchen soll die Einwirkung des Phenylhydrazins auf die Aether der Oxime studirt werden. Foerster.

Ueber das Thiophen, von G. Minunni (*Gazz. chim.* XXI, 143—148). Wie bereits V. Meyer gefunden hat, reagirt Thiophen nicht mit Phenylhydrazin; Verfasser hat diese Versuche mit mehrfachen Modificationen wiederholt, ist aber stets zu demselben negativen Resultate gelangt. Bei dieser Arbeit wurde häufig die Entstehung kleiner Mengen eines krystallisirten Körpers beobachtet. Es zeigte sich, dass in demselben das von E. Fischer aus Phenylhydrazin und Schwefelkohlenstoff erhaltene phenylsulfocarbazinsaure Phenylhydrazin $(C_6H_5N_2H_3)_2CS_2$ vorlag. Somit enthielt das angewandte, nach der Methode von Volhard und Erdmann bereitete Thiophen eine kleine Menge, 0.2 pCt., Schwefelkohlenstoff. Denselben entfernt man durch Erhitzen des Thiophens mit Bleiglätte im Rohr auf 200—220°, oder einfacher durch Destillation des Thiophens nach Zusatz von etwas Phenylhydrazin. Zu den bereits bekannten Reactionen des phenylsulfocarbazinsauren Phenylhydrazins wird noch die folgende neu beschrieben. Löst man die Verbindung in Schwefelkohlenstoff durch Zusatz von etwas absolutem Alkohol und leitet einen Luftstrom durch die Flüssigkeit, so entweicht Schwefelwasserstoff, und es krystallisirt nach einiger Zeit das auch von E. Fischer beschriebene Diphenylsulfocarbazid. Die Reaction tritt nicht ein, wenn man den Luftstrom durch die siedende Lösung leitet. — Schon vor einiger Zeit machte E. von Meyer (*diese Berichte* XVIII, Ref. 627) die Bemerkung, dass Phenylhydrazin auf Zusatz von Benzol kleine Mengen eines krystallisirten Körpers ausscheidet, dessen Eigenschaften mit denen des phenylsulfocarbazinsauren Phenylhydrazins übereinstimmen; es ist dies offenbar auf den Schwefelkohlenstoffgehalt des Benzols zurückzuführen, den auch Liebermann und Seyewitz (*diese Berichte* XXIV, 88) vor Kurzem auf diese Weise nachwiesen. Foerster.

Ueber eine neue Reihe von Oxyderivaten des Triphenylmethans und seiner Homologen, von G. Bertoni (*Gazz. chim.* XXI, 167—174). Verfasser hat in Gemeinschaft mit einer Reihe von Mit-

arbeitern es unternommen, die v. Baeyer'sche Reaction der Entstehung von Triphenylmethanderivaten durch Condensation von aromatischen Aldehyden mit Phenolen auf die Nitroaldehyde auszudehnen und veröffentlicht vor der Hand die Ergebnisse der Einwirkung von Orcin und Phloroglucin auf Metanitrobenzaldehyd. Erwärmt man Orcin und Metanitrobenzaldehyd im geeigneten gegenseitigen Verhältniss bei Anwesenheit von etwas Schwefelsäure, so erfolgt Condensation zu Metanitrophenyldiorcinmethan. Das Reactionsproduct wird mit heissem Wasser gewaschen, darauf in Alkohol gelöst und die Lösung in viel kaltes Wasser gegossen, sodass eine Emulsion entsteht. Auf Zusatz von etwas Schwefelsäure scheidet sich der suspendirte Körper in gelbbraunen Flocken ab, welche man durch Lösen in Aether und Fällen mit Ligroïn reinigt. Der so entstandene Körper ist amorph, von der Farbe des Schwefelmangans und bräunt sich an der Luft und am Licht. Bei 241° erweicht er, ohne zu schmelzen; in Aether, Eisessig, Alkalien löst er sich auf. Die alkalische Lösung wird durch Kohlensäure gefällt. An welcher Stelle des Orcins das bindende Methankohlenstoffatom angreift, ist nicht sicher festgestellt, ebenso wenig, ob beide möglichen Isomeren bei dieser Reaction gleichzeitig entstehen, die Menge des zweiten müsste jedenfalls eine untergeordnete sein. Phloroglucin vereinigt sich mit Metanitrobenzaldehyd ohne Condensationsmittel, wenn man geschmolzenen Metanitrobenzaldehyd in auf 200° erhitztes Phloroglucin einfliessen lässt, zu Metanitrophenyldiphloroglucinmethan. Der Körper wird, wie der eben beschriebene, gereinigt; er ist ebenso wie jener amorph; bei 245° schwärzt er sich, ohne zu schmelzen, löst sich in Aether, Alkohol und Essigsäure und ändert sich im trockenen Zustande an der Luft nicht. Foerster.

Ueber die Condensationsproducte von Metanitrobenzaldehyd mit Phenol und Resorcin, von G. de Varda und M. Zenoni (*Gazz. chim.* XXI, 174—183). Um *m*-Nitrobenzaldehyd mit Phenol zu condensiren, schmilzt man 2 Mol. des letzteren mit 1 Mol. des ersteren unter Zusatz von 1 Mol. Schwefelsäure ($H_2SO_4 + 2H_2O$) zusammen und erhitzt, bis Reaction erfolgt; schliesslich erhält man die Masse nach einiger Zeit auf 130°. Das Reactionsproduct wird mit Wasser ausgekocht und mit Wasserdampf abgeblasen. Alsdann kocht man den Rückstand mit sehr viel Wasser, wobei er zum grössten Theil in Lösung geht. Die filtrirte Lösung trübt sich beim Erkalten milchig und setzt nach sehr langer Zeit ein feines Pulver ab. Dies löst man in wenig Alkohol und entfernt etwaige Verunreinigungen durch Schütteln mit Ligroïn. Die beim Verdunsten der alkoholischen Lösung zurückbleibende amorphe Masse hat die Zusammensetzung des erwarteten Metanitrodioxyphenylmethans. Der Körper ist gelb,

schmilzt bei 59—60°, ist weder sublimirbar noch destillirbar; nur bei der Destillation unter vermindertem Druck geht ein kleiner Theil über, während der grösste Theil sich zersetzt. Der Körper löst sich in 10000 Theilen heissen Wassers, nur wenig in Aether, Ligroïn, Benzol, leicht in Alkohol. Gegen kohlensaures Alkali verhält sich der Körper wie ein Phenol. — Resorcin und Metanitrobenzaldehyd condensiren sich bei 150° ohne Condensationsmittel. Das mit Wasser ausgezogene Reactionsproduct wird in Alkohol gelöst und die Lösung in Wasser gegossen, dem man etwas Schwefelsäure hinzugefügt hat. Diese Operation wird wiederholt und schliesslich der Körper mehrfach in Aether gelöst und mit Ligroïn gefällt. Das Metanitrodiresorcinmethan bildet gelbe, amorphe Flocken, schmilzt bei 97—100°, bräunt sich an der Luft, löst sich kaum in Wasser, reichlicher in Aether und Essigsäure, leicht in Alkohol. Auch concentrirte Schwefelsäure löst den Körper, und Wasser fällt ihn unverändert wieder aus. Ueber die genaue Constitution dieses und des vorerwähnten Körpers ist noch Nichts ermittelt. Foerster.

Einwirkung des Lichtes auf Anethol, von G. de Varda (*Gazz. chim.* XXI, 183—188). Unter dem andauernden Einflusse der directen Sonnenstrahlung erleidet Anethol eine Polymerisation, indem Photoanethol entsteht, durch dessen Anwesenheit der Schmelzpunkt des Anethols auf etwa 0° erniedrigt wird. Destillirt man das durch Sonnenlicht veränderte Anethol, so gehen schliesslich gegen 296° Dämpfe über, welche in der Vorlage alsbald erstarren. Unterbricht man die Destillation an dieser Stelle, so erstarrt auch der Rückstand im Destillationsgefäss krystallinisch, und man erhält daraus durch Krystallisation aus siedendem Alkohol einen mit Anethol gleich zusammengesetzten, ihm offenbar polymeren Körper, welcher kleine, perlmutterglänzende Täfelchen vom Schmp. 207° bildet, in Aether, Ligroïn, Eisessig und Alkohol nur wenig löslich ist und weder Geruch noch Geschmack besitzt. Der Körper ist somit verschieden von den bisher bekannten Polymeren des Anethols. Dass es sich bei dem neuen Körper um ein blosses Polymeres des Anethols handelt, geht aus dem Verhalten von Photoanethol wie von Anethol gegen Metanitrobenzaldehyd hervor (vergl. die beiden vorhergehenden Referate); beide condensiren sich mit demselben nämlich bei 130° unter Mitwirkung eines Moleküls Schwefelsäure ($H_2SO_4 + H_2O$) zu Metanitrophenyldianetholmethan. Das rohe Reactionsproduct wird mit Wasser ausgezogen, in Aether gelöst und diese Lösung in Alkohol gegossen; auf Zusatz von etwas Schwefelsäure erhält man gelbliche Flocken, welche man durch Aufnehmen mit Aether und Fällen mit Ligroïn reinigt. Der Körper ist amorph, schmilzt bei 165—170° und ist unlöslich in Alkalien und in Schwefelsäure, schwer löslich in den ge-

wöhnlichen Lösungsmitteln. Es condensirt sich hier also ein Phenoläther mit besetzter Parastellung mit einem Aldehyd. Die Stelle, an welcher das Methankohlenstoffatom in das Anethol eingreift, ist noch nicht ermittelt worden. Foerster.

Erste Mittheilung über die Bestandtheile der Rinde von Gonolobus Condurango, von G. Carrara (*Gazz. chim.* XXI, 204—212). Die Rinde von Gonolobus Condurango, einer in Mittel- und Südamerika heimischen Asklepiadee, ist officinell. Durch Auskochen mit Alkohol geht ein Theil (B) in Lösung, während ein anderer (A) ungelöst bleibt. Die Portion A lässt sich durch Aether in einen unlöslichen und einen löslichen Bestandtheil zerlegen. Der erstere hat die Zusammensetzung $C_{40}H_{74}O_6$, ist unlöslich in Aether und Ligroïn, wenig löslich in kaltem, reichlicher in heissem Alkohol. Kaliumquecksilberjodid und Jodjodkalium fällen den Körper nicht aus Wasser, worin er sich schwer löst. Die Verbindung schmilzt bei 112° und ist offenbar ein Glucosid: nach längerem Kochen mit 2 procentiger Schwefelsäure reducirt sie Fehling'sche Lösung, auch mit Phenylhydrazin wurde aus dem abgespaltenen Zucker ein Niederschlag erhalten. Mit Benzoylchlorid giebt das Glucosid ein Benzoylderivat $C_{40}N_{73}O_6 . C_7H_5O$, welches ein rothbraunes, in Wasser, Alkohol und Ligroïn unlösliches, in Chloroform leicht lösliches Pulver darstellt, bei 250° sich schwarz färbt und über 270° unter Zersetzung schmilzt. Der in Aether lösliche Theil von A wurde mit alkoholischem Kali verseift; nach dem Verdunsten des Alkohols und Aufnahme des Rückstandes mit Wasser hinterbleibt ein Körper ungelöst, welcher die Reactionen des Cholesterins zeigt, von diesem sich aber dadurch unterscheidet, dass er amorph ist, bei 52° schmilzt, und der Analyse nach die Formel $C_{30}H_{50}O_2$ besitzt. Verfasser schlägt für ihn den Namen Conduransterin vor. Dasselbe ist als Alkohol einerseits an Zimmtsäure gebunden, andererseits an eine noch näher zu studirende Säure, schliesslich scheint es auch in freiem Zustande ursprünglich vorhanden zu sein. Die Portion B ist bisher noch nicht genauer untersucht worden. Foerster.

Ueber eine Synthese von aromatischen Mercaptanen [Vorläufige Mittheilung], von G. Lustig (*Gazz. chim.* XXI, 213 bis 216). Anstatt nach dem Vorschlage von Leuckart (*diese Berichte* XXIII, Ref. 327) Thiophenole durch Einwirkung von xanthogensaurem Kali auf Diazoverbindungen darzustellen, lässt sich dasselbe Ziel in einfacherer und glatterer Weise erreichen, wenn man den rothen Körper, den man durch mehrtägiges schwaches Erwärmen von Kali mit Schwefelkohlenstoff erhält, in Wasser löst und in die auf 70—75° erwärmte Lösung dieser Verbindung die Lösung der Diazoverbindung

einfliessen lässt. Auf 20 g Anilin, 42 g Salzsäure (39.5 pCt.) und 14.8 g Natriumnitrit verwendet man 14 g Kali, das man nach dem Erwärmen mit Schwefelkohlenstoff in 100 ccm Wasser löst. Bei obiger Reaction entsteht zunächst eine gelbe Substanz, welche sich unter Stickstoffentwickelung in ein Oel verwandelt. Dasselbe ist wenig beständig und löst sich nicht in Alkalien und verdünnten Säuren; bei der Destillation zerfällt es in Thiophenol und Diphenyldisulfid. Kocht man es mehrere Stunden mit Kalilauge, so erhält man in reichlicher Ausbeute (65—70 pCt. des Oeles) Thiophenol; geringer ist die Ausbeute, wenn man das Oel bei gewöhnlicher Temperatur mit verdünnten Säuren zersetzt. Behandelt man *p*-Monoacetylphenylendiamin nach dem Diazotiren mit der erwähnten rothen Kaliverbindung, so erhält man eine dem oben beschriebenen Oele analoge Substanz, welche krystallisirt und zwischen 115 und 120° schmilzt. Verseift man diese mit 1 Mol. Kali, so entsteht *p*-Dithioacetylphenylamin ($C_6H_4(NHC_2H_3O)S)_2$, welches mit Zinkstaub und Essigsäure zu Acetylamido-*p*-thiophenol reducirt wird (vergl. Leuckart loc. cit). Beim Verseifen mit 2 Mol. Kali erhält man *p*-Dithiophenylamin. Foerster.

Eine Cyanogenreaction der Proteïde, von J. Gnezda (*Proc. of the Royal Soc.* XLVII, 202—210). Die sogenannte Biuretreaction der Proteïde, mit welcher sich der Verfasser eingehend beschäftigt hat, wird von ihm auf das Vorhandensein einer Cyangruppe darin zurückgeführt. Es wird nämlich beobachtet, dass die Reactionen einerseits mit ammoniakalischer Kupferlösung und Alkali, andererseits mit ammoniakalischer Nickellösung übereinstimmend sind bei Albumin und Cyanursäure und bei Pepton und Blausäure. Es wird darum für möglich gehalten, dass die Cyangruppe im Albumin und im Pepton ähnlich gebunden ist, wie in der Cyanursäure und in der Blausäure. F. Mylius.

Ueber eine krystallisirte Verbindung von absolutem Alkohol mit Natriumbisulfid, von L. Demont (*Bull. soc. chim.* [3] 5, 743—745). Durch Behandlung eines feingepulverten Gemenges von Natriummonosulfid und Natriumpolysulfiden mit absolutem Alkohol auf dem Wasserbade erhält man eine gelbe Lösung, aus welcher durch wasserfreien Aether ein pulveriger Niederschlag gefällt wird, der auf dem Boden in Flocken sich ansammelt. War der Aether nicht völlig wasserfrei, so entstehen neben dem Pulver weisse, glänzende, nadelförmige Krystalle. Dieselben werden rasch abgepresst, in einem Exsiccator über Schwefelsäure oder im Luftbade bei 100° getrocknet. Sie verlieren dabei etwa 46 pCt. des Gewichtes und es hinterbleibt eine ziemlich beständige Verbindung von der Zusammensetzung: $9\,Na_2S_2 + 2\,C_2H_6O$. Der ursprüngliche Niederschlag scheint der Formel $Na_2S_2 . 2\,C_2H_6O$ zu entsprechen. Schertel.

Ueber die Constitution des Xylits und der Xylose, von G. Bertrand (*Bull. soc. chim.* [3] 5, 740—742). Die Fünfwerthigkeit des Xylites (*diese Berichte* XXIV, Ref. 530) erfährt durch die Zusammensetzung seines Salpetersäureäthers eine neue Bestätigung. Derselbe wird erhalten durch Einwirkung von Salpeterschwefelsäure auf die zum Syrup concentrirte Xylitlösung und besitzt die Formel $C_5H_7(NO_3)_5$. Er bildet eine farblose, dicke, in Wasser unlösliche Flüssigkeit, welche durch Schlag heftig detonirt. — Wird eine concentrirte Lösung von Xylit in einer geräumigen Retorte mit Jod und rothem Phosphor zusammengebracht, sodann Kohlensäure durch den Apparat geleitet und gelinde erwärmt, so entwickelt sich eine lebhafte Reaction und Jodamyl vom Sdp. 146°, Aethylpropyljodid, $CH_3 . CHJ . CH_2 . CH_2 . CH_3$, destillirt über. Durch Behandlung desselben mit Bleioxydhydrat erhält man Methylpropylcarbinol, $CH_3 . CH . OH . CH_2 . CH_2 . CH_3$ (Sdp. 119°). Sonach erscheint Xylit als Derivat des Aethylpropan und Xylose als Aldehyd des Xylites: $CH_2 . OH . CH . OH . CH . OH . CH . OH . COH$.

Schertel.

Einwirkung des Benzylchlorids auf Orthotoluidin, von Ch. Rabaut (*Bull. soc. chim.* [3] 5, 742—743). Erhitzt man 1 Molekül Benzylchlorid mit 2 Molekülen Orthotoluidin vierzig Stunden lang in offenen Gefässen auf 165—175°, so erhält man eine feste, mit Krystallen erfüllte Masse, aus welcher verdünnte Natriumcarbonatlösung ein braunes Oel ausscheidet. Durch Destillation im Vacuum erhält man aus demselben ein lichtgelbes Oel, das unter 25 mm Druck bei 200—210° siedet und zu büschelförmig verwachsenen Krystallen erstarrt, welche bei 56—57° schmelzen. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel: $C_6H_4 . CH_3 . NH . CH_2 . C_6H_5$. Das Benzylorthotoluidin ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Benzin. Oxydirende Substanzen führen es in einen grünen Farbstoff über. Mit Säuren bildet es krystallisirbare Salze, welche durch Wasser leicht zerlegt werden. Das Platindoppelsalz bildet dicke, gelbe, schwer lösliche Krystalle. Wird Benzylorthotoluidin mit Jodäthyl erwärmt, so entsteht Benzyläthylorthotoluidin: $C_6H_4 . CH_3 . NC_2H_5 . CH_2 . C_6H_5$, welches keine basischen Eigenschaften mehr besitzt. Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Schertel.

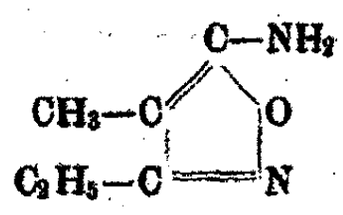
Einwirkung von Hydroxylamin auf die Nitrile der Ketonsäuren, von Hanriot (*Bull. soc. chim.* [3], 5, 773—781). Das Propionylnitril, $CN—CH(CH_3)—CO—C_2H_5$ (siehe Hanriot und Bouveault, *diese Berichte* XXII, Ref. 323, 560; E. v. Meyer, *diese Berichte* XXI, Ref. 833; XXII, Ref. 325), löst sich leicht in Kalilauge; aus concentrirter Kalilauge scheiden sich grosse glänzende Krystallblätter der Verbindung C_6H_8KNO aus. — Versetzt man eine Lösung von 100 g Propionylnitril in 200 ccm concentrirter Kalilauge, mit 100 g

Hydroxylaminchlorhydrat, gelöst in der geringsten Menge Wasser, und erwärmt auf dem Wasserbade, so scheidet sich ein Oel aus, welches gereinigt in langen stark lichtbrechenden Nadeln krystallisirt, die bei 44° schmelzen. Dieselben sind löslich in Wasser, unlöslich in Kalilauge, ihre Analyse führt zu der Formel des Methyläthylamidoisoxazol $C_6H_{10}N_2O$. Die Verbindung siedet unter 20 mm Druck bei 180°; bei höherer Temperatur wandelt sie sich in eine isomere, bei 280° schmelzende Verbindung um. Mit Salzsäure vereinigt sie sich zu einem Chlorhydrat $C_6H_{10}N_2O.HCl$, welches in langen Nadeln krystallisirt und in Wasser und Alkohol löslich ist; die wässrige Lösung oxydirt und schwärzt sich an der Luft. Amidoisoxazol wird aus ätherischer Lösung durch Chloracetyl gefällt, gleichzeitig beobachtet man starke Erwärmung. Der Niederschlag krystallisirt aus Alkohol in farblosen Blättern, welche bei 161° schmelzen; sie entsprechen der Formel $C_6H_9N_2O(C_2H_3O)$. —

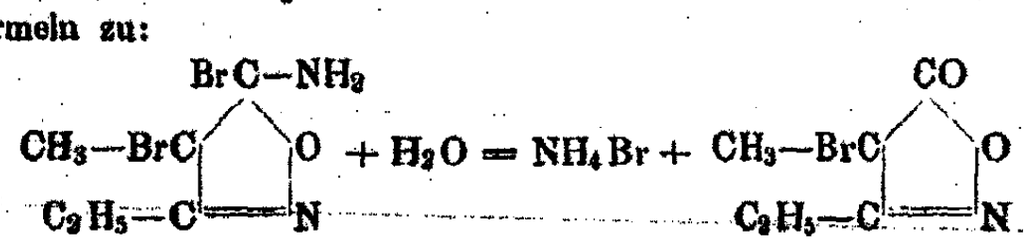
Oxydation des Amidoisoxazols. Die saure Lösung des Amidoisoxazol wird durch Kaliumpermanganat oder vortheilhafter durch Natriumnitrit oxydirt. Es scheiden sich gelbe Krystalle der Verbindung $(C_6H_8N_2O)_2O$ aus. Dieselben schmelzen bei 65—66°, detoniren heftig bei einer wenig höheren Temperatur und sind wenig löslich in Wasser. Sie lösen sich nicht in Säuren, aber mit rother Farbe in Alkalien, aus welchen sie unverändert gefällt werden. Löst man die Verbindung in alkoholischem Ammoniak und leitet man einen Strom Schwefelwasserstoff hindurch, so entfärbt sich die anfänglich rothe Lösung und nach dem Verdunsten des Alkohols erhält man die Hydrazoverbindung $C_{12}H_{18}N_4O_2$, welche aus kochendem Wasser in verfilzten Nadeln krystallisirt, die bei 150° schmelzen. Durch Oxydationsmittel wird sie wieder in den vorher beschriebenen Oxazokörper zurückverwandelt. Das Amidoisoxazol vereinigt sich in ätherischer Lösung mit Brom zu einer zähen Masse; dieselbe enthält vermuthlich die Verbindung $C_6H_{10}N_2OBr_2$, welche sich mit einem Molekül Wasser zu Bromammonium und Bromoxazolon, $C_6H_8BrNO_2$, umsetzt. Dasselbe bildet grosse in Wasser unlösliche Krystalle, welche bei 41° schmelzen. —

Constitution der beschriebenen Körper. Bei der Reaction des Hydroxylamins auf Propionylpropionitril ist die Bildung des Oxims $CN—CH(CH_3)—C(NOH)—C_2H_5$ zu erwarten. Dasselbe scheint nur vorübergehend zu entstehen, wenn kein überschüssiges Kali angewendet wird. Die bei 44° schmelzende Verbindung besitzt nicht die ausgesprochen sauren Eigenschaften der Oxime. Zur Erklärung der Reaction müssen folgende Vorgänge angenommen werden: Das anfänglich gebildete Oxim nimmt ein Molekül Wasser auf zur Bildung eines Oximamides: $CN—CH(CH_3)—C(NOH)—C_2H_5 + H_2O = CONH_2—CH(CH_3)—C(NOH)—C_2H_5$, und von diesem spaltet sich

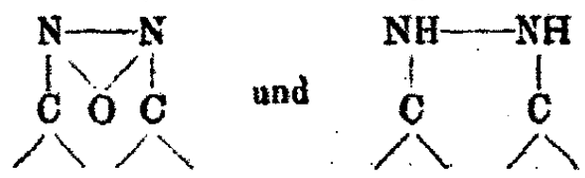
wieder ein Molekül Wasser ab und es entsteht das Amidomethyläthylisoxazol



Dasselbe ist, weil ohne vertretbaren Wasserstoff, unlöslich in Alkalien. Dem Bromadditionsproducte und dem Bromoxazolon kommen die Formeln zu:



Die Oxyazo- und Hydrazoverbindungen enthalten die Gruppen:

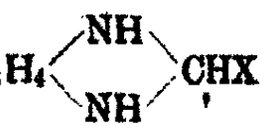


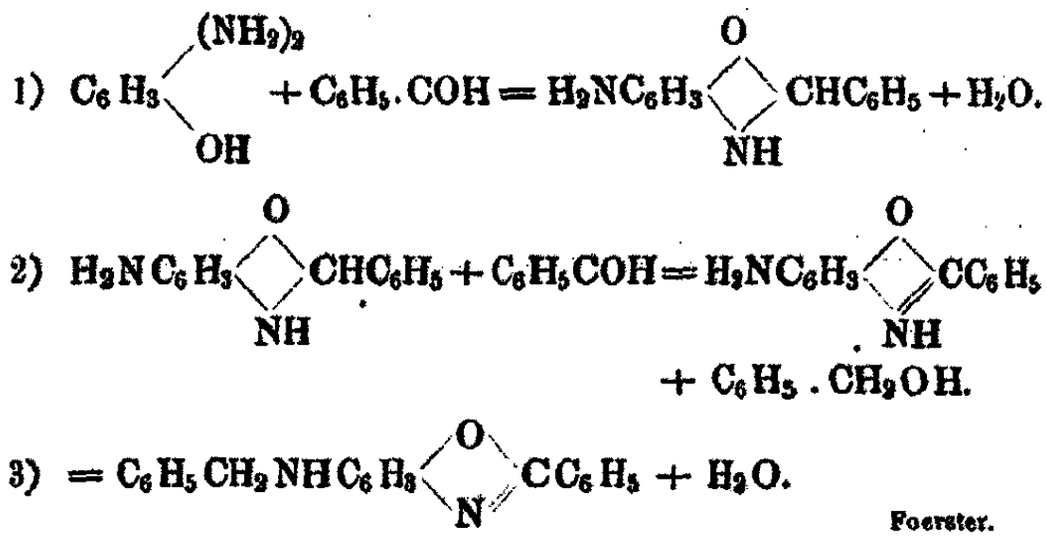
Der Mechanismus der Reaction erfordert den Austritt des Wasserstoffatoms der Gruppe $CH(CH_3)$ des Oxims. Ist dieser Wasserstoff durch ein Alkylradical vertreten, so kann die Umsetzung nicht stattfinden. Die Lösung des Methylpropionylpropionitrils in Kali wird durch Hydroxylaminchlorhydrat in der Wärme nicht gefällt. Erschöpft man die durch Schwefelsäure genau neutralisirte Lösung mit Aether, so erhält man eine aus Aether und Petroleum in schönen Tafeln krystallisirende Verbindung, welche bei 61—62° schmilzt, mit Kaliumhydroxyd ein krystallisirtes Salz liefert, mit Brom sich nicht verbindet und in saurer Lösung durch Natriumnitrit nicht oxydirt wird. Dieser Körper kann als das wahre Oxim des Methylpropionylpropionitrils, $CN—C(CH_3)_2—C(NOH)—C_2H_5$, bezeichnet werden.

Schertel.

Ueber das Verhalten der Aldehyde gegen Orthoamidophenole von G. Mazzara und A. Leonardi (*Gazz. chim.* XXI, 251—255). In ähnlicher Weise wie Orthodiamine mit Aldehyden sich zu den Aldehydinen condensiren, vereinigen sich auch Orthoamidophenole mit Aldehyden zu charakteristischen Basen. Bisher untersucht wurde die Einwirkung von Benzaldehyd auf Diamidothymol. Werden 10 g vom Chlorhydrate des letzteren im Oelbade mit 8 g Benzaldehyd 10 Stunden, anfangs auf etwa 100° und später auf 120—130°, erwärmt, so bildet sich unter Entweichen von Salzsäure Benzylamidobenzenylamidothymol. Das Reactionsproduct wird nacheinander mit verdünnter Salzsäure und mit Ammoniak behandelt und dann aus heissem Spiritus umkrystallisirt. Die Base bildet lange, seideglänzende Nadeln vom Schmp. 152°, welche in warmem

Ligroïn und in Benzol leicht löslich sind. Die Lösungen zeigen schwache Fluorescenz. Das Chlorhydrat ist auch im siedenden Wasser sehr wenig löslich und krystallisirt aus heissem Spiritus in glänzenden, weissen Blättchen. Der Base kommt die Constitution:

zu. Dies ergiebt sich aus dem Umstande, dass man dieselbe Verbindung erhält, wenn man Benzenylamidothymol (vergl. *diese Berichte* XXIII, Ref. 332) längere Zeit mit Benzylchlorid auf 120—130° erhitzt. Da somit die Reaction zwischen Orthoamidophenolen und Aldehyden ganz ähnlich wie bei den Orthodiaminen verläuft, im ersteren Falle aber Analoga zu den, für den letzteren Fall früher von Honsberg angenommenen Zwischenproducten vom Typus $C_6H_4(NH = CHC_6H_5)_2$ nicht wohl möglich sind, so erblicken die Verfasser in den Resultaten ihrer Versuche eine Bestätigung für die ebenfalls von Honsberg (*diese Berichte* XX, 1587) zur Erklärung der Entstehung von Aethenyldiamidotoluol aus Acetaldehyd und *o*-Toluylendiamin ausgesprochene Vermuthung, dass die ersten Producte der Reaction zwischen Aldehyden u. Orthodiaminen Substanzen von der Formel  sein könnten. Bei den Orthodiamidophenolen würde dann die Reaction in folgenden drei Phasen verlaufen:



Foerster.

Ueber die Ladenburg'sche Methode, die Orthodiamine von ihren Isomeren zu unterscheiden, von G. Mazzara und A. Leonardi (*Gazz. chim.* XXI, 256). Ebenso, wie es nach dem vorhergehenden Referat salzsaures Diamidothymol thut, reagiren auch die Chlorhydrate von Diamidocarvacrol und von *o*-Amidophenol mit Benzaldehyd; bei 100° tritt Condensation ein unter Entwickelung von Salzsäuredämpfen. Die Ladenburg'sche Reaction auf o-Diamide ist also nicht ausschliesslich für diese charakteristisch. Foerster.

Ueber α- und β-Naphtylazoacetessigsäure und ihre Derivate, von G. Oddo (*Gazz. chim.* XXI, 264—270). V. Meyer und J. Züblin (*diese Berichte* X, 2075; XI, 1417) konnten Azobenzol- und Azotoluolacetessigsäure in freiem Zustande erhalten; dieselben erlitten aber weder Keton- noch Säurespaltung. Anders verhält sich der α-Naphtylazoacetessigäther. Man erhält denselben durch Einwirkung von salzsaurem α-Diazonaphtalin — die Diazotirung erfolgt in derselben Weise wie bei der Darstellung des entsprechenden Bromhydrates (*diese Berichte* XXIV, Ref. 369) — auf Natracetessigester, welche ohne Weiteres mit einander reagiren. Der Körper, durch Umkrystallisiren aus Spiritus unter Zusatz von Thierkohle gereinigt, bildet leichte, canariengelbe, seideglänzende, rechtwinkelige Täfelchen vom Schmp. 93—94°, welche in Alkohol, Aether, Benzol sehr leicht, in Ligroïn weniger leicht und in Wasser nicht löslich sind. Durch 10procentiges Kali erleidet der Körper bei 100° Ketonspaltung. Der beim Abkühlen ausfallende Niederschlag wird aus Spiritus unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt. Das so gereinigte α-Naphtylazoaceton bildet gelbe, rechtwinkelige, mikroskopische Prismen vom Schmp. 158—160°, welche sich in Alkohol sehr leicht lösen, weniger leicht in Aether, Benzol, Ligroïn. Aus der bei der Bereitung des Körpers erhaltenen Mutterlauge erhält man auf Säurezusatz einen flockigen Niederschlag vom Schmp. 135—140°, welcher wahrscheinlich die α-Naphtylazoessigsäure darstellt, also das Product der Säurespaltung; der Körper wurde nicht weiter untersucht. Abweichend von der α-Naphtylverbindung giebt der β-Naphtylazoacetessigester, welcher nicht in reinem Zustande gewonnen wurde, beim Erwärmen mit Kali einen gelben, flockigen Niederschlag (Schmp. 206—208°), welcher nach der Krystallisation aus Alkohol sich als das Kaliumsalz der β-Naphtylazoacetessigsäure erwies; es enthält 3 Mol. Wasser. Die freie Säure, aus Spiritus krystallisirt, bildet mikroskopische, gelbe Täfelchen, welche sich bei 198—200° zersetzen und in Alkohol, Aether und Benzol löslich sind. Die Ausbeute ist eine sehr geringe. Die β-Naphtylverbindung verhält sich also analog den Benzol- und Toluolverbindungen.

Foerster.

Beitrag zur Kenntniss der Terebinsäure, von G. Corselli (*Gazz. chim.* XXI, 271—276). Schliesst man Terebinsäure mit alkoholischem Ammoniak 6 Stunden bei 160—170° ein und destillirt aus dem Reactionsproduct den Alkohol ab, so hinterbleibt eine krystallinische Masse, welche aus Wasser in Blättchen vom Schmp. 204° krystallisirt. Der Körper hat die Zusammensetzung $C_6H_{11}O_2N$, löst sich leicht in Alkohol, wenig in Aether und hat die Eigenschaften einer Säure; das Silbersalz fällt in weissen Kryställchen, Baryum- und Calciumsalz können aus Wasser krystallisirt werden. Concentrirte

Säuren vermögen den Körper nicht zu zersetzen. Lässt man salpetrige Säure auf die wässerige Lösung der Substanz einwirken, so erhält man nach dem Abdampfen ein aus Alkohol in kleinen, farblosen Krystallen vom Schmp. 170° krystallisirendes Nitrosoderivat, $C_6H_{10}N_2O_3$. Erhitzt man Terebinsäure mit Anilin im Oelbade auf 155° etwa eine halbe Stunde lang, so entweicht Kohlensäure, und es hinterbleibt eine Substanz, welche aus siedendem Wasser in langen Nadeln vom Schmp. 153—154° krystallisirt und in Wasser, Alkohol, Aether und Benzol löslich ist. Die Formel der Verbindung ist $C_{12}H_{15}NO$; 30 procentige Kalilauge zersetzt die Substanz bei 100° in Anilin und und Brenzterebinsäure. Beim Erwärmen mit Acetylchlorid giebt der Körper ein Monoacetylderivat, $C_{12}H_{14}ON.C_2H_3O$, welches aus Wasser in Blättchen vom Schmp. 175° krystallisirt. Die Verbindung ist offenbar das Anilid der Brenztraubensäure; der durch Einwirkung von Ammoniak auf Terebinsäure entstehende Körper kann aber wegen seiner sauren Eigenschaften und seiner Unverseifbarkeit kein Analogon von jenem und wohl nur ein Derivat der Terebinsäure sein, in welcher der Ammoniakrest etwa entsprechend der Formel

$$(CH_3)_2C-CH_2-CH-CO_2H$$
$$\qquad\qquad\quad \underbrace{\qquad\qquad}_{NH}$$

eingreifen konnte. Foerster.

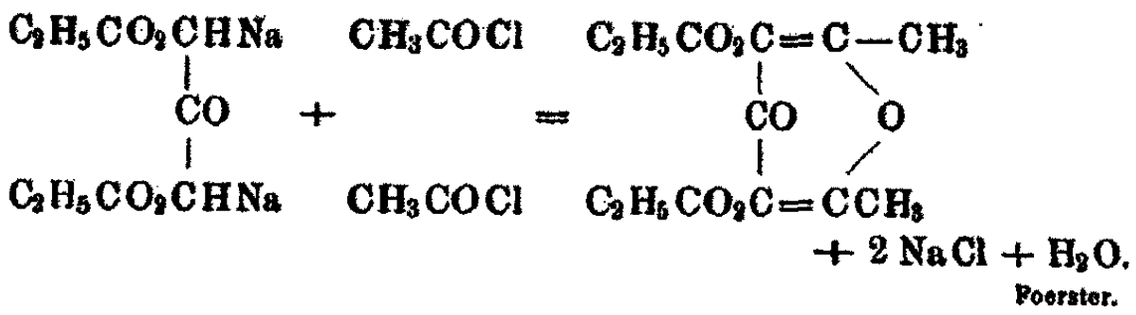
Ueber das Oel von Myrtus communis, von P. Bartolotti (*Gazz. chim.* XXI, 276—283). Das bei der Destillation der Blätter und grünen Zweige von Myrtus communis erhaltene Oel (von einem Centner jener etwa 280 g) ist, nachdem das Wasser und kleine Mengen von Essigsäure beseitigt sind, neutral, farblos und hat die Dichte $d_{27°} = 0.881$ und das Drehungsvermögen $[\alpha]_D = +55.4°$ im 200 mm-Rohr. Es löst sich leicht in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, scheidet bei — 10° nichts Festes ab und destillirt zwischen 152—180° über. Durch fractionirte Destillation lassen sich aus dem Oel ein Terpen und ein Isomeres des Camphers abscheiden. Aus den ersten Fractionen lässt sich ein Terpen $C_{10}H_{16}$ vom Sdp. 154—155° gewinnen, welches den eigenthümlichen Myrthengeruch und das Drehungsvermögen $[\alpha]_D = +59.3°$ im 200 mm-Rohr und die Dichte $d_{27°} = 0.857$ besitzt. Gladstone hatte früher ein Terpen vom Sdp. 163° durch Fractionirung von Myrthenöl erhalten. Verfasser konnte dies ohne Weiteres nicht gewinnen; destillirt er aber die bei 163° siedenden, offenbar sauerstoffhaltigen Antheile des ursprünglichen Oeles über Natrium, so geht ein Terpen von $d_{27°} = 0.860$ und $[\alpha]_D = +53.6°$ (im 200 mm-Rohr) über, welches bei 160° siedet und ähnlich wie Terpentin riecht. Es ist scheinbar dem erstgenannten Terpen isomer, aber nicht polymer. In den höher siedenden Fractionen des Myrthen-

öles ist eine sauerstoffhaltige Verbindung $C_{10}H_{16}O$ enthalten, ein Oel, vom Sdp. 175—176°, $d_{27°} = 0.896$, $[\alpha]_D = +24.8°$ bei 200 mm-Rohrlänge. Das Oel ist farblos, riecht kräftig nach Minze und wird auch bei —10° nicht fest. Foerster.

Untersuchungen zur Synthese des Pyrons. I. Einwirkung von Kohlenstoffoxychlorid auf den Kupferoxalessigäther, von A. Peratoner und B. Strazzeri (*Gazz. chim.* XXI, 283—292). Kupferoxalessigäther würde, wenn er mit Kohlenstoffoxychlorid analog dem nach dieser Hinsicht von Conrad und Guthzeit (*diese Berichte* XIX, 22) studirten Kupferacetessigäther reagirte, Pyrontetracarbonsäureester geben; in Wahrheit wirken jene beiden Körper in ganz anderer Art auf einander. Die Kupferverbindung des Oxalessigäthers wird erhalten, indem man in eine verdünnte Lösung von Kupferacetat allmählich eine alkoholische Lösung von Oxalessigäther einträgt. Man erhält einen lebhaft grün gefärbten Niederschlag, welcher durch fractionirte Krystallisation aus Benzol von gleichzeitig entstehendem Kupferacetessigäther getrennt wird, da letzterer in Benzol leichter löslich ist. Von Toluol wird der Körper reichlicher als von Benzol aufgenommen. Kohlenstoffoxychlorid wirkt auf den Kupferoxalessigäther erst nach längerer Digestionsdauer ein, indem eine kleine Menge eines chlorirten Oxalessigäthers entsteht. Kocht man das Reactionsproduct eine Stunde mit verdünnter Schwefelsäure und fügt zu der erhaltenen sauren Lösung salzsaures Phenylhydrazin, so erhält man zuerst das Hydrazon der Brenztraubensäure, und aus den Mutterlaugen krystallisirt das Hydrazon der Monochlorbrenztraubensäure. Der Körper bildet kurze, flache, gelbe Nadeln, löst sich ausser in Wasser leicht in den gewöhnlichen Lösungsmitteln und schmilzt bei 199—200°. Erhitzt man den Körper über seinen Schmelzpunkt, so entwickelt sich bei 220° Kohlensäure, und die Masse wird wieder fest. Der so entstehende Körper ist in Wasser leicht löslich und stellt das salzsaure Salz einer bei 110—111° schmelzenden Base dar, deren geringe Menge ein genaueres Studium bisher nicht gestattete. Foerster.

Untersuchungen zur Synthese des Pyrons. II. Neue Bildungsweise des Dimethylpyrondicarbonsäureäthers, von A. Peratoner und B. Strazzeri (*Gazz. chim.* XXI, 292—300). Den von Conrad und Guthzeit durch Einwirkung von Kohlenstoffoxychlorid auf Kupferacetessigäther erhaltenen Dimethylpyrondicarbonsäureäther stellen die Verfasser durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Dinatriumacetondicarbonsäureäther dar. Zur Gewinnung des Acetondicarbonsäureäthers (vergl. v. Pechmann, *diese Berichte* XXIV, Ref. 120) verfahren die Verfasser so, dass sie die 4 Stunden auf 140—145° erwärmte Citronensäure (100 g) mit 200 g gewöhnlicher

Schwefelsäure im Wasserbade erhitzen, bis oben in einer vorgelegten, mit Barytwasser beschickten Waschflasche eine Trübung durch Kohlensäure erscheint, dann rasch mit Schnee und Kochsalz abkühlen, dann wieder erwärmen, bis Kohlensäure entweicht, abkühlen und dies mehrfach wiederholen. Sonst wird die Vorschrift v. Pechmann's befolgt. In ätherischer ev. benzolischer Lösung vereinigt sich Acetondicarbonsäureäther mit 2 Atomen Natrium, wenn man nach beendigter Wasserstoffentwickelung noch 2 Stunden auf dem Wasserbade kocht. Beseitigt man alsdann das nicht angegriffene Natrium und lässt aus einem Tropftrichter die entsprechende Menge Acetylchlorid zu dem Reactionsproduct hinzufliessen, erwärmt, wäscht die entstandene Substanz mit Wasser, trocknet die ätherische Lösung und lässt den Aether verdunsten, so erhält man den Dimethylpyrondicarbonsäureäther, den man aus Aether umkrystallisirt. Ausbeute: 20 g Acetondicarbonsäureäther geben 5.5 g des reinen Körpers. Die Reaction ist offenbar die folgende:



Foerster.

Untersuchungen zur Synthese des Pyrons. III. Synthese des Pyrons und der Chelidonsäure, von A. Peratoner und B. Strazzeri (*Gazz. chim.* XXI, 300—312). Analog dem Acetylchlorid (vergl. das vorhergehende Referat) wirkt Aethyloxalylchlorid auf Dinatriumacetondicarbonsäureester unter Bildung von Pyrontetracarbonsäureester. Bei der Darstellung des Aethyloxalylchlorids hat es sich bewährt, das Gemenge von Oxaläther und Phosphorpentachlorid nur gelinde zu erhitzen, so dass es nicht in's Sieden gerieth; im Uebrigen wurde ganz nach den Angaben von Anschütz (*diese Berichte* XIX, 2159) verfahren. In die benzolische Lösung des Dinatriumacetondicarbonsäureesters lässt man rasch die berechnete Menge Aethyloxalylchlorid einfliessen, erhitzt, reinigt das Reactionsproduct mit Wasser, trocknet die Lösung des Oeles mit Chlorcalcium und krystallisirt die nach dem Verdunsten des Benzols sich ausscheidenden Nädelchen aus Aether um. Der Körper ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln löslich; auch siedendes Wasser nimmt ihn in kleiner Menge auf. Der Schmelzpunkt ist 94°. In verdünntem, wässrigem Ammoniak löst sich der Körper zu dem entsprechenden Pyridontetracarbonsäureäther, den man durch Eindampfen der Lösung und Krystallisation aus Alkohol in dünnen, farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 229° erhält. Will man den Pyrontetracarbonsäureäther

mit verdünnter Schwefelsäure in der Wärme verseifen, so tritt leicht eine vollkommene Zersetzung der Verbindung unter Entwickelung von Kohlensäure und Kohlenoxyd ein. Kühlt man aber, sobald der Aether sich in warmer verdünnter Schwefelsäure vollkommen gelöst hat, rasch ab, so sind 2 Carboxyle abgespalten, und es ist Chelidonsäure entstanden (0.4 g aus 5 g Aether). Dieselbe wurde durch ihre Eigenschaften sowie die ihrer Salze, ferner durch Ueberführung in Ammonchelidonsäure und deren Dibromid mit der im Schöllkraut vorkommenden Chelidonsäure identificirt, welche nach den Untersuchungen von Lieben und Hattinger (*diese Ber.* XVIII, Ref. 929 u. 381) die 2,-6-Pyrondicarbonsäure ist. Lässt man die Einwirkung der Schwefelsäure auf Pyrontetracarbonsäureäther so weit gehen, dass eben eine Gasentwickelung beginnt, und kühlt dann ab, so gelingt es, der Hauptsache nach sämmtliche Carboxylgruppen abzuspalten, und man gelangt neben kleinen Mengen Chelidonsäure zum Pyron. Dasselbe wird aus dem Filtrat durch Eindampfen, Entwässern des Rückstandes mit Chlorcalcium und Ausschütteln mit Aether mit allen von früheren Forschern beobachteten Eigenschaften erhalten und konnte zudem durch Ueberführung in das Dibromid des entsprechenden Pyridons identificirt werden. Die vorbeschriebene Synthese der Chelidonsäure geht also ebenso wie die gleichzeitig von Claisen (*diese Berichte* XXIV, 111) veröffentlichte von unzweifelhaften Ketonverbindungen aus und bestätigt also gleich dieser die von Lieben und Haitinger der Chelidonsäure gegebene Formel und ihre Beziehungen zum Pyron.

Foerster.

Physiologische Chemie.

Ueber ein pflanzliches Hämatin, das Aspergillin, von Georges Linossier (*Compt. rend.* 112, 807—808). Verfasser bestreitet die von Phipson (*diese Berichte* XXIV, Ref. 372) behauptete Identität des Aspergillins mit dem Palmellin.

Gabriel.

Untersuchungen über die Huminsubstanzen, von Berthelot und G. André (*Compt. rend.* 112, 916—922). Die im Pflanzenboden neben den mineralischen Bestandtheilen enthaltenen organischen, braunen sog. Huminsubstanzen sind von wesentlichem Einflusse auf die Fruchtbarkeit des Bodens und das Pflanzenwachsthum; diese Körper oder vielmehr ihre Umwandlungsproducte spielen nämlich

eine wichtige Rolle bei der Ernährung der Pflanzen und bei dem Kreislauf der stickstoffhaltigen Stoffe, und auf ihrer Mitwirkung beruht zum Theil die Fähigkeit (Absorptionsvermögen) des Bodens, gewisse Mineralsalze zurückzuhalten und aufzuspeichern, trotz der lösenden Wirkung, welche das den Boden durchsickernde Wasser ausübt. Verfasser haben daher die Untersuchung der Huminsubstanzen aufgenommen und zwar zunächst dem stickstofffreien Ulmin (Ulminsäure), welches aus Kohlenhydraten entsteht, ihre Aufmerksamkeit zugewandt und dabei Folgendes gefunden: Das beim Kochen von Zucker (1500 g) mit Salzsäure erhältliche braune, unlösliche Product (350 g) ist ein Anhydrid oder ein Gemisch mehrerer Anhydride: es zeigte in einem Falle die Formel $C_{18}H_{14}O_6$ (Huminsäureanhydrid), in einem anderem $C_{18}H_{16}O_7$ (Huminsäure). Lässt man das Product mit verdünnter Kalilauge stehen, so schwillt es auf wie ein Colloïd und liefert kleine Mengen löslicher, basischer Salze und als Hauptproduct unlösliche Salze. Ihre Unlöslichkeit ist so gross, dass sie wässrigen Lösungen Kali und Natron entziehen. Nach dem Auswaschen mit Wasser hat das unlösliche Salz die Formel $C_{18}H_{15}KO_7$ (d. i. anscheinend das sogenannte Ulmin Malaguti's, der aber den Kaliumgehalt übersehen hat); mit concentrirter Lauge bereitet enthält das unlösliche Salz nahezu 3 Atome Alkalimetall, von denen es 2 Atome beim Auswaschen verliert, indem es in $C_{18}H_{15}KO_7$ übergeht. Letzterem wird durch verdünnte, überschüssige Salzsäure das Alkali völlig entzogen; wenn man dagegen das braune ursprüngliche Anhydrid mit Chlorkaliumlösung zusammenbringt, so wird das Salz spurenweise unter Abspaltung von Salzsäure zerlegt. — Natron, Baryt und Kalk verhalten sich nahezu ebenso gegen die Huminsubstanzen wie das Kali. — Durch Einwirkung von Ammoniak werden Ammoniaksalze amidirter Säuren ($C_{36}H_{33}NO_{13}$) erhalten. Nach seinem Gesammtverhalten ist das Huminsäureanhydrid mithin den Säureanhydriden, Aethern und den Lactonen an die Seite zu stellen. Gabriel.

Ueber die Nitratbildung im Erdboden, von A. Müntz (*Compt. rend.* 112, 1142—1244). Während der durch Mikroorganismen oxydirte Stickstoff im Erdboden sich fast ausschliesslich in Form von Nitraten und nur spurenweise in Form von Nitriten vorfindet, entstehen reichlich und zuweilen ausschliesslich Nitrite, wenn man die nitrificirenden Organismen in einem flüssigen Nährmedium vegetiren lässt. Verfasser zeigt nun, dass auch im Erdboden offenbar zuerst Nitrite entstehen, dass sie aber, wie directe Versuche ergaben, unter dem gleichzeitigen Einflusse von Sauerstoff und Kohlensäure, welche beide in der Atmosphäre des Bodens vorhanden sind, zu Nitraten oxydirt werden. — Somit setzt die Anwesenheit von Nitraten im Boden nicht nothwendig die Existenz von salpetersäurebildenden

Fermenten voraus, und es ist die Frage berechtigt, ob die allgemeine Wirkung der Organismen, welche speciell die Oxydation des Stickstoffs veranlassen, nicht identisch ist mit der Wirkung der salpetrigsäurebildenden Fermente. Gabriel.

Ueber eine Absonderung von Cystin bewirkende Gährung, von Sheridan Delépine (*Proc. of the Royal Society* XLVII, 198—199). Aus Versuchen wird geschlossen, dass die Absonderung des Cystins durch eine Gährung veranlasst wird, welche schon »im System« beginnt. Die Organismen, welche die Gährung bewirken, können anscheinend durch Filtration des Harns isolirt werden. F. Mylius.

Ueber das Neurokeratin, von W. Kühne und R. H. Chittenden (*Zeitschr. f. Biolog.* 26, 291—323). Zur Gewinnung von Neurokeratin eignet sich am besten menschliches Gehirn. Dasselbe hinterlässt nach Extraction aller in Alkohol, Aether, Wasser und verdünnten Alkalien löslichen Stoffe, nach Einwirkung von Magen- und Pancreassaft einen gelblichen Rückstand, welcher kein Albumin, Glutin oder Nucleïn mehr enthält; dagegen gelingt es nicht, das Präparat frei von Myelinstoffen, namentlich Cerebrin, zu erhalten. Die Reihenfolge der bei der Darstellung des Neurokeratins anzuwendenden Operationen ist gleichgültig. Man kann das Gehirn erst entmarken und dann mit den Verdauungsflüssigkeiten behandeln, oder umgekehrt. Beide Methoden sind in der Abhandlung genau beschrieben. 5 nach beiden Methoden hergestellte Präparate gaben: 56.11—58.45 pCt. Kohlenstoff; 7.26 bis 8.02 pCt. Wasserstoff; 11.46—14.32 pCt. Stickstoff; 1.63—2.24 pCt. Schwefel für aschefreie Substanz berechnet. Zum Vergleich wurde eine Analyse von Keratin, welches nach derselben Methode, wie Neurokeratin, aus weissen Kaninchenhaaren dargestellt wurde, ausgeführt. Es enthielt: 49.5 pCt. Kohlenstoff; 6.52 pCt. Wasserstoff; 16.81 pCt. Stickstoff; 4.02 pCt. Schwefel. Neurokeratin wird von 5 procentiger Kalilauge innerhalb 4 Wochen kaum angegriffen. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure hinterlässt es viel mehr Rückstand, als Keratin; hierbei entstehen nach $1^1/_2$—2 Tagen reichliche Mengen von Tyrosin und Leucin, ersteres vorwiegend. Eine quantitative Bestimmung des Neurokeratins ist mit Hülfe derselben Operationen möglich, wie sie zur Gewinnung und Reindarstellung desselben angewendet werden. Die einzelnen Theile des Gehirns enthalten im feuchten Zustande 0.312—2.902 pCt. Neurokeratin. Krüger.

Ueber die Reduction des Hämoglobins im Herzen, von Sophie Handler (*Zeitschr. f. Biolog.* 26, 233—253). Verfasserin bestätigt durch eine Reihe von Versuchen die Angabe Yeo's[1]) über

[1]) *Journ. of Physiol.* 1885, Vol. VI, No. 3.

die Schnelligkeit der Reduction, welcher mit Luft geschütteltes Blut in verschlossenen Gefässen unterliegt. Die Zeit der Reduction ist wesentlich abhängig von der Herkunft des Blutes; die Reduction geht bei höherer Temperatur schneller vor sich. Frisches Blut wird langsamer reducirt als altes. Dieselbe Reduction findet auch im überlebenden, mit Blut gefüllten Froschherzen statt, welches zum Pulsiren gebracht ist. Auch hier ist die Reduction in derselben Weise abhängig von der Temperatur. Die Schnelligkeit der Reduction wächst mit der Pulsfrequenz, ist dagegen unabhängig von der Arbeitsleistung des Herzens und von der Art des Reizes, welcher das Pulsiren hervorbringt. Krüger.

Ueber Oxydationen im Blute, von F. Hoppe-Seyler (*Zeitschr. f. physiol. Chem.* 14, 372—376). Verfasser weist, zurückgreifend auf seine früheren Untersuchungen, nach, dass er als Ursache der Reduction wässeriger Blutfarbstofflösungen, welche in Glasröhren eingeschlossen sind, stets nur die Fäulniss angesehen habe. Wenn ihm daher Yeo[1]) eine andere Ansicht zuschreibe, so beruhe dies auf einem Missverständniss des letzteren. Die von Yeo beschriebene schnelle Veränderung des krystallisirten Oxyhämoglobins hat Verfasser nicht beobachtet. Bei nicht genügend niederer Temperatur bildet sich in wässerigen Lösungen desselben zwar Methämoglobin, aber eine Reduction zu Hämoglobin findet nur in stark faulenden Flüssigkeiten statt. Krüger.

Ueber Benzoësäureester der Kohlehydrate, des Glycosamins und einiger Glycoside, von L. Kueny (*Zeitschr. f. physiol. Chem.* 14, 330—371). Die Glycosen, Saccharosen und Dextrine geben bei der Behandlung mit Benzoylchlorid und Natronlauge Gemenge von Benzoësäureestern, nicht einheitliche Producte, deren Trennung nur in wenigen Fällen gelingt. Verdünnte Lösungen der Kohlehydrate geben Estergemenge mit grösserer Anzahl von Benzoylgruppen, als conc. Lösungen; eine vollständige Benzoylirung ist jedoch nur bei der Dextrose und Galactose erreicht, bei allen anderen Kohlehydraten entziehen sich ein oder mehrere Hydroxylgruppen dem Einfluss des Benzoylchlorids. Durch rauchende Salpetersäure werden die Benzoësäureester aller Kohlehydrate partiell verseift. Durch Alkalien werden die Benzoyldextrine leicht verseift, sehr beständig gegen Alkalien zeigen sich die Benzoate der Glycosen, etwas weniger beständig die der Saccharosen. — 0.5 pCt. Lösung von Traubenzucker bildet bei der Benzoylirung ein Penta-, Tetra- und Tribenzoat. Das erstere kann durch häufiges Umkrystallisiren des Gemenges aus Alkohol rein erhalten werden; ferner scheidet es sich aus der ätherischen Lösung des Gemenges nach mehreren Tagen in blumenkohlartigen

[1]) Siehe vorhergehendes Referat.

Massen aus. Am leichtesten erhält man es in reinem Zustande mittelst Essigsäureanhydrids, aus welchem es in Nadeln krystallisirt. Eine vollständige Verseifung des Pentabenzoats wird durch Natriumäthylat schon in der Kälte herbeigeführt, ohne dass dabei der Traubenzucker eine Veränderung erleidet. Eine Trennung des Tri- und Tetrabenzoats wird gleichfalls durch Essigsäureanhydrid ermöglicht. Bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf Lävulose entsteht ein dem Tribenzoat in der Zusammensetzung entsprechendes Estergemenge. Die Benzoylverbindungen des Rohrzuckers sind aus Alkohol nicht krystallisirt zu erhalten, aus 10procentiger Lösung des Kohlehydrates fällt ein dem Pentabenzoat entsprechendes Gemenge aus. Bei der Lactose muss, der Analyse des ausgeschiedenen Productes nach, die Bildung eines 7- oder 8fach benzoylirten Kohlehydrats angenommen werden. Bei der Maltose entsteht fast nur ein 6fach benzoylirtes Product. Das Benzoylamylodextrin enthält ein Mono- und Dibenzoat, das Benzoylerythrodextrin höher benzoylirte Producte. Das von Baumann[1]) dargestellte Tetrabenzoylglycosamin vermag nicht Blausäure zu addiren und bildet mit Phenylhydrazin kein Hydrazon. Durch Einwirkung rauchender Salpetersäure geht es in Dibenzoyl-Glykosamin über. Beide Benzoylverbindungen werden abweichend von Glycosamin selbst durch salpetrige Säure nicht verändert; es zeigt sich bei ihnen, wie beim Benzamid und der Hippursäure, dass bei der Reduction mit Natriumamalgam kein Wasserstoff entweicht. Aus letzteren beiden Eigenschaften ergiebt sich das Vorhandensein einer Benzoylamidogruppe in den beiden Benzoylglycosaminen. Die Glycoside Salicin, Coniferin und Amygdalin, geben bei der Benzoylirung nach der Baumann'schen Methode Gemenge verschiedener Ester. Arbutin wird vollständig benzoylirt, und es lässt sich dieses Pentabenzoat durch Umkrystallisiren aus Alkohol leicht rein erhalten. Die Benzoylglycoside sind gegen Alkalien noch resistenter, als die Benzoate der Glycosen.

Krüger.

Ueber den Werth der Phenylhydrazinzuckerprobe, von J. A. Hirschl (*Zeitschr. f. physiol. Chem.* 14, 377—389). Glycuronsaures Natron in wässeriger Lösung giebt nach 1/4 stündigem Erwärmen auf dem Wasserbade mit salzsaurem Phenylhydrazin und essigsaurem Natron und nach längerem Stehen in der Kälte nadelförmige Krystalle, welche sich durch Schmelzpunkt und mikroskopische Beschaffenheit von den Phenylglycosazonkrystallen unterscheiden. Nach 1 stündigem Erwärmen mit essigsaurem Phenylhydrazin bildet glycuronsaures Natron nur braungelbe amorphe Niederschläge vom Schmelz-

[1]) *Diese Berichte* XIX, 3220.

punkt 150°. Die amorphen Niederschläge, welche in fast allen Farben bei Anstellung der Phenylhydrazinzuckerprobe auftreten, sind nach ihrem Löslichkeitsverhältniss, Schmelzpunkt und mikroskopischen Verhalten wahrscheinlich Phenylhydrazinglycuronsäureverbindungen. Dieselben stören die Zuckerprobe nicht, wenn man den Harn mit Phenylhydrazin 1 Stunde auf dem Wasserbade erwärmt und mehrere Stunden in der Kälte stehen lässt. 50 verschiedene Harne, mit der Gährungsprobe und Phenylhydrazinprobe auf Zucker untersucht, gaben nach beiden Methoden das gleiche Resultat. Das Auftreten der Phenylglycosazonkrystalle weist mit Sicherheit auf Traubenzucker, da Lävulose, welche dasselbe Osazon bildet, bisher nur neben Traubenzucker im Harn nachgewiesen ist. Die Osazone von Lactose und Maltose sind mikroskopisch von dem des Traubenzuckers deutlich zu unterscheiden. Die Phenylhydrazinprobe zum Nachweise des Zuckers im Harn ist nach Verfasser auch für praktische Aerzte sehr zu empfehlen.

Krüger.

Zur Kenntniss des Knochenmarks, von P. Mohr (*Zeitschr. f. physiol. Chem.* 14, 390—394). Nach Eylerts (Wittsteins *Vierteljahrsschrift f. prakt. Pharm.* 9, 330) soll Rindermarkfett neben Palmitinsäure und Oelsäure 10 pCt. einer, Medullinsäure genannten, Fettsäure enthalten, dagegen keine Stearinsäure. Mohr wiederholt die Versuche. Die aus Rindermarkfett erhaltenen freien Säuren wurden in Alkohol gelöst, und durch Essigsäure die Oelsäure von den übrigen Fettsäuren getrennt. Der die Palmitinsäure enthaltende Theil wurde wiederum in Alkohol gelöst und durch Salzsäure eine Fettsäure gefällt, deren Schmelzpunkt, Zusammensetzung, Baryumsalz und Aethylester auf Stearinsäure hinwies. Auch nach dem von Eylerts angewandten Verfahren, d. i. fractionirte Fällung der in Alkohol gelösten Fettsäuren mit essigsaurer Magnesia, wurde Stearinsäure erhalten. Nach Verfasser enthält daher das Knochenmark keine besondere Säure, sondern es hat die Zusammensetzung der meisten thierischen Fette. 100 Theile des Fettsäuregemisches enthalten 62.86 Oelsäure, 22.33 Palmitinsäure, 9.57 Stearinsäure. Flüchtige Fettsäuren sind nicht vorhanden.

Krüger.

Ueber die antiseptischen Eigenschaften des Amethylcamphophenolsulfons, von P. Cazeneuve und Rodet (*Bull. soc. chim.* [3] 5, 649). Das Amethylcamphophenolsulfon (*diese Berichte* XXIV, Ref. 34; XXIII, Ref. 384 und 433) besitzt keine toxischen und nur schwach antiseptische Eigenschaften. Bacillus anthracis wird durch eine $^1/_{100}$-Lösung im Wachsthum aufgehalten, bacillus fluorescens liquefaciens und micrococcus pyogenes aureus werden erst durch stärkere Lösungen getödtet.

Schertel.

Bemerkungen über die Erscheinung der Gerinnung: das Fibrin und die Gerinnung des Blutes, von A. Béchamp (*Bull. soc. chim.* [3] 5, 758—769). Die folgenden Versuche über die Natur des Fibrins sind mit Fibrin aus Ochsenblut angestellt. Nach Thénard hat frisches Fibrin die Eigenschaft, Wasserstoffsuperoxyd unter Entbindung von Sauerstoff zu zersetzen. Nach Versuchen des Verfassers vermag reines frisches Fibrin bei 40—45° Stärkekleister (auch mit Phenol versetzten) langsam zu verflüssigen. Durch beide Wirkungen unterscheidet sich Fibrin von Eiweiss. — Wird frisches reines Fibrin mit sehr verdünnter Salzsäure (1.5 g rauchende Salzsäure im Liter Wasser) bei gewöhnlicher Temperatur in geschlossener Flasche sich selbst überlassen, so quillt es zunächst gallertartig auf; nach etwa zwanzig Tagen scheint die Lösung beendet. Die Flüssigkeit ist trübe, unter dem Mikroskope werden zahlreiche schwebende Granulationen gefunden. In einer mit einigen Tropfen Phenol versetzten Flasche war in der gleichen Frist keine Lösung eingetreten. Lässt man Fibrin mit der verdünnten Säure in einer Temperatur von 36° verweilen, so vollzieht sich die Lösung in wenigen Tagen. Kleine Zusätze von Phenol vermögen die Lösung nur zu verzögern, gekochtes Fibrin aber wird nicht gelöst. Der Vorgang erscheint also als eine Function von Zeit und Temperatur, abweichend von der Auflösung einer einheitlichen Substanz. — Die Lösung des Fibrins besitzt ein Rotationsvermögen $[\alpha]_j = -72^0$ bis 73.3^0, d. i. bedeutend höher als Eiweiss und niedriger als Caseïn (siehe *diese Berichte* XXIII, Ref. 741). Durch verdünntes Ammoniak entsteht ein flockiger, matt weisser Niederschlag, im Ansehen dem in gleicher Weise gefällten Caseïn ähnlich. Verfasser nennt die durch Ammoniak fällbare Substanz: Fibrinin. Aus der Lösung lässt sich durch reichlichen Zusatz von Alkohol noch ein weisser Niederschlag erhalten, dessen Abscheidung durch eine gesättigte Lösung von Natriumacetat befördert wird. Er löst sich in Wasser ohne Rückstand wieder und wird als Fibrimin bezeichnet. Aus der mit Alkohol versetzten Flüssigkeit erhält man durch Abdampfen noch eine weiche Masse. — Das Fibrinin wird mit Alkohol, darauf mit Aether gewaschen und rasch getrocknet. Es bildet eine weisse, leichte, zwischen den Fingern zu Pulver zerreibliche Masse. Das Rotationsvermögen der Lösung in Essigsäure ist $[\alpha]_j = -67.4^0$, dasjenige der ammoniakalischen Lösung -71.9^0. Es ist löslich in verdünnter Lösung von Natriumcarbonat; beim Abdampfen bedeckt sich die Lösung mit Häuten. Das Fibrinin löst sich leicht in stark verdünnter Salzsäure und wird durch Alkohol und Aether als salzsaure Verbindung daraus gefällt. Die wässerige Lösung zeigt das Rotationsvermögen $[\alpha]_j = -70.1^0$. Die Lösung in rauchender Salzsäure färbt sich in gelinder Wärme schön violett. Fibrinin hat dieselbe elementare Zusammensetzung wie Fibrin, vermag aber Wasser-

stoffhyperoxyd nicht zu zerlegen und Stärke nicht zu verflüssigen. — Fibrimin ist eine weisse, im Ansehen dem Albumin ähnliche, in Wasser lösliche Substanz. Die Lösung hat das Rotationsvermögen $[\alpha]_j = -87^0$. Es besitzt im geringen Maasse die Fähigkeit, Stärke zu verflüssigen. Die Lösung in rauchender Salzsäure färbt sich bei schwachem Erwärmen roth, dann braun. — Die in verdünnter Salzsäure unlöslichen Bestandtheile des Fibrins, welche als moleculare Granulationen bezeichnet werden, sind es, welchen das Fibrin vorzugsweise die Eigenschaft verdankt, Wasserstoffhyperoxyd zu zerlegen und Stärke zu verflüssigen. Sie verlieren diese Fähigkeit vollständig, sobald sie zwei Minuten lang auf die Siedetemperatur des Wassers erhitzt werden. Ihre fermentartige Wirkung ist es auch, welcher der Verfasser die Lösung des Fibrins in verdünnter Salzsäure zuschreibt. Sie betragen etwa 1 pCt. des getrockneten Fibrins. Das Fibrin ist sonach keine bestimmte Verbindung, sondern es besteht aus einer besonderen eiweissähnlichen Substanz, welche eine organisirte Substanz eigenthümlicher Art eingehüllt enthält. Fibrin kann nur gelöst werden, indem es Spaltung erfährt. Schertel.

Antwort auf die Bemerkungen von Le Bel auf die vorstehende Mittheilung, von A. Bechamp (*Bull. soc. chim.* [3] 5, 769—773). Die Antwort weist hauptsächlich die Vermuthung zurück, dass die beschriebenen Veränderungen des Fibrins durch Mikroben, welche mit der Luft zugeführt wurden, hervorgerufen sein könnten. Schertel.

Ueber die chemischen Vorgänge bei der Respiration des Menschen, wenn bereits geathmete Luft in ein geschlossenes Gefäss ausgeathmet wird, von William Marcet (*Proceed. Roy. Soc.* 49, 103—117). Das Ergebniss der Versuche wird vom Verfasser in folgenden Punkten zusammengefasst: 1. Beim Athmen von bereits gebrauchter Luft wird in der Zeiteinheit weniger Kohlensäure ausgeathmet als beim Athmen unter gewöhnlichen Umständen. 2. Diejenigen Personen, welche in der zweimal geathmeten Luft am meisten Kohlensäure ausgeben, geben auch unter normalen Umständen am meisten Kohlensäure aus. 3. Wird unmittelbar, nachdem die zum zweiten Male gebrauchte Luft in ein geschlossenes Gefäss ausgeathmet worden ist, frische Luft von den Lungen aufgenommen, so ist das Volumen der eingeathmeten Luft und das der ausgeathmeten Kohlensäure grösser als unter normalen Verhältnissen. Schertel.

Einfluss der Fluoride auf das Wachsthum der Hefe, von J. Effront (*Bull. soc. chim.* [3] 5, 731—734). Hefe wurde in eine Nährflüssigkeit gesät und verschiedene Mengen Fluorammonium hinzugesetzt. Nach fünfzehnstündiger Gährung bei 30° liess sich in

allen Flüssigkeiten, in welchen der Zusatz von Fluorammonium 6 mg auf den Liter nicht überstieg, eine stärkere Vermehrung der Hefezellen (um 50—100 pCt.) nachweisen, als in den ohne Zusatz von Ammoniumfluorid vergohrenen. Die Hefezellen unterschieden sich dabei nach Grösse und Durchsichtigkeit beträchtlich von denen der gewöhnlichen Hefe. Bei Zusatz von Fluorammonium wird unter sonst gleichen Umständen in gleichen Zeiten mehr Alkohol und weniger Säure erzeugt als ohne Fluorid. (Siehe auch *diese Berichte* XXIV, Ref. 190 und 405.)

Schertel.

Einfluss der Fluorwasserstoffsäure und der Fluoride auf die Gährung Stärke enthaltender Substanzen, von J. Effront (*Bull. soc. chim.* [3] 5, 734—740). Während der Gährung der Stärkemehl enthaltenden Stoffe erfahren die bei der vorausgehenden Verzuckerung unveränderten Dextrine durch die gelösten Bestandtheile des Malzes eine nachträgliche Saccharification. Weil der Einfluss des Malzes während der Gährung sich vermindert, wenden die Brennereien einen Ueberschuss von Malz an. Verfasser versetzte eine Abkochung von Mais mit verschiedenen Mengen Malz, liess dasselbe etwa dreiviertel Stunden bei 60° einwirken, setzte darauf Hefe zu den Lösungen und zu einem Theile derselben Fluorammonium. Es zeigte sich, dass bei den von Fluorammonium freien Lösungen die Verminderung des Malzzusatzes einen Ausfall an Alkohol nach sich ziehe, dass aber die Zugabe des Fluorides die Folgen dieser Verminderung wieder aufhebe. Ein Zusatz von Fluorammonium gestattet nicht nur, die Temperatur während der Saccharification niedriger zu halten, sondern erlaubt sogar die Vergährung ohne vorausgehende Saccharification vor sich gehen zu lassen. — Zwischen der Menge bei der Gährung gebildeter Säuren und des entstandenen Alkohols besteht kein bestimmtes Verhältniss, wenn auch eine vermehrte Alkoholproduction stets von einer geringeren Säurebildung begleitet ist. Es scheinen also bei der Verwandlung der Stärke noch andere Fermente als diejenigen der Milchsäure und Buttersäure betheiligt zu sein.

Schertel.

Analytische Chemie.

Zur Kennzeichnung des Feigenweins, von P. Carles (*Compt. rend.* 112, 811—812). Wenn man 100 ccm Feigenwein bis zur Syrupsdicke eindampft und dann an einem kühlen, trockenen Orte stehen lässt, so erstarrt der Rückstand und zertheilt sich in einzelne Krystallkörner, welche aus Mannit bestehen. Die Menge des letzteren

beträgt 6—8 g pro Liter Feigenwein, während in normalem Wein und Rosinenwein Mannit nur ausnahmsweise und zwar höchstens in Mengen von einigen Decigrammen pro Liter vorgefunden wird. Gabriel.

Ueber einen Nachweis des Margarins in der Butter, von R. Lézé (*Compt. rend.* 112, 813—815). In eine Probirröhre bringt man 1.5 ccm Zuckersyrup, stellt es in ein lauwarmes Wasserbad und fügt von der zu untersuchenden Butter soviel hinzu, dass das Gesammtvolumen 10 ccm beträgt. Dann verschliesst man das noch warme Rohr und schleudert es an einem Bindfaden einige Augenblicke im Kreise. Liegt reine Butter vor, so zeigt nun sich über einer voluminösen weisslichen Emulsion eine klare, durchsichtige Fettschicht, während das Fett einer Margarinbutter sich nicht absondert, sondern milchig getrübt erscheint. Auf diese Weise kann man 20—15 pCt. Margarin in der Butter nachweisen. — Ueberdies zeigen Oel- und Margarinbutter im Gegensatz zur Kuhbutter die Erscheinung der Ueberschmelzung. Gabriel.

Der Verlauf der Reinigung eines Sprits während der Rectification, von Ed. Mohler (*Compt. rend.* 112, 815—818). Verfasser hat mit der früher (*diese Berichte* XXIV, Ref. 335) angegebenen Methode den Verlauf der Rectification verfolgt und gefunden, dass die bei der Rectification erhältlichen gut schmeckenden Alkohole nahezu rein sind, und dass ihre Schädlichkeit, die auf Spuren von Verunreinigungen beruht, nahezu gleich Null ist. Das Umgekehrte ist der Fall bei den schlecht schmeckenden Alkoholen. Gabriel.

Bestimmung des Acetons in denaturirtem Alkohol, von Léo Vignon (*Compt. rend.* 112, 873—875). Der zu untersuchende Alkohol wird nach Bardy von Aldehyd befreit und mit Wasser auf das 50fache Volumen verdünnt; dann bringt man 5 ccm dieses verdünnten Alkohols mit 10 ccm 2 fach-normaler Soda und 2 fach-normaler Jodlösung zusammen (vergl. *diese Berichte* XXIII, Ref. 304). Eine zweite Probe stellt man mit 20 ccm Sodalösung und 10 ccm Jodlösung an: nur wenn man in beiden Proben dieselbe Jodoformmenge erhält, ist das Resultat zuverlässig. Gabriel.

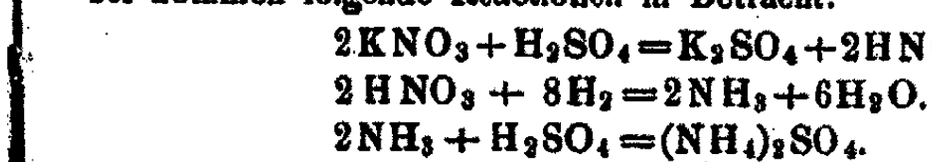
Ueber die Bestimmung der Kieselsäure bei Anwesenheit von Eisen, von Leclerc (*Compt. rend.* 112, 1132—1133). Um die Zersetzung des Eisenchlorids, während man zur Abscheidung der Kieselsäure bei Anwesenheit von viel Eisen zur Trockniss verdampft, zu vermeiden, empfiehlt Verfasser nach Schlösing's Vorgang einen Zusatz von Chlorkalium, welches mit dem Eisenchlorid ein lösliches Doppelsalz bildet. Gabriel.

Ueber die Aldehydreaction von U. Gayon, von H. Borntraeger (*Zeitschr. für analyt. Chem.* 30, 208—209). Die von Gayon

empfohlene Fuchsinreaction ist zur Erkennung von Spuren Aldehyd im Spiritus nicht anwendbar, zumeist wegen des gleichzeitig anwesenden Acetals. Eine vollkommen sichere Reaction fehlt hier noch.

F. Mylius.

Die Ueberführung der freien Salpetersäure in Ammoniak durch Wasserstoff in statu nascendi und die gasvolumetrische Bestimmung dieser Säure durch Wasserstoffdeficit, von Karl Ulsch (*Zeitschr. f. analyt. Chem.* 30, 175—195). In der vorliegenden Abhandlung wird zunächst der Beweis dafür erbracht, dass man mit Hülfe von Eisen und verdünnter Schwefelsäure im Stande ist, die Salpetersäure vollkommen in Ammoniak überzuführen; die Reaction geht ohne Bildung von salpetriger Säure von Statten und wird durch halbstündiges Erwärmen auf 60° oder längere Digestion in der Kälte vollendet. Von der Anwendung des Zinks wurde Abstand genommen. Die Beleganalysen wurden mit je 5 g reducirtem Eisen, 10 ccm verdünnter Schwefelsäure, 0.5 g Salpeter und 25 ccm Wasser angestellt. Zur Verhütung von Verlusten durch Verspritzen wird ein besonderer Kolbenaufsatz empfohlen. Das in saurer Mischung erzeugte Ammoniak wird nach Hinzugeben von Alkali abdestillirt. Anknüpfend an den von Schulze 1863 gemachten Vorschlag, die Salpetersäure indirect unter Anwendung von Aluminium in alkalischer Lösung aus dem dabei auftretenden »Wasserstoffdeficit« zu bestimmen, führt der Verfasser sodann aus, dass eine solche Bestimmung vortheilhafter mit Eisen und Schwefelsäure zu bewerkstelligen ist. Anstatt dabei von einer abgewogenen Menge Eisen auszugehen, bringt er eine abgemessene Menge titrirter Schwefelsäure zur Anwendung; es wird nachgewiesen, dass man damit stets eine bestimmte Menge Wasserstoff zu entwickeln vermag, wenn man das Eisen zuvor mit Platin oder mit Kupfer überzieht; die Lösung enthält dann immer neutrales Eisensulfat. Das aus 20 ccm Zehntelnormalschwefelsäure entwickelte Gasvolumen betrug bei zahlreichen Versuchen 22.1 bis 22.3 ccm; theoretisch 22.34 ccm. Das Verfahren, welches man für die Bestimmung kleiner Mengen von Salpetersäure einzuschlagen hat, wird in seinen Einzelheiten beschrieben, und der dazu nöthige Apparat (ein Azotometer) ist abgebildet. Das Deficit, um welches bei Anwesenheit von Kaliumnitrat der entwickelte Wasserstoff weniger beträgt als bei Abwesenheit des Nitrates, macht für ein Mol. Kaliumnitrat 10 Atome Wasserstoff aus; für 1 mg Kaliumnitrat berechnen sich hieraus 1.106 ccm Wasserstoff (reducirt). Dabei kommen folgende Reactionen in Betracht:



$$2KNO_3 + H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2HNO_3.$$
$$2HNO_3 + 8H_2 = 2NH_3 + 6H_2O.$$
$$2NH_3 + H_2SO_4 = (NH_4)_2SO_4.$$

Die Methode ist sehr empfindlich und wird für die Wasseruntersuchung nutzbar zu machen gesucht.

F. Mylius.

Zur Bestimmung von Salpetersäure und salpetriger Säure im Brunnenwasser, von Max Rosenfeld (*Zeitsch. f. analyt. Chem.* 29, 661—664). Der Verfasser findet zum Nachweise der Stickstoffsäuren im Brunnenwasser die Reactionen mit Pyrogallussäure vortheilhaft. 3 ccm des Wassers werden in einem spitzen Kelchglase mit 6 ccm concentrirter Schwefelsäure und darauf vorsichtig mit 1 Tropfen Pyrogallussäurelösung (0.5—1 g in 100 ccm Wasser) versetzt. Die obere Schicht färbt sich sogleich oder nach einiger Zeit violett bis braun. Es lässt sich noch 1 mg Salpetersäure im Liter nachweisen. Durch Vergleichung mit Salpeterlösungen von bestimmtem Gehalt lassen sich auch colorimetrische Schätzungen ausführen. — Bei der Schönbein'schen Reaction auf salpetrige Säure werden 100 ccm des zu prüfenden Wassers in einem 20 cm hohen Cylinder mit 2 ccm Pyrogallussäurelösung (0.5 g Pyrogallussäure, 90 ccm Wasser, 60 ccm Schwefelsäure) versetzt. Die entstehende Gelbfärbung eignet sich ebenfalls zu colorimetrischen Bestimmungen. Bei einem Gehalt von 0.2 mg salpetriger Säure im Liter tritt die Färbung nach 23 Minuten, bei einem solchen von 0.1 mg N_2O_3 im Liter erst nach 7 Stunden auf. F. Mylius.

Paraffin und Bitumen des Braunkohlentheers, von Edgar von Boyen (*Zeitschr. f. angew. Chem.* 1891, 101—104). Der Verfasser hat verschiedene »Cylindertheere« untersucht und gefunden, dass darin neben Paraffin noch mehr oder weniger des unveränderten Bitumens der Braunkohle enthalten ist. Bei einer erneuten Destillation wird das Bitumen zersetzt unter Bildung von Wasser, Gas, Koks, Oel und Paraffin. Das Bitumen der Braunkohle erhält man am reinsten, wenn man den Pyropissit mit Amylalkohol extrahirt, die Lösung mit Aethylalkohol fällt und den gelben Niederschlag mehrmals aus einem Gemenge von Amyl- und Aethylalkohol umkrystallisirt. Es stellt ein amorphes grauweisses Pulver dar, welches bei etwa 90° zu einer dem Schellack ähnlichen Masse schmilzt. Es ist eine Harzsäure, welche mit Alkalien leicht lösliche, nicht krystallisirbare Salze bildet. Durch concentrirte Schwefelsäure erfolgt die Umwandelung zu einer wasserlöslichen Sulfosäure. Die Bestimmung des Paraffins im Theer und die Trennung vom Bitumen wird eingehend besprochen. F. Mylius.

Ueber die Veränderlichkeit des Gerbstoffgehaltes in einigen Gerbmaterialien, von Rudolf Jahoda (*Zeitschr. f. angew. Chem.* 1891, 104—105). Es wird zahlenmässig nachgewiesen, dass die Abnahme des Gerbstoffgehaltes in verschiedenen Materialien auf die Oxydation durch den Sauerstoff der Luft unter Mitwirkung des Wassers zurückzuführen ist. Zu den Versuchen dienten 11 verschiedene Gerbmaterialien. Am deutlichsten ist die Abnahme des Gerbstoffes der Fichtenrinde bei der Anwendung von reinem Sauerstoff. Hier ging der Gerbstoffgehalt

in 14 Tagen von 6.6 pCt. auf 2.3 pCt. zurück. Die Zahlen beziehen sich auf die Löwenthal'sche Methode zur Bestimmung des Gerbstoffs.

F. Mylius.

Zur Bestimmung des im Wasser gelösten Sauerstoffes, von W. Kisch (*Zeitschr. f. angew. Chem.* 1891, 105—108). Vom Verfasser wurden die Methoden 1. von Bunsen-Tiemann, 2. von Mohr, 3. von Schützenberger, 4. von Winkler mit einander hinsichtlich der Ergebnisse verglichen. Es fand sich, dass die drei letzten Methoden übereinstimmende Werthe liefern, während die gasanalytische Methode von Tiemann etwas niedrigere Werthe ergiebt; die Ursache dafür ist bis jetzt nicht aufgeklärt worden. Das Verfahren von L. W. Winkler (*diese Berichte* XXI, 2843), welches auf der Oxydation von Manganoxydul beruht, wird als besonders sicher ausführbar am meisten empfohlen.

F. Mylius.

Die Schützenberger'sche Methode der Sauerstoffbestimmung, von J. Koenig (*Zeitschr. f. angew. Chem.* 1891, 108—110). Die Werthe, welche man bei der Schützenberger'schen Methode der Sauerstoffbestimmung im Wasser findet, fallen verschieden aus, je nach dem Indigopräparat, welches man für die Zwecke der Titration verwendet. Die im Handel vorkommenden Sorten Indigocarmin resp. Indigotin haben nämlich einen sehr verschiedenen Gehalt an indigblausulfonsaurem Natrium und sind daher für die Sauerstoffbestimmungen von verschiedenem Wirkungswerth. Bei Anwendung der genannten Methode zur Bestimmung des im Wasser gelösten Sauerstoffs ist es daher erforderlich, die gehaltreichste und reinste Sorte »Indigotin« zu verwenden und sich über die Beschaffenheit desselben vorher Rechenschaft zu geben.

F. Mylius.

Ueber Indigobestimmung, von Fritz Voeller (*Zeitschr. f. angew. Chem.* 1891, 110—111). Da die Methoden zur Bestimmung des Indigo im Handelspräparat mit verschiedenen Mängeln behaftet sind, wird der Vorschlag gemacht, den Gehalt an reiner Substanz durch die Bestimmung des Stickstoffs zu erschliessen. Der Indigo wird zuvor nach Berzelius' Vorgange mit Säure, Natron, Alkohol und heissem Wasser gewaschen. Ausser dem eigentlichen Indigo enthält die Handelswaare noch andere stickstoffhaltige Farbstoffe in kleiner Menge.

F. Mylius.

Liquoskop, Instrument zum optischen Vergleich durchsichtiger Flüssigkeiten, von Klas Sondén (*Zeitschr. f. analyt. Chem.* 30, 196—199). Das Instrument soll an Stelle des Refractometers dienen und besteht aus einem mit Linsen versehenen optischen Rohr, welches 2 gleiche prismatische offene Zellen enthält, sodass das Gesichtsfeld durch ihre Scheidewand halbirt wird und die Durchsicht

durch beide Zellen erlaubt. Diese dienen zur Aufnahme der zu vergleichenden Flüssigkeiten. Die Wirkung des Apparates beruht darauf, dass das Bild eines horizontalen Striches durch zwei optische gleichwerthige Flüssigkeiten in gleicher Weise verschoben, mithin ebenfalls als ein fortlaufender Strich erscheint, während er bei Flüssigkeiten von verschiedenem Brechungsvermögen in der einen Hälfte des Gesichtsfeldes höher erscheint als in der anderen. Als Beispiele für die Anwendung des Liquoscops wird an die Verfälschung der Butter mit Margarine, des Olivenöls mit anderen fetten Oelen, an die Analyse von Glycerin und Chloroform usw. erinnert. Bei dem Glycerin macht sich schon ein Wassergehalt von 0.2 pCt. deutlich im Apparat bemerkbar. F. Mylius.

Densimetrische Bestimmung von Phosphor im Roheisen, von Em. Ed. Metz (*Zeitschr. für anal. Chem.* 30, 200—206). Der Grund, weswegen sich die von Popp (vergl. *diese Berichte* XII, 128) vorgeschlagene Methode zur Bestimmung von suspendirten Niederschlägen mit Hülfe des Pyknometers in der analytischen Praxis nicht eingebürgert hat, liegt in der Umständlichkeit der auszuführenden Rechnungen. Bei Niederschlägen von hohem specifischen Gewicht kann man die Berechnung auf die Normaltemperatur vernachlässigen, und die Rechnung ist dann wesentlich einfacher. Bedeutet S das (als bekannt vorausgesetzte) specifische Gewicht des Niederschlages, s das specifische Gewicht der Lösung, in welcher sich der Niederschlag befindet, G das Gewicht des Pyknometers sammt Lösung und Niederschlag, g das Gewicht des Pyknometers mit der Lösung allein, so findet man das gesuchte Gewicht des Niederschlages nach der Gleichung: $x = \frac{S}{S-s}(G-g)$. Es wird an dem Beispiel des Ammoniummolybdates gezeigt, dass die Methode bequem ausführbar ist und genaue Resultate liefert. Die erhaltenen Werthe sind etwas höher als die bei der Gewichtsanalyse erhaltenen, was auf Verluste während des Auswaschens und auf Zersetzungen während des Trocknens zurückgeführt wird. F. Mylius.

Die Glaser'sche Methode der Bestimmung von Eisenoxyd und Thonerde in Phosphaten, von v. Gruber (*Zeitschr. für analyt. Chem.* 30, 206—207). Als Nachtrag zu den früheren Ausführungen des Verfassers über denselben Gegenstand werden die Modificationen der Methode empfohlen, welche von R. Jones (*Zeitschr. für angew. Chem.* 1891, Heft 1) angegeben worden sind. F. Mylius.

Beiträge zur mikrochemischen Analyse, von H. Behrens (*Zeitschr. für analyt. Chem.* 30, 125). Der Verfasser beschreibt die Methode, deren man sich zweckmässiger Weise bei Ausführung mikrochemischer Reactionen bedient, und erörtert die betreffenden

Reactionen der einzelnen Elemente. Eine ausführliche Abhandlung über diesen Gegenstand hat der Verfasser in *Ann. de l'Ecole polyt.* de Delft 1891 veröffentlicht. Hier soll gleichzeitig hingewiesen werden auf die vortreffliche Bearbeitung dieses Gegenstandes durch A. Streng[1]).

Will.

Die Zusammensetzung der Branntweine und Alkohole des Handels, von Ed. Mohler (*Bull. soc. chim.* [3] 5, 750—758). Verfasser hat etwa 300 hl vergohrene Melasse nach industriellem Verfahren destillirt und die einzelnen Destillate analysirt. Die Ergebnisse, welche die Gehalte an Säuren, Aethern, Aldehyden, Furfurol, stickstoffhaltigen Substanzen und höheren Homologen des Alkohols umfassen, sind in Tabellen niedergelegt. In gleicher Weise wurde eine Anzahl natürlicher und künstlicher Branntweine (Cognac, Rum etc.) untersucht. Die künstlich zusammengesetzten sind weit ärmer an fremden, d. h. von Aethylalkohol verschiedenen, Bestandtheilen als die sogenannten natürlichen Branntweine.

Schertel.

---

[1]) *Anleitung zum Bestimmen der Mineralien*, von C. W. Fuchs, 3. Aufl., neu bearbeitet und erweitert von A. Streng, Giessen 1890.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin S, Stallschreiberstr. 45/46.

Referate

(zu No. 13; ausgegeben am 27. Juli 1891).

Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

Ueber Silbersubchlorid, von Guntz (*Compt. rend.* 112, 1212 bis 1213). Das Silbersubchlorid (aus Silbersubfluorid und Phosphortrichlorid, *diese Berichte* XXIV, Ref. 550) ist je nach der Temperatur, bei welcher es dargestellt worden, dunkelviolettroth bis schwarzviolett und dunkelt im Sonnenlicht, ohne (wenigstens in einigen Tagen) Chlor zu verlieren. Durch Hitze zerfällt es in Silber und Chlorsilber, wird von Salpetersäure (1 Mol. in 2 L) nicht, dagegen von heisser, concentrirter Salpetersäure angegriffen, von Cyankalium in Cyansilber und Chlorsilber zerlegt und besitzt die Bildungswärme + 29.7 cal., während die des Chlorsilbers + 29.2 cal. beträgt.

Gabriel.

Einfluss der Kaliumsalze von Mineralsäuren auf die Löslichkeit des Kaliumchlorates, von Ch. Blarez (*Compt. rend.* 112, 1213—1215). Aehnlich wie bei seinen Untersuchungen (*diese Berichte* XXIV, Ref. 549) über andere Kaliumsalze hat Verfasser beobachtet, dass aus gesättigter Kaliumchloratlösung durch Zusatz anderer Kaliumsalze so viel Chlorat ausfällt, dass die Summe des in Lösung verbliebenen Chlorates und des Kaliumgehaltes der zugesetzten Salzmenge constant bleibt. — Die Löslichkeit des Kaliumchlorates in 100 ccm Wasser zwischen 0—30° entspricht dem Ausdruck: $3.2 + 0.109\,t + 0.0043\,t^2$.

Gabriel.

Elektrolyse feurig-flüssiger Bor- und Siliciumsalze, von Adolphe Minet (*Compt. rend.* 112, 1215—1218). Durch fractionirte Elektrolyse eines (eisenhaltigen) 850° heissen Gemisches von Kochsalz (60 Th.), Fluornatriumaluminium (30 Th.), Thonerde (5 Th.) und Kieselsäure (5 Th.), in welchem durch zeitweiligen Zusatz von Chlornatrium und Fluornatrium der Widerstand constant erhalten wurde, hat Verfasser der Reihe nach folgende Producte gewonnen:

1. Eisen, 2. Eisen mit Spuren von Silicium, 3. Ferrosilicium, 4. Ferrosilicium mit Spuren von Aluminium, 5. Siliciumaluminium (eisenhaltig), 6. Aluminium (siliciumhaltig), 7. Aluminium (natriumhaltig). — Wenn man Borsäure statt Kieselsäure obiger Mischung zusetzt, wird sich gewiss Boraluminium bilden. Gabriel.

Ueber zwei neue krystallisirte Verbindungen des Platinchlorides mit Salzsäure, von Léon Pigeon (*Compt. rend.* 112, 1218—1220). Wenn man Platinwasserstoffsäure, $PtCl_4 . 2HCl . 6H_2O$, in wenig Wasser löst und mit viel Schwefelsäure versetzt, so scheidet sich als gelbe, mikrokrystallinische, zerfliessliche Fällung $PtCl_4 . 2HCl . 4H_2O$ ab. Wird Platinwasserstoffsäure neben geschmolzenem Kali im Vacuum 2—3 Tage auf 100° erhalten, so entsteht eine röthlichbraune Krystallmasse von $PtCl_4 . HCl . 2H_2O$, welche bei 200° in $PtCl_4$ und oberhalb 220° in $PtCl_2$ übergeht. Gabriel.

Ueber salicylsaures Wismuth, von H. Causse (*Compt. rend.* 112, 1220—1222). Verfasser hat eine neutrale Lösung von Wismuth in der Weise bereitet, dass er eine concentrirte salzsaure Lösung von Wismuth in gesättigte Salmiaklösung goss und dann mit einer Lösung von Ammoniak in gesättigter Salmiaklösung neutralisirte. Wird hierzu Natriumsalicylat in gesättigter Salmiaklösung gefügt, so fällt in mikroskopischen Prismen $Bi(C_7H_5O_3)_3 . 4H_2O$. Gabriel.

Wirkung des Ammoniaks auf einige Haloïdverbindungen des Quecksilbers, von Raoul Varet (*Compt. rend.* 112, 1312—1314). Eine Lösung des Salzes $HgCy_2 . CdCy_2 . HgJ_2 . 8H_2O$, welches aus Jodcadmium und Cyanquecksilber entsteht, wird in Ammoniak eingetröpfelt, bis ein bleibender Niederschlag in einer zur Analyse ausreichenden Menge sich gebildet hat; dann überlässt man das Ganze 3 Stunden in einem geschlossenen Gefässe unter zeitweiligem Umschütteln sich selbst; das hierbei entstandene hellgelbe amorphe Pulver ist ein Gemisch von $HgCy_2 . CdCy_2 . HgJ_2 . 4NH_3$ und $2HgCy_2 . CdJ_2 . 4NH_3$. — Quecksilberkaliumjodcyanid fällt aus seiner ammoniakalischen Lösung beim Erkalten unverändert wieder aus. — Trockenes Cyanquecksilber nimmt gegen 60°, wenn man trockenes Ammoniak darüber leitet, nur 2—3 pCt. Ammoniak auf. Wird dagegen über fein gepulvertes, nicht getrocknetes Cyanquecksilber erst bei 100° und dann nach dem Erkalten (30 Stunden lang) Ammoniak geleitet, so entsteht farbloses, amorphes $HgCy_2 . 2NH_3$; unter ähnlichen Bedingungen wird Quecksilberbaryumchlorocyanid in $2HgCy_2 . BaCl_2 . 4NH_3$ verwandelt. Gabriel.

Ueber ein neues Verfahren zur Darstellung der Siliciumchlorojodide, von A. Besson (*Compt. rend.* 112, 1314—1316). Wenn man über annähernd rothglühendes, krystallisirtes Silicium Chlorjod

(JCl) destillirt, so erhält man bequemer, als auf dem früher (*diese Berichte* XXIV, Ref. 348) angegebenen Wege, ein Gemisch von $SiCl_3J$ (Sdp. 113—114°), $SiCl_2J_2$ (Sdp. 172°) und $SiClJ_3$. Letzteres siedet bei 234—237°, erstarrt krystallinisch, schmilzt gegen + 2° und färbt sich schnell an der Luft. — Aus Silicium und Chlorschwefel (SCl_2) entstehen auf analogem Wege Siliciumchlorosulfide. Gabriel.

Ueber eine flüchtige Verbindung des Eisens mit Kohlenoxyd, das Eisencarbonyl und über Nickelcarbonyl, von M. Berthelot (*Compt. rend.* 112, 1343—1349). Eisen, welches man aus gefälltem Oxyd durch Reduction bei möglichst niedriger Temperatur und darauf folgendes vorsichtiges Auswaschen und Trocknen hergestellt oder aus Eisenoxalat durch Erhitzen und völlige Reduction im Wasserstoff bereitet hat, nimmt gegen 45° Kohlenoxyd auf; das aus dem Apparat austretende Gas ist mit einem eisenhaltigen Dampfe beladen. Wenn man es, nachdem es reines Wasser durchstrichen hat, an einem Rohr mit ausgezogener Spitze entzündet, so brennt es mit viel hellerer (zuweilen weisser) Flamme, als das Kohlenoxyd; diese Flamme giebt auf Porzellan Flecken, welche aus Eisen und dessen Oxyden bestehen. Beim Durchstreichen glühender, enger Glasröhren liefert das Gas einen (kohlehaltigen) Metallring. Das eisenhaltige Gas giebt mit concentrirter Salzsäure Eisenchlorür und scheidet, wenn man es über lufthaltigem Wasser aufbewahrt, nach einigen Tagen Eisenoxyd ab. Die Menge des im Kohlenoxyd vorhandenen eisenhaltigen Gases ist übrigens sehr gering. — Das von Mond, Langer und Quincke (*diese Berichte* XXIII, Ref. 628) entdeckte Nickelcarbonyl, $Ni(CO)_4$, vom Siedepunkt 46° ist beständig und ohne merkliche Dissociationsspannung bei gewöhnlicher Temperatur; es zersetzt sich auch nicht, wenn man es unter Wasser, vor Luft geschützt, aufbewahrt. Durch glühende Röhren geleitet, zerfällt der mit einem inerten Gase gemischte Dampf der Substanz in Nickel und Kohlenoxyd; wenn man sie aber schnell über 60° erhitzt, so explodirt sie, wobei ausser den beiden Componenten noch Kohlenstoff und Kohlensäure auftreten: der die Explosion erklärende Vorgang wird also durch die Gleichung $C_4O_4Ni = 2\,CO_2 + C_2 + Ni$ ausgedrückt. Das Nickelcarbonyl wird von Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien und saurer Kupferchlorürlösung nicht aufgenommen, dagegen von Kohlenwasserstoffen, besonders von Terpentinöl, absorbirt. — Mit Luft oder Sauerstoff gemischt verbrennt oder detonirt das Nickelcarbonyl, wenn man es entzündet, und unter Umständen auch von selbst, wenn man es z. B. trocken mit Sauerstoff über Quecksilber schüttelt; bei Gegenwart von Wasser entsteht aus dem Gasgemisch ein weisslicher bis grünlicher gelatinöser Niederschlag, welcher Nickel, Sauerstoff, Wasser und gebundenen Kohlenstoff enthält und beim

Erhitzen Kohlenstoff abscheidet. Aehnliche Oxydationserscheinungen werden am flüssigen (feuchten oder trockenen) Nickelcarbonyl beobachtet. — Durch concentrirte Schwefelsäure wird trockenes Nickelcarbonyl zur Explosion gebracht, während sein (mit Stickstoff gemischter) Dampf sich durch jene Säure allmählich in das vierfache Volumen Kohlenoxyd verwandelt, indem Nickel in Lösung geht. Ammoniak wirkt — wenigstens nicht sofort — auf die Nickelverbindung ein, während sofort Rauchbildung eintritt, wenn gleichzeitig etwas Sauerstoff zugegen ist. Schwefelwasserstoff giebt ein schwarzes Sulfid, Phosphorwasserstoff einen schwarzen, spiegelnden Beschlag. Beim Zusammentreffen von Stickoxyd mit flüssigem oder (in Stickstoff) vergastem Nickelcarbonyl entstehen blaue Nebel, welche sich allmählich zu Boden senken: das dabei resultirende Gasgemisch enthält Stickoxyd, Kohlenoxyd und eine neue Nickelverbindung. — Verfasser weist schliesslich auf die Analogie hin, welche nunmehr zwischen dem Kohlenoxyd und den in den metallorganischen Verbindungen enthaltenen Radicalen (besonders dem Acetylen und den Polyacetylenen) herrscht. Vergl. auch *diese Berichte* XXIV, 2248. Gabriel.

Die Entstehung des Erdöls, von C. Ochsenius (*Chem. Ztg.* 1891, No. 53, S. 935). Verfasser macht auf die Bedeutung der Mutterlaugensalze für die Bildung des Erdöls aus marinen Organismen aufmerksam. Will.

Organische Chemie.

Ueber Chinäthylin, ein Homologes des Chinins, von E. Grimaux und A. Arnaud (*Compt rend.* 112, 1364—1367). Verfasser nennen Chinine die Aether des Cupreïns, $C_{19}H_{21}N_2O.OH$, demnach ist das gewöhnliche Chinin Chinomethylin $C_{19}H_{21}N_2O.OCH_3$. Zur Darstellung des Chinoäthylins, $C_{19}H_{21}N_2O.OC_2H_5$, wird Cupreïn mit Natriumalkoholat und Aethylnitrat 12—15 Stunden lang auf 95—100° erhitzt; die neue Base ist eine weisse amorphe Masse, welche nach dem Trocknen im Vacuum bei 160° schmilzt und sich leicht in Alkohol, Aether, Chloroform u. s. w. löst; sie liefert ein krystallisirtes Hydrat (Nadeln), hat die Drehung $[\alpha]_D = -169^0 4'$, und giebt ein basisches Sulfat, $(C_{21}H_{26}N_2O_2)_2H_2SO_4,H_2O$, in Krystallblättern, sowie ein neutrales Sulfat, $(C_{21}H_{26}N_2O_2)H_2SO_4.8H_2O$, in in derben Prismen, welche schnell verwittern. Gabriel.

Ueber die Harnstoffderivate der normalen Säuren, von C. Matignon (*Compt. rend.* 112, 1367—1369). Bei der Verbrennung

des Formyl- bezw. des Acetylharnstoffs in der calorimetrischen Bombe hat Verfasser folgende Resultate erhalten:

$$C_2O_2N_2H_4 + 2O_2 = 2CO_2 + 2H_2O + N_2 \ldots + 207.3 \text{ cal.}$$
$$C_3O_2N_2H_6 + {}^7/_2O_2 = 3CO_2 + 3H_2O + N_2 \ldots + 360.9 \text{ cal.}$$

Gabriel.

Bildungsweise des methylcamphocarbonsauren Methyls und Aethyls; Bereitung des Methylcamphers, von J. Minguin (*Compt. rend.* 112, 1369—1372). Aehnlich wie im Cyancampher $C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}CH.CN\\CO\end{smallmatrix}$ (Haller, *diese Berichte* XIX, Ref. 682) kann man im camphocarbonsauren Methyl $C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}CH.CO_2CH_3\\CO\end{smallmatrix}$ (Siedepunkt 155—160° bei 0.15 m Druck, $[\alpha]_D = +61^0 9'$) den Wasserstoff der Methenylgruppe mittelst Natriumalkoholat und Jodalkyl durch Alkyl ersetzen: auf diese Weise wurden methylcamphocarbonsaures Methyl resp. Aethyl erhalten, welche bei 85° resp. 60—61° schmelzen und $\alpha_D = +17^0 25'$ resp. $+13^0 8'$ (1/2 Mol. in 1 L Alkohol) zeigen. Diese beiden Ester liefern durch Erhitzen mit alkoholischem Kali im Rohr auf 130—140° Methylcampher, $C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}CH.CH_3\\CO\end{smallmatrix}$, welcher campherähnlich riecht, Krystalle vom Schmp. 37—38° darstellt und $\alpha_D = 27^0 65'$ (pro 1 Mol. in 1 L Alkohol) besitzt.

Gabriel.

Nitrosocyanessigester, von P. Th. Muller (*Compt. rend.* 112, 1372—1373). Cyanessigester wird allmählich mit 1 Atom Natrium (in Alkohol) und dann nach und nach mit 1 Mol. Amylnitrit versetzt; wenn die Mischung, welche sich erwärmt hatte, wieder erkaltet ist, entfernt man mittelst Aethers den unveränderten Ester und fügt Schwefelsäure hinzu, wodurch ein Oel sich abscheidet; letzteres liefert nach dem Auflösen in Aether und Trocknen mit Chlorcalcium farblose Prismen des Nitrosocyanessigesters, $CN.C(:NOH).CO_2C_2H_5$, vom Schmp. 127—128°. Sein Natriumsalz, $C_5H_5N_2O_3Na + 5H_2O$, wird in gelben Nadeln erhalten, wenn man die obige Mischung durch Eindampfen vom entstandenen Amylalkohol befreit, in Alkohol löst und mit Benzol versetzt. Der entsprechende Methylester, $C_4H_4N_2O_3$, bildet Tafeln vom Schmp. 119°; sein Natriumsalz krystallisirt in flachen, gelben Prismen mit $1^1/_2H_2O$.

Gabriel.

Bleichen der Baumwolle mit Wasserstoffsuperoxyd, von Prud'homme (*Compt. rend.* 112, 1374—1376). Dass sich Baumwolle erst nach Zusatz von Magnesia mit Wasserstoffsuperoxyd besser bleichen lässt, erklärt sich durch die Bildung eines Magnesiasuperoxydes, welches bei 100° beständiger ist als das Wasserstoffsuperoxyd. Diese Magnesiaverbindung, $3Mg(OH)_2 + MgO(HO)_2$, entsteht aus

Magnesia und Wasserstoffsuperoxydlösung, lässt sich bei 100—105° trocknen, verliert den activen Sauerstoff erst gegen 300°, reagirt alkalisch und entsteht auch beim Auflösen von Magnesium in Wasserstoffsuperoxyd. Die entsprechende Zinkverbindung ist $2ZnO + ZnO(HO)_2$. — Beim Bleichen der Baumwolle wirkt das Wasserstoffsuperoxyd nicht lediglich als Entfärbungsmittel, vielmehr reagirt es auch auf verschiedene Stoffe (Fette), welche durch den Bleichprocess verändert oder entfernt werden sollen, und oxydirt ferner die Cellulose zu Oxycellulose. — Cuprammonium übt die nämliche Wirkung auf Cellulose aus. Gabriel.

Physiologische Chemie.

Ueber die Reactionen der Albumosen und Peptone, von R. Neumeister (*Zeitschr. f. Biol.* 26, 324—347). Entgegen Hofmeister behauptet Verfasser, dass die Peptone, Albumosen und Eiweisskörper bei der Biuretreaction eine verschiedene Farbe zeigen. Tritt der Farbenunterschied nicht ohne weiteres deutlich auf, so zeigt er sich beim Betrachten längerer Schichten der Flüssigkeiten dem Lichte zugewendet. Serumalbumin, sämmtliche Albumosen und Peptone geben noch in einer Verdünnung von 1 : 10000 beim Erwärmen sogleich deutliche Biuretreaction. Zu dem Zwecke versetzt man 20 ccm einer solchen verdünnten Lösung mit 1 Tropfen einer 2 procentigen Kupfersulfatlösung und betrachtet die Mischung gegen einen dunklen Hintergrund. Die Menge des Kupfersulfats muss stets in einem bestimmten Verhältniss zur Menge der Peptone resp. Albumosen stehen. Ist die Biuretreaction bei Peptonen anzustellen, welche in concentrirter Ammonsulfatlösung sich befinden, so versetzt man eine solche Lösung mit dem gleichen Volumen 70 procentiger Natronlauge und prüft das Filtrat. Bei der Fällung durch concentrirte Kochsalzlösung und Essigsäure liegt die Grenze für primäre Albumosen aus Fibrin bei 1 : 1000, für secundäre bei 1 : 100. Soll die Reaction für alle Albumosen Giltigkeit haben, so muss die Albumoselösung mit Kochsalz gesättigt und tropfenweise salzgesättigte Essigsäure zugesetzt werden. Verfasser bestätigt, dass die Fällung der Albumosen durch Essigsäure und Ferrocyankalium durch grössere Mengen Pepton beeinträchtigt wird. Primäre Albumosen aus Fibrin werden durch Salpetersäure bei Abwesenheit von Salz erst bei einer Concentration von 3 : 100 gefällt; die meisten Deuteroalbumosen werden erst aus mit Kochsalz gesättigter Lösung durch die Säure gefällt. Entgegen Boas sieht Verfasser die Propeptone als nothwendige Zwischenproducte bei der Bil-

dung der Peptone an. Durch Phosphorwolframsäure werden vollständig nur Proto- und Heteroalbumose gefällt, von den Deuteroalbumosen entgehen geringe Mengen der Fällung, höchst unvollständig werden dagegen die Peptone abgeschieden. Grössere oder geringere Mengen von Schwefelsäure sind ohne Einfluss auf das Resultat. Verfasser bestätigt die Annahme von Kühne, dass die Pepsinverdauung mit der Bildung der Peptone abschliesst. Mit Almen's Gerbsäurelösung geben Albumosen, wie Peptone noch bei 1 : 100000 nach 24 Stunden einen deutlichen Niederschlag. Durch Kupfersulfat erfahren neutrale Peptonlösungen keine Trübung, abweichend von den Deuteroalbumosen. Amphopepton wird durch Quecksilberchlorid in neutraler Lösung vollständig gefällt, Antipepton spurenweise nicht. Eine Trennung der Albumosen und Peptone durch Ammonsulfat ist nur bei den durch Pancreasverdauung und durch überhitzten Wasserdampf aus Eiweisskörpern erhaltenen Producten möglich, nicht bei den durch Pepsinverdauung erhaltenen. Bei Lösungen der Pancreasverdauung wird ein Theil des Leucins und Tyrosins durch Ammonsulfat mitgefällt.

Krüger.

Beiträge zur Kenntniss des Farbstoffes melanotischer Sarkome nebst Bemerkungen über einige Eigenschaften der sogenannten melanogenen Substanz im Harn, von J. Brandl und L. Pfeiffer (*Zeitschr. f. Biol.* 26, 348—376). Zur Darstellung des Melanins aus der Leber eines an Melanosarkom der Leber gestorbenen Mannes wurden die in dem genannten Organ enthaltenen Knoten zerdrückt und ihres breiigen Inhaltes entleert. Derselbe wurde mit heissem Wasser, Alkohol und Aether extrahirt. Das zurückbleibende rohe Melanin wurde der Reihe nach mit Kalilauge, Salzsäure, Alkohol und Aether behandelt und bei den einzelnen Portionen nur die Reihenfolge, Concentration und Temperatur der Extractionsmittel geändert. Das vom Verfasser als das reinste Melanin angesehene Product wurde durch Verdauen des Restes der Leber mit Magensaft und Auswaschen mit Wasser erhalten. Es enthielt: 58.37 pCt. C; 4.20 pCt. H; 10.56 pCt. N; 3.63 pCt. S; 0.52 pCt. Fe und unterscheidet sich namentlich durch höheren Schwefelgehalt von den mit Alkalien behandelten Portionen. Das Melanin löst sich langsam in kalter concentrirter Salpetersäure und Schwefelsäure, ist unlöslich in kalten concentrirten Alkalien und in Ammoniak, löst sich beim Erwärmen mit concentrirten Alkalien unter Abspaltung von Schwefel. 1 procentige Kalilauge löst einen Theil des Melanins, der Rest quillt auf, löst sich aber in der Wärme vollständig. Das Melanin war in diesem Falle aus Hämoglobin entstanden, da bei dem Kranken die Zahl der Blutkörperchen und der Hämoglobingehalt weit unter den normalen Werth gesunken war. Der steril aufgefangene und gelb gebliebene

Harn des Kranken färbte sich mit Schwefelsäure burgunderroth. Die verdünnte amylalkoholische Lösung des Farbstoffes ist rosaroth, die concentrirte Lilafarben und zeigt blaue Fluorescenz; sie zeigt 2 Absorptionsstreifen in Gelbgrün und Blaugrün. Aus dem beim Stehen braun gewordenen Harn wurde der braune Farbstoff durch Bleiacetat gefällt. Nach dem Entbleien des Niederschlages mit Schwefelwasserstoff zeigt die wässerige Lösung des Farbstoffes einen Streifen bei F. Das Filtrat vom Bleiniederschlage färbt sich mit Schwefelsäure rosaroth. Die amylalkoholische Lösung des Farbstoffes zeigt einen dem Urobilin entsprechenden Absorptionsstreifen und beim Stehen in verschlossenen Gefässen grüne Fluorescenz. Dabei geht die rothe Farbe der Lösung in gelb über und zugleich verschwindet der Absorptionsstreifen. Krüger.

Ueber den zeitlichen Verlauf der Ablagerung und des Schwindens des Glykogens, von W. Prausnitz (*Zeitschr. f. Biol.* 26, 377—413). Aus den vom Verfasser an Hennen angestellten Versuchen ergiebt sich, dass 12—24 Stunden nach Eingabe von Rohrzucker der Glykogengehalt der Leber und der anderen Körpertheile sein Maximum erreicht. Nach 36 Stunden dagegen ist in der Leber fast kein Glykogen mehr nachzuweisen. Der Glykogengehalt der Muskeln, Knochen etc. steigt erst, nachdem derselbe in der Leber schon eine gewisse Höhe erreicht hat. Von der 8. Stunde an ist er beträchtlich grösser, als der Glykogengehalt der Leber; von der 20. Stunde an sinkt er erst schnell, dann langsamer, bis auch hier nach 48 Stunden kein Glykogen mehr nachzuweisen ist. Die Glykogenmenge der Leber ist von der Grösse der Leber, sowohl der absoluten Grösse, als der im Verhältniss zum Gesammtkörpergewicht abhängig. Nach dem Tode des Thieres erleidet das Glykogen eine rasche Zersetzung. Krüger.

Ueber das Vorkommen von Urethan im alkoholischen Extract des normalen Harns, von M. Jaffé (*Zeitschr. f. physiol. Chem.* 14, 395—404). Im alkoholischen Extract des normalen Harns von Menschen, Hunden und Kaninchen findet sich Urethan in beträchtlicher Menge; am leichtesten erhält man es aus dem Hundeharn, von welchem 7—8 L 5 g Urethan liefern. Dasselbe kommt nicht präformirt im Harne vor, sondern entsteht aus Harnstoff beim Digeriren des eingedampften Harns mit Alkohol. Da reiner Harnstoff bei längerem Erwärmen mit wässerigem Alkohol nur Spuren von Urethan bildet (daneben wahrscheinlich den Aethylester der Allophansäure), so nimmt Verfasser an, dass im Harn Stoffe enthalten sind, welche die Einwirkung des Alkohols auf den Harnstoff begünstigen oder die Verflüchtigung des Urethans beim Eindampfen des alkoholischen Extractes erschweren. Krüger.

Ueber den Blutfarbstoff und seine näheren Umwandlungsproducte, von Trasaburo Araki (*Zeitschr. f. physiol. Chem.* 14, 405—415). Von den Absorptionsstreifen, welche gewöhnliche Methämoglobinlösungen zeigen, ist nur der im Roth zwischen den Linien C und D für Methämoglobin bezeichnend, von den übrigen sind die beiden im Grün auf Oxyhämoglobin zurückzuführen. Verfasser schliesst dies aus folgenden Versuchen: Lässt man Blutfarbstofflösungen mehrere Male in dünnen Schichten eintrocknen, so erhält man Rückstände, deren Lösungen den Streifen bei C stark, die beiden Streifen im Grün kaum spurenweise zeigen. Dasselbe tritt ein, wenn man Lösungen von Blutkörperchen oder Oxyhämoglobin mit grösseren Mengen Ferricyankalium versetzt. Beim Zusatz desselben Reagens zu Lösungen von CO-Hämoglobin erscheinen zunächst neben dem Streifen im Roth noch die Streifen des CO-Hämoglobins, darnach verschwinden die letzteren fast vollständig. Der Streifen im Roth verschwindet auf Zusatz von Alkali oder Alkalicarbonat, erscheint aber nach Einleiten von CO_2 wieder. In verschlossenen Gefässen gehaltene Methämoglobinlösungen verlieren den Streifen im Roth erst lange, nachdem durch die Fäulniss das Oxyhämoglobin zu Hämoglobin reducirt und aller Sauerstoff der Luft aufgebraucht ist. Durch Wasserstoffgas werden (entgegen Jaederholm) Methämoglobinlösungen nicht verändert. — Lösungen von Schwefelmethämoglobin, durch Einleiten von H_2S und O_2 in Lösungen von Blutkörperchen und Oxyhämoglobin, zeigen dunkelgrüne Farbe, scheiden beim Verdünnen mit Wasser Niederschläge von hellgrüner Farbe ab, welche in wenig Natronlauge gelöst durch CO_2 wieder fällbar sind; der Niederschlag ist in verdünnter Kochsalzlösung unlöslich. Die Lösungen zeigen Absorptionsstreifen in Roth und Grün, darunter in den meisten Fällen die Streifen von Oxyhämoglobin oder Hämoglobin. Natronlauge in der Kälte verändert den charakteristischen Streifen in Roth wenig, Aetzkali bei erhöhter Temperatur bringt ihn zum Verschwinden. Natronlauge und Schwefelammon rufen die Streifen des Hämochromogens hervor.

Krüger.

Untersuchungen über die Verfahren zur Elimination des Kohlenoxydes, von L. de Saint Martin (*Compt. rend.* 112, 1232—1235). Die Versuche des Verfassers zeigen, dass in einem Gemische von mit Sauerstoff gesättigtem und von mit Kohlenoxyd gesättigtem Blute bei 38° unter Luftabschluss eine gewisse Menge Kohlenoxyd schliesslich verschwindet und wahrscheinlich zu Kohlensäure wird.

Gabriel.

Berichtigungen für die Referate:

Jahrg. XXIV, No. 11, S. 513, Z. 14 v. u. lies: »gleich« statt »noch«.
» » » » » 514, » 8 v. o. lies: »Lemoine«.
» » » » » 514, » 9 v. o. lies: »gewöhnlichem« statt »gewissem«.
» » » » » 514, » 19 v. o. lies: »Dissociationscurve« statt »Dissociationsgrenze«.
» » » » » 515, » 6 v. o. und folgende muss es heissen: »Als z. B. Chlorstrontium von der Zusammensetzung $SrCl_2$, 5.8 H_2O zusammengebracht wurde mit Proben, die 5.0 oder 3.4 oder 2.6 H_2O enthielten, zeigte sich bei wochen- und monatelangen Beobachtungen keine etc.«.
» » » » » 515, » 6 v. u. lies: »des Verlaufes«.
» » » » » 516, » 6 v. o. lies: »geringere« statt »geringe«.
» » » » » 516, » 9 v. o. lies: »in gleichen« statt »zu gleichem«.
» » » » » 517, » 8 v. u. lies: »neue« statt »freie«.
» » » » » 518, » 12 v. u. lies: »Ramsay«.
» » » » » 520, » 18 v. u. lies: »und als Gas« statt »nur als Gas«.

Bericht über Patente

von

Ulrich Sachse.

Berlin, den 27. Juni 1891.

Metalle. M. Fr. Coomes und A. W. Hyde in Louisville, Grafschaft Jefferson, Staat Kentucky (V. St. A.). Verfahren zur Bereitung von Stahl. (D. P. 55711 vom 26. Februar 1890, Kl. 18.) Schmiedbares Gusseisen oder schwach gekohlter Stahl wird behufs Carburirung in weissglühendem Zustande in ein Bad getaucht, welches aus einer wässerigen Lösung von Säuren der Milchsäurereihe oder Säuren der Oxalsäurereihe oder deren Alkalisalzen besteht. An Stelle der genannten Stoffe kann auch ein Gemisch von Honig oder Zucker aller Art mit Alkalien angewendet werden. Als Beispiele eines Kohlungsbades dienen folgende:

1. Zucker oder Melasse 0.5 g; kaustisches Kali oder Natron 2.8 g; Wasser 5 L, oder

2. Doppeltweinsaures Kali 113 g; oxalsaures Kali 113 g; Wasser 4.5 L.

G. W. Cummins in Vienna, County of Warren, State of New-Yersey (V. St. A.). Verfahren zum Tempern von Eisen und Stahl. (D. P. 55549 vom 18. Mai 1890. Kl. 18.) Um den Zutritt der atmosphärischen Luft zu den Metallen während des Temperns zu verhindern, wird das Eisen bezw. der Stahl in einem Behälter, welcher von einem zweiten, grösseren Behälter umgeben ist, eingeschlossen und der zwischen beiden Behältern befindliche Zwischenraum mit einem nicht oxydirenden Gas angefüllt.

H. Schönwälder in Friedenshütte bei Morgenroth, O.-Schl. Siemens-Martin-Ofen. (D. P. 55707 vom 21. August 1890. Kl. 18.) Jeder der Siemens'schen Wärmespeicher wird durch eine Zwischenwand getheilt, sodass aus vier nunmehr acht Wärmespeicher entstanden sind, von welchen je ein Kanal nach dem Ofen führt. Der Ofen hat demnach auf jeder Seite, statt wie bisher einen grossen, zwei kleine Luft- und ebenso zwei kleine Gaswärmespeicher. Durch die Luftwärmespeicher zieht Luft, durch die Gaswärmespeicher Gas in den Ofen, die Mischung findet im Ofen nach wie vor statt; eine Mischung in den Kanälen würde eine Explosion hervorrufen. Der abströmende Zug durchstreicht die gegenüberliegenden, früheren zwei, jetzt getheilten,

also vier Wärmespeicher und geht, wie früher, durch zwei Reversirventile in den Essenkanal. Sowie die Reversirglocken umgeschaltet werden, geht das einströmende Gas und die einströmende Luft umgekehrt durch die gegenüberliegenden Wärmespeicher zum Ofen und entweicht durch die diesseitigen. Es werden demgemäss die beiden Reversirventile im regelmässigen Betriebe abwechselnd so gestellt, dass durch die erhitzten Wärmespeicher das Gas zugeleitet und durch die abgekühlten Wärmespeicher die Verbrennungsproducte zum Wiedererhitzen abgeleitet werden.

B. Versen in Dortmund. Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Bessemer-Birnen-Böden. (D. P. 56181 vom 15. Mai 1890. Zusatz zum Patent 30634 vom 23. April 1884, Kl. 18.) Das Verfahren zur Herstellung von Bessemer-Birnen-Böden wird dahin abgeändert, dass die Windlöcher nicht nach dem Stampfen, sondern gleichzeitig damit eingestochen oder eingebohrt werden. Der im Hauptpatent geschützte Stampfapparat erhält eine selbstthätige Regulirung der Schläge, entsprechend den Durchmessern der jeweiligen Stampfkreise, um eine möglichst gleichmässige Vertheilung der Schläge auf die Stampffläche hervorzurufen.

Ed. Cl. Müller in New-York (V. St. A.). Herstellung einer aus Blei, Antimon, Graphit, Zinn und Wismuth bestehenden Legirung für Antifrictionszwecke. (D. P. 55697 vom 11. Juni 1890, Kl. 40.) Geschmolzenes Blei wird zunächst mit geschmolzenem Antimon vermischt. In diese Mischung wird gepulverter Graphit eingerührt und dann geschmolzenes Wismuth zugegeben. Behufs Erhöhung der Güte der Legirung kann noch etwas Silber oder Aluminium hinzugefügt werden. Als Beispiel diene folgende Vorschrift: Blei 36 kg; Antimon 7 kg; Zinn 2.25 kg; Wismuth 0.115 kg; Graphit 0.230 kg und eventuell Silber 0.115 kg; Aluminium 0.115 kg.

G. Stöckel in Flensburg. Verfahren zur Herstellung einer als Löthzinn zu verwendenden Legirung. (D. P. 56241 vom 4. Juni 1890, Kl. 40.) Zur Herstellung von 100 kg Legirung, die ebenso verwendet werden kann, wie das bekannte Löthzinn, wird zuerst $^1/_2$ kg bestes Kupfer in einem Tiegel bei circa 1200° C. zum Schmelzen gebracht. Unter stetem Umrühren und stetem Flüssighalten werden dem Kupfer nach und nach 7 kg Antimon hinzugefügt, die sich mit dem Kupfer innig verbinden. Während dieser Zeit wird die Temperatur des Schmelztiegels allmählich von 1200° bis auf 600° C. zurückgeführt. — Der stets flüssig zu erhaltenden Mischung werden hierauf unter fortwährendem Umrühren erst $24^1/_2$ kg Zinn und dann 28 kg Blei zugesetzt. Nachdem sich die ganze Legirung

innig verbunden hat, wird sie in dem Augenblick, in welchem die flüssige Masse anfängt, eine blanke Oberfläche zu zeigen, aus dem Tiegel in entsprechende Formen gegossen.

F. W. Lührmann in Düsseldorf. Selbstthätige Vorrichtung zum Abkühlen und Verladen von feurig-flüssiger Schlacke. (D. P. 56386 vom 13. September 1890, Kl. 40.) Die Vorrichtung besteht aus einer eisernen Trommel, welche auf Rollen gelagert ist und vermittelst einer Antriebsvorrichtung in langsame rotirende Bewegung versetzt wird. In dieser Trommel ist eine Anzahl conischer Coquillen aus geeignetem Material so eingesetzt, dass sie die Oeffnung nach dem Innern der Trommel kehren, wobei durch passende Dichtungsringe das Eindringen von Wasser in diese verhütet wird. Der untere Theil der Trommel taucht in ein Wasserbassin; der obere ist von einer an dieses anschliessenden Blechhaube mit Schornstein umgeben, welche bestimmt ist, Dämpfe und Gase abzuleiten. Die Schlacke fliesst durch eine Rinne in die Coquillen. Letztere bewegen sich nun mit der Trommel im Kreise. Von oben her strömt Kühlwasser aus einer Rohrleitung auf die Böden der Coquillen, diese einhüllend und dann in das Bassin fliessend, wo ein Ueberlaufrohr es ablaufen lässt. Die erstarrten Schlackenklumpen, welche die Form der Coquillen angenommen haben, fallen aus diesen in einen Sammeltrichter mit Klappe, aus welchem sie dann den für den Weitertransport bestimmten Gefässen (Kippwagen, Seilbahnwagen u. a.) überliefert werden können.

The Electric Construction Corporation, Limited in Worcester House Wallrook, London und in Wolverhampton, England. Elektrischer Schmelzofen. (D. P. 55700 vom 27. Juni 1890, Kl. 40.) In den Schmelzraum eines Schachtofens ragen von beiden Seiten her die Elektroden herein. Dieselben sind als Kohlencylinder angenommen und in metallenen Hülsen befestigt, welche durch Leitungsdrähte mit den betreffenden Polklemmen der Dynamomaschine verbunden sind. Die Metallhülsen (bezw. auch die Elektroden, wenn dieselben aus Metall hergestellt sind) können mit einer inneren Wasserkühlung versehen werden. Zum Anfeuern, bezw. zur Vermittelung der Herstellung des Stromkreises dienen dünne Kohlen- oder Metallstangen. Dieselben können durch besondere Löcher der mit den Metallhülsen elektrisch verbundenen Leiter oder durch centrale Kanäle in den eigentlichen Elektroden entweder nur von einer Seite her bis an die gegenüberliegende Elektrode heran, oder bis zum gegenseitigen Zusammentreffen von beiden Ofenseiten her in den Schmelzraum hereingeschoben werden. Entwickelte Gase und Dämpfe ziehen durch eine Oeffnung im oberen Schachttheil ab; die Schlacke wird abgelassen.

W. Stahl in Niederfischbach bei Kirchen a/Sieg. Verfahren zur Bearbeitung kupferkies-, eisenkies-, manganspath- und bitterspathhaltiger Spatheisensteine. (D. P. 56024 vom 21. März 1890, Kl. 40.) Bei der chlorirenden Röstung der genannten Erze wird dem Röstgut gegen Ende des Röstprozesses, nämlich zur Zeit der schwachen Rothgluth, Alkali- oder Erdalkalinitrat zugesetzt, um Manganchlorür und Kupfersulfür in Sauerstoffverbindungen überzuführen, so dass nach dem Auslaugen der Kupferverbindungen die Extractionsrückstände zur Erzeugung von Spiegeleisen verwendet werden können.

Deutsche Gold- und Silberscheideanstalt in Frankfurt a/M. Verfahren zur directen und vollständigen Entsilberung von Werkblei. (D. P. 56271 vom 29. Juni 1890, Kl. 40.) Behufs directer und vollständiger Entsilberung von Werkblei wird an Stelle des bisher gebräuchlichen Zinks ein- und dieselbe Menge einer Zinkaluminiumlegirung wiederholt in den flüssigen Werkbleisatz eingerührt. Durch das Aluminium soll eine Oxydation des Zinks verhindert werden, so dass die Absonderung der bekannten Zinksilberlegirung viel leichter und schneller von statten geht.

W. Minor in Antonienhütte, O./S. Verfahren zum Entschwefeln roher Zinkblende, sowie schwefelhaltiger Erze im Allgemeinen. (D. P. 56307 vom 4. April 1890, Kl. 40.) Zur Verminderung einer Entwickelung von schwefliger Säure beim Entschwefeln schwefelhaltiger Erze (Zinkblende etc.) werden letztere mit dolomithaltigem Galmei, Dolomit oder einem anderen Oxyd bezw. Hydrat der alkalischen Erden geglüht, wobei die Sulfite der letzteren entstehen. Die geglühte Masse wird zum Extrahiren der Schwefelverbindungen mit Wasser behandelt, worauf der ungelöste Rückstand in bekannter Weise zur Verhüttung gelangt.

G. Krause in Cöthen (Anhalt). Verfahren zur Verwerthung des bei den Zinkblende-Röstöfen abfallenden Flugstaubes. (D. P. 55676 vom 12. Juli 1890, Kl. 40.) Der Flugstaub der Zinkblende-Röstöfen soll in der Weise nutzbar gemacht werden, dass man denselben mit Wasser auslaugt und die Lösung, welche Zink- und Eisensulfat enthält, entweder mit Soda, oder Kalium- oder Ammoniumcarbonat fällt, wodurch künstlicher Galmei, sowie Alkalisulfat resultirt, oder mit Bariumnitrat fällt und dann die von dem erhaltenen Bariumsulfat getrennte Lösung von Zink- und Eisennitrat mit Soda oder Kalium- oder Ammoniumcarbonat fällt, wodurch künstlicher Galmei und Alkalinitrat gewonnen werden.

G. Gebring in Landshut (Bayern). Verfahren zur Herstellung eines Schmelzüberzuges für Metalle, Glas- und Thonwaaren. (D. P. 56218 vom 26. Januar 1890, Kl. 48.) Das Verfahren besteht in dem Auftragen, Trocknen und Einbrennen eines mit Fluss versetzten Pulvers von Graphit, Koks, Schlacke oder Kaolin oder einem dieser Stoffe, welche entweder mit Wasser oder einer mit Bleioxyden oder Bleiboraten abgekochten Leinölmischung abgerieben werden. Der aufgetragene Grundschmelz kann auch mit beliebigen anderen Schmelzfarben verziert werden. Letztere werden dann mit der vorgenannten Leinölmischung oder mit ätherischen Oelen oder mit Wasser angerieben und darauf auf dem Grundschmelz vor oder nach dem Einbrennen derselben aufgetragen oder eingeschmolzen.

Glas. M. Bauer in Berlin. Verfahren und Apparat zur Herstellung von Glasgefässen mittelst Pressluft. (D. P. 54912 vom 23. März 1889, Kl. 32.) Die zwecks Herstellung einer Flasche in die Flaschenform eingeführte Glasmasse wird durch den beweglich angeordneten Boden der Flaschenform in den Hals der letzteren gepresst, hierdurch der Hals der Flasche oder des Hohlkörpers durch Pressung geformt und dann durch Einblasen des durch die Form der Düse genau in einer Richtung bestimmten Luftstroms die Fertigstellung des Hohlkörpers bewirkt, welcher hierbei eine Wandstärke erhält, die genau durch Richtungsänderung des Luftstromes regulirt werden kann.

J. E. Mathewson in Bellefield Works, Sheffield. Vorrichtung zum Mattiren von Glaswaaren mittelst Sandschlamm. (D. P. 54988 vom 10. October 1889, Kl. 32.) Der in dem Sandstrahlgebläseapparat gebrauchte und abfallende Sandschlamm sammelt sich in einem Behälter mit konischem Boden, aus dem ihn eine Pumpe wieder dem Sandstrahlapparat zuführt. Die Pumpe wirkt gleichzeitig als Rührvorrichtung, um den Sandschlamm immer flüssig zu erhalten.

Thonwaaren. R. Heilmann in Stuttgart. Vereinigter Trocken- und Brennofen für feine Thonwaaren. (D. P. 54352 vom 28. August 1889, Kl. 80.) Durch Einsatzcanäle steht der Brennofen in unmittelbarer Verbindung mit dem Trockenofen. In letzterem erhalten die Waaren sowohl strahlende als auch directe Wärme.

J. F. Rühne in Berlin. Brennofen mit verstellbaren Trockenkammern und verstellbaren Wärmeüberträgern. (D. P. 54360 vom 25. Februar 1890, Kl. 80.) Ueber dem Brennofen sind verstellbare, über einander angebrachte und mit einander durch

gleichfalls verstellbare Zwischenkammern in Verbindung stehende Heiz- und Trockenkammern angeordnet. Die beweglichen Wände werden zweckmässig aus Eisenblech hergestellt. An Stelle der gebräuchlichen Heizdeckel sind zum Verschluss der Einführöffnungen der Brennkammern verstellbare, von leicht fortnehmbaren Mänteln umgebene Transmittoren angebracht, welche zur Verstärkung des Trocken- und Kühleffectes dienen; aus den Einfüllöffnungen der Brennkammern strömt die heisse Luft direct in die Trockenkammern.

W. Carius in Taucha. Verfahren zur Herstellung von gemusterten Platten aus Cement. (D. P. 54959 vom 6. April 1890, Kl. 80.) Mit Hülfe einer Bodenplatte, in welche eine herausheb bare Formplatte eingearbeitet ist, werden die farbigen Schichten hinter einander auf die Form- bezw. Bodenplatte aufgestreut, auf welche Oberfläche das übrige Cementgemisch aufgetragen wird, wodurch die eigentliche Platte hergestellt wird.

E. O. Schmiel in Leipzig-Gohlis. Verfahren zur Herstellung von Verblendsteinen durch Ueberziehen von gebrannten Ziegeln mit künstlicher Steinmasse aus Chlormagnesiumlösung und gebranntem Magnesit. (D. P. 55428 vom 27. Februar 1890, Kl. 80.) Gewöhnliche gebrannte Ziegeln werden mit einer luft- und wetterbeständigen, nicht abblätternden, farblosen oder gefärbten Steinmasse, welche aus concentrirter Chlormagnesiumlauge und gebranntem Magnesit besteht, durch einfache Ueberpinselung u. s. w. überzogen. Das feste Anhaften dieser streichbaren Masse erreicht man durch Tränken der Ziegeloberfläche mit Chlormagnesiumlösung vor dem Aufbringen der Masse, wohingegen ohne diese Vorbereitung der Ziegeln die aufgetragene Steinmasse beim Auftrocknen abbröckelt, indem der Ziegel aus der breiigen Steinmasse die Chlormagnesiumlösung heraussaugt.

Plastische Massen. J. G. Jarvis in Zylonite, Berkshire County, Massachusetts (V. St. A.). Verfahren zur Herstellung gemusterter Platten oder Folien aus Celluloïd, Xylonit und dergl. (D. P. 54819 vom 24. December 1889, Kl. 39.) Auf Platten aus weissem oder gefärbtem Celluloïd prägt man eine Zeichnung erhaben ein, färbt oder bemalt sie hierauf und versieht sie schliesslich mittelst polirter Walzen oder Platten unter gleichzeitiger Anwendung von Hitze und Druck mit Politur, wobei die Zeichnung auf der polirten Fläche in grosser Schönheit hervortritt.

A. und S. de Pont in Lancaster (England). Verfahren zur Herstellung einer elfenbeinähnlichen Masse. (D. P. 55246 vom 1. November 1889, Kl. 39.) Zur Imitation des Elfenbeins von Stosszähnen alter Elephanten werden 100 Th. Aetzkalk (CaO), 300 Th.

Wasser, 75 Th. Phosphorsäurelösung vom spec. Gew. 1.05—1.07, 0.16 Th. Calciumcarbonat, 1—2 Th. Magnesiumoxyd, 5 Th. gefälltes Thonerdehydrat, 20 Th. Albumin und 15 Th. Gelatine möglichst innig gemischt und zu einer teigartigen Masse durchknetet. Nach einigen Stunden, währenddes die chemische Einwirkung der Phosphorsäure ihr Ende erreicht, wird die Masse geformt und in einer gelüfteten Kammer 1—2 Tage lang bei 15—22° C. vorgetrocknet, worauf sie in mit Dampf auf etwa 132° erhitzten Formen einem Druck von etwa 300 kg auf 1 qcm ausgesetzt wird. Nachdem die Masse noch schliesslich 3—4 Wochen durch Lagern nachgetrocknet ist, kann sie wie natürliches Elfenbein geschnitten, gedreht und polirt werden. Die Masse soll die Eigenschaften und annähernd auch die chemische Zusammensetzung des natürlichen Elfenbeins besitzen.

Photographie, Reproduction etc. C. C. Schirm in Berlin. Neuerung in der Erzeugung von Magnesiumlicht. (D. P. 54423 vom 12. März 1890, Kl. 57.) In das Brenngaszuleitungsrohr eines Bunsenbrenners ist das Zuführungsrohr für das Magnesiumpulver derart angeordnet, dass die Zerstäubung und Fortbewegung des Pulvers von dem Gasstrom selbst bewirkt wird. Mittelst eines in die Gasleitung angeordneten, zusammendrückbaren Behälters kann ein plötzlich wirkender Druck erzeugt werden. Ausserdem ist an der Mündung des Bunsenbrenners eine Hülfsflamme angeordnet.

J. B. G. Bonnaud in London. Verfahren zur Herstellung von farbigen Bildern auf Leinwand, Holz und dergl. (D. P. 54715 vom 5. März 1890, Kl. 57.) Eine Glasplatte wird mit einer lichtempfindlichen Schicht aus Gummi arabicum oder Glucose, Kaliumbichromat und Ammoniak überzogen und unter einem Positivcliché belichtet, worauf die dunklen Farben je nach Maassgabe der Belichtung der verschiedenen Theile eingestäubt werden. Hierauf folgt eine zweite Belichtung unter einem Negativcliché und Einstäubung der lichten Farben nach Maassgabe der Belichtung der verschiedenen Theile, worauf die Farbenschicht mit Collodium nach vorhergehender Lackirung und Retouchirung überzogen wird. Die lichtempfindliche Schicht wird nunmehr mittelst eines Bades aus Seife und Chlorkalk ausgewaschen und auf die zu decorirende Leinwand, das Holz oder dergleichen, übertragen.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin S, Stallschreiberstr. 45/46.

Referate

(zu No. 14; ausgegeben am 21. September 1891).

Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

Ueber die Constitution der wässerigen Weinsäurelösungen, von Aignan (*Compt. rend.* **112**, 951). Verfasser vergleicht direct den osmotischen Druck von Weinsäure- und von Zuckerlösungen, indem er die Weinsäurelösungen in ein Osmometer bringt und dieses in eine Zuckerlösung taucht. Seine Resultate stimmen mit der Annahme, dass die Weinsäurelösung polymere Moleküle enthalte.

Horstmann.

Diskussion der Experimente von Biot bezüglich der Weinsäure in wässeriger Lösung bei Gegenwart von Kali oder Natron, von Aignan (*Compt. rend.* **112**, 1009). Aus seinen Versuchen über die Aenderung des Drehungsvermögens wässeriger Weinsäurelösungen glaubt Verfasser auf sprungweise Richtungsänderungen der darstellenden Kurve schliessen zu dürfen, durch die Bildung saurer Tartrate veranlasst. Biot hatte diese Erscheinung nicht beobachtet.

Horstmann.

Calorimetrische Untersuchungen über die Humussäure aus Zucker, von Berthelot und André (*Compt. rend.* **112**, 1237). Die Untersuchung erstreckt sich auf die Verbrennungswärme und auf die Einwirkung von Wasser und Alkalien.

Horstmann.

Ueber die specifischen Wärmen einiger Lösungen, von W. Timofejew (*Compt. rend.* **112**, 1261). Lösungen von Quecksilberchlorid und Cadmiumjodid in Aethyl- und Methylalkohol (letzteres Salz auch in Wasser) wurden auf ihre spec. Wärme zwischen 10 und 50° untersucht.

Horstmann.

Ueber die Elektrolyse des Chlorbaryums rein und mit Chlornatrium gemischt, von C. Limb (*Compt. rend.* **112**, 1434). Der Strom scheidet aus dem geschmolzenen Salze wohl Chlor, aber

kein metallisches Baryum ab. Es entsteht indessen auch kein Baryumoxyd in erheblicher Menge, sondern wahrscheinlich ein Subchlorid, was die Analyse des Verfassers zu bestätigen scheint. Horstmann.

Wirkung der Wärme auf die Lösungen der Chromoxydsalze; grüne Chromoxydsalze, von A. Recoura (*Compt. rend.* **112**, 1439). Aus seinen calorimetrischen Untersuchungen schliesst Verfasser, dass die durch Erhitzen grün gewordenen Lösungen der Chromoxydsalze (Sulfat) mehr freie Säure enthalten als die gewöhnlichen violetten Lösungen. Es bildet sich ein basisches Salz, wie schon van Cleef aus Diffusionsversuchen geschlossen, aber nicht durch einfache Dissociation, sondern infolge davon, dass das Chromoxyd in eine andere Modification mit geringerer Sättigungscapacität übergeht. Horstmann.

Ueber die elektromagnetische Drehung der Polarisationsebene in Flüssigkeiten, besonders in Salzlösungen, von H. Jahn (*Sitzungsber. Berl. Ak.* 1891, 237). Durch Versuche mit Wasser, Methyl- und Aethylalkohol, Aceton, Benzol, Toluol, Xylol und Gemischen derselben wurde zunächst bestätigt, dass die elektromagnetische Drehung nahezu proportional mit der Stromstärke wächst, und dass sich aus der Drehung von Lösungen die Constante der specifischen Drehung der gelösten Substanz annähernd berechnen lässt. Alsdann wurden diese Constanten für eine Reihe von Chloriden, Bromiden, Jodiden, Nitraten, Sulfaten und Carbonaten der Alkali- und alkalischen Erdmetalle, sowie des Cadmiums und Mangans ermittelt. Dieselben erwiesen sich für Salze mit gleichem negativen Bestandtheil meistens annähernd gleich gross, während die Vertauschung zweier bestimmter Säureradicale annähernd constante Unterschiede hervorbrachte. Diese Unterschiede sind jedoch verschieden von denen, welche sich nach Perkin zwischen organischen Verbindungen derselben Radicale (z. B. zwischen Chloriden und Bromiden) finden. Die Verschiedenheit lässt sich nicht durch elektrolytische Dissociation erklären, da die Constante der spec. Drehung von Salzen in alkoholischer Lösung, die nicht leitet, nicht anders gefunden wird als in wässeriger Lösung. Die weiteren Untersuchungen, welche sich auf den Zusammenhang der Drehung mit den magnetischen und optischen Eigenschaften der betreffenden Lösungen beziehen, haben vorläufig kein Interesse für den Chemiker. Horstmann.

Ueber Diffusion und Absorption durch Kautschuk, von H. Kayser (*Ann. Phys. Chim.*, N. F., **48**, 544). Die Versuche des Verfassers bestätigen, dass die Diffusion von Kohlensäure und von Wasserstoff durch Kautschuk, im Gegensatze zu anderen Fällen (siehe z. B. das folgende Referat), mit steigender Temperatur zunimmt, obwohl die Absorptionscoëfficienten auch hier abnehmen. Horstmann.

Ueber die Diffusion des Ammoniaks durch Wasser und durch Alkohol, von J. Müller (*Ann. Phys. Chim.*, N. F., **43**, 554). Die Diffusion von Ammoniak durch Wasser und durch Alkohol wächst mit steigender Temperatur nahezu proportional mit dem Absorptionscoëfficienten.

Horstmann.

Ueber die Reaction zwischen Ferrisalzen und löslichen Rhodaniden, von G. Magnanini (*Zeitschr. f. physikal. Chem.* VIII, 1). Auszügliche Mittheilung über photometrische Versuche, die Reaction von Ferrisalzen und Rhodankalium betreffend. Es ergab sich, dass die Färbung des Reactionsgemisches durch Ueberschuss der beiden reagirenden Stoffe in gleichem Verhältniss verstärkt wird. Daraus schliesst Verfasser, dass ein chemisches Gleichgewicht nach dem Schema:

$$FeCl_3 + 3\,KCNS \rightleftharpoons Fe(CNS)_3 + 3\,KCl$$

bestehe. Doppelsalzbildung, wie sie Krüss und Moraht annehmen, scheint ihm nicht betheiligt zu sein.

Horstmann.

Beiträge zur Kenntniss des Isomorphismus IV, von J. W. Retgers (*Zeitschr. f. physikal. Chem.* VIII, 6). Die Bildung farbiger Mischkrystalle aus farbigen und farblosen Salzen, und namentlich der continuirliche Uebergang von farbloser zu intensiver Färbung, geben nach dem Verfasser ein wichtiges und sehr überzeugendes Kriterium für wahren Isomorphismus ab. Zum Versuche eignen sich vortrefflich die stark gefärbten Salze der Mangansäure und Uebermangansäure. Dieselben können zur Vergleichung grosser Gruppen von Salzen dienen, indem man von dem Satze Gebrauch macht, dass zwei Salze unter einander isomorph sind, wenn beide mit demselben dritten Salze isomorphe Mischungen bilden können. Die Versuche erstreckten sich hauptsächlich auf die Perchlorate, die Sulfate, Seleniate und Chromate der Alkalien und des Silbers, und bestätigten im Wesentlichen die angenommenen Isomerieverhältnisse. Die reichhaltigen und ausführlichen Bemerkungen über die einzelnen Fälle können im Auszuge nicht wiederholt werden. — Mit den Sulfaten und Seleniaten zeigten sich nach der Färbemethode isomorph auch die gleich zusammengesetzten Wolframate und Molybdate des Kaliums. Dagegen besteht kein Isomorphismus mit den Telluraten.

Horstmann.

Reactionsgeschwindigkeit zwischen Metallen und Haloïden, von A. Schükarew (*Zeitschr. f. physikal. Chem.* VIII, 76). Verfasser liess Chlor, Brom und Jod in wässeriger Lösung bei Gegenwart der Kaliumsalze auf einige Metalle (Zn, Al, Fe, Sn) einwirken und maass die während bestimmter Zeit verbrauchte Menge der Haloïde.

Horstmann.

Ueber eine Beziehung zwischen den Affinitäts- und den Theilungscoëfficienten in nicht mischbaren Lösungsmitteln, von P. Aulich (*Zeitschr. f. physikal. Chem.* VIII, 105). Mittheilung aus einem älteren Briefe des Verfassers an den Herausgeber, wodurch dem Ersteren Prioritätsansprüche in Betreff eines in folgender Mittheilung von Nernst behandelten Gegenstandes gesichert werden sollen.

Horstmann.

Vertheilung eines Stoffes zwischen zwei Lösungsmitteln und zwischen Lösungsmittel und Dampfraum, von W. Nernst (*Zeitschrift f. physikal. Chem.* VIII, 110). Ueber den wesentlichen Inhalt dieser Arbeit ist bereits früher (*diese Berichte* XXIV, Ref. 65 und 519) nach anderer Quelle berichtet worden. Folgende Sätze seien hier noch hervorgehoben: Das Henry'sche Absorptionsgesetz gilt nach van't Hoff, wenn ein Stoff in Lösung und im Gaszustand gleiche Moleculargrösse besitzt, d. h. ohne Hypothese gesprochen, wenn bei gleicher Concentration des Stoffes der Gasdruck und der osmotische Druck gleich gross sind. Unter dieser Bedingung ist also $c = k\,p$, wo c die Concentration in der Lösung, p den Partialdruck des löslichen Gases über der Lösung und k den Löslichkeits- (Absorptions-) coëfficienten bedeutet. Unter derselben Bedingung vertheilt sich ein Stoff zwischen zwei Lösungsmitteln nach einem constanten Verhältniss, unabhängig von der Concentration (Vertheilungssatz). Denn die beiden Lösungen sind miteinander im Gleichgewicht, wenn jede mit dem löslichen Stoff im Gaszustand unter gleichem Partialdruck im Gleichgewicht wäre. Es ist $c_1/c_2 = k_1/k_2$. Die Constante k_1/k_2 nennt Verfasser den Theilungscoëfficient. — Wenn mehrere Stoffe gleichzeitig vorhanden sind, so gelten dieselben Sätze für jede einzelne Molekülgattung, und zwar auch dann, wenn die verschiedenen Molekülgattungen nicht chemisch unabhängig sind, sondern durch beliebige Vorgänge auseinander entstehen können. Das chemische Gleichgewicht, welches solche Vorgänge hervorbringt, wird in jedem Medium durch das Guldberg-Waage'sche Gesetz der Massenwirkung geregelt. Die Constanten dieses Gesetzes für verschiedene Medien sind aber nicht unabhängig von einander. Ist für einen bestimmten Vorgang die Constante für den Gaszustand gegeben und die Löslichkeitscoëfficienten der betheiligten Stoffe für irgend ein Lösungsmittel, so lässt sich die Coaffinitätsconstante für dieses Lösungsmittel leicht berechnen, und ebenso für ein zweites Lösungsmittel, wenn die Theilungscoëfficienten für die betheiligten Stoffe bekannt sind. Durch die Einführung der Löslichkeits- resp. Theilungscoëfficienten wird also dem Einfluss des Lösungsmittels Rechnung getragen. Der öfter gehörte Vorwurf gegen die neuere Lösungstheorie, dass sie den Einfluss des Lösungsmittels aufser Acht lasse, ist nicht gerechtfertigt. Wenn

z. B. gesagt wird, das Wasser besitze in exceptionellem Maasse die Fähigkeit, gelöste Stoffe elektrolytisch zu dissociiren, so heisst das mit anderen Worten, die Löslichkeitscoëfficienten der Ionen in Wasser besitzen eine exceptionelle Grösse. »Vielleicht wird Manchem letztere Annahme weniger ungeheuerlich erscheinen als erstere.« Horstmann.

Die Farbenänderung von Salzlösungen, von D. Isaachsen (*Zeitschr. f. physik. Chem.* VIII, 145). Verfasser fand die Angabe von E. Wiedemann, dass die Curve der Leitfähigkeit des Kupferchlorids in wässeriger Lösung mit steigender Temperatur bei ca. 60° eine plötzliche Krümmungsänderung erfährt, nicht bestätigt. Eine Erklärung des Farbenwechsels der Lösung kann also auf das elektrische Verhalten nicht gegründet werden. Auch ergiebt sich bei 0° nach dem Gefrierpunkt und bei 100° nach dem Siedepunkt gleiches Molecular-gewicht des gelösten Salzes. Die Farbenänderung rührt also auch nicht von einer Aenderung des Molecular-gewichtes her. Horstmann.

Zur Lehre von der Verdunstung, von C. Schall und L. Kossakowsky (*Zeitschr. f. physikal. Chem.* VIII, 158). Historische Einleitung und Beschreibung der Beobachtungsmethode. Die Resultate folgen in einer Fortsetzung. Horstmann.

Ueber die molecularen Aenderungen der Metalle nach ihrer elektrischen Leitfähigkeit, von H. Le Chatelier (*Zeitschr. f. physik. Chem.* VIII, 183). Verfasser hat die Leitfähigkeit einiger Metalle und Legirungen bei veränderlicher Temperatur untersucht, um Aufschlüsse zu erlangen über die Ursache, welche die Veränderungen der mechanischen Eigenschaften der Metalle beim Erhitzen bedingt. Horstmann.

Die Grösse des Druckes bei coexistirenden Phasen von Mischungen, besonders bei Salz- und Säurelösungen, von D. J. van der Waals (*Zeitschr. f. physikal. Chem.* VIII, 189). Im Anschluss an seine früheren Untersuchungen (*diese Berichte* XXIII, Ref. 265) sucht Verfasser nachzuweisen, dass man die gegenseitige Einwirkung von Lösungsmittel und gelöstem Stoff nicht ausser Acht lassen darf, wenn die Eigenschaften der Lösungen und namentlich die Abweichungen von den einfachen Gesetzen vollständig erklärt werden sollen. Auch für verdünnte Lösungen genügt die Annahme elektrolytischer Dissociation allein noch nicht. Diese Annahme erscheint aber auch nach der Theorie des Verfassers nothwendig. Horstmann.

Die Formel der elektrolytischen Dissociation, von J. D. van der Waals (*Zeitschr. f. physikal. Chem.* VIII, 215). In dieser Mittheilung wird näher der Einfluss besprochen, welchen die gegenseitige Anziehung zwischen den Molekülen des Lösungsmittels und

der gelösten Stoffe auf den Gang der elektrolytischen Dissociation haben muss. Dass ein solcher Einfluss angenommen werden muss, schliesst Verfasser namentlich daraus, dass die elektrolytische Leitfähigkeit desselben Stoffes in verschiedenen Flüssigkeiten bei gleicher Concentration verschieden gross ist, ferner dass die Dissociationswärme bald positiv, bald aber auch negativ sein kann, endlich dass die Leitfähigkeit mit abnehmender Concentration öfters ein Maximum erreicht, während die elektrolytische Dissociation an sich continuirlich zunehmen sollte. Diese Erscheinungen werden aus der Moleculartheorie zu erklären versucht. Horstmann.

Zur Praxis der Bestimmung von Moleculargewichten nach der Siedemethode, von E. Beckmann (*Zeitschr. f. physikal. Chem.* VIII, 223). Verfasser hat das Siedegefäss seines Apparates mit einem Mantel umgeben, in welchem das reine Lösungsmittel siedend erhalten wird. Es wird dadurch eine raschere Eintstellung auf constante Temperatur erreicht und es genügen ebenso geringe Mengen wie bei der Gefriermethode. Vor Allem aber wird es möglich, höher siedende Lösungsmittel zu verwenden, wie z. B. Controlversuche mit Anilin beweisen. Horstmann.

Anzeige des allgemeinen Gesetzes, nach welchem die Temperatur des Zustandswechsels unter jeglichem Druck in einfacher Weise von der chemischen Constitution der Körper bestimmt wird, von G. Hinrichs (*Zeitschr. f. physikal. Chem.* VIII, 229). Eine auszügliche Inhaltsangabe ist nicht möglich. Horstmann.

Ueber die Capillaritätsconstanten organischer Stoffe in wässeriger Lösung, von J. Traube (*Lieb. Ann.* 265, 27). Auf die Resultate dieser Arbeit und die Bedeutung, welche sie für die Theorie der Lösungen haben soll, hat Verfasser bereits mehrfach in *diesen Berichten* XXIII, 3525, 3589, XXIV, 741 hingewiesen. Horstmann.

Absorptionsspectralanalyse sehr verdünnter Lösungen, von O. Knoblauch (*Habilitationsschrift*, Erlangen 1891). Nach den spectralanalytischen Untersuchungen des Verfassers zeigen sehr verdünnte Lösungen farbiger Salze im Allgemeinen kein anderes Absorptionsspectrum als concentrirtere. Da nun »der stärkste Eingriff, den ein Molekül erleiden kann, der Zerfall in Ionen«, nach des Verfassers Ansicht sicherlich eine Aenderung der Absorption herbeiführen müsste, so scheint ihm sein Resultat im Widerspruch mit der Dissociationshypothese. An Chromsalzen wurde allerdings eine Aenderung des Spectrums mit wachsender Verdünnung beobachtet, welche durch hydrolytische Zersetzung erklärt wird. — Ferner giebt das Natriumsalz des Eosins noch bei äusserster Verdünnung eine andere Lage der

Absorptionsstreifen als das Kupfersalz. Da nun nach seiner Annahme bei solcher Verdünnung die el. Diss. vollständig sein müsste und da alsdann das freie negative Ion, welches in beiden Salzen dasselbe ist, die Absorption verursachen müsste, so sieht er auch hierin einen entscheidenden Beweis gegen die Dissociationslehre. Horstmann.

Ueber Neutralisationswärmen, von E. Wiedemann (*Sitzungsber. d. physikal. Acad. Societät*, Erlangen 1891). Verfasser bemerkt, dass man die Gleichheit der Neutralisationswärmen verschiedener Säuren auch ohne die Dissociationstheorie erklären könne, wenn man die Annahme macht, dass die Vertauschung zweier Säureradicale in Säuren und in Salzen dieselbe Energiedifferenz bedingt. Auf das abweichende Verhalten der schwachen Säuren ist kein Bezug genommen. Horstmann.

Die elektromotorischen Kräfte der Polarisation, von M. Le Blanc, *Habilitationsschrift*, Leipzig 1891 (*Zeitschr. f. physik. Chem.* VIII, S. 299). Verfasser hat versucht, diejenigen elektromotorischen Kräfte zu bestimmen, welche eben hinreichen, um in verschiedenen Salzlösungen Zersetzung hervorzubringen. Als Zeichen der Zersetzung wurde ein plötzliches Ansteigen der Stromstärke bei continuirlich wachsender elektromotorischer Kraft, am Galvanometer beobachtet, angenommen. Es war in allen Fällen mehr oder minder deutlich ein solches Ansteigen zu erkennen. Aus seinen Beobachtungswerthen zieht Verfasser den Schluss, dass eine primäre Zersetzung des Lösungswassers viel häufiger anzunehmen ist, als bisher anerkannt war. Das gelöste Salz wird nur elektrolysirt, wenn seine Ionen sich leichter von ihren elektrischen Ladungen trennen als die Ionen des Wassers. Im andern Falle werden die letzteren an dem einen oder dem anderen, oder an beiden Polen primär abgeschieden. Dies macht sich an den Beobachtungen namentlich dadurch bemerklich, dass bei vielen Lösungen die nöthige elektromotorische Kraft einen bestimmten gleich grossen Maximalwerth besitzt. Wie die interessante Folgerung im Einzelnen näher begründet und vertheidigt wird, muss im Original nachgesehen werden. Horstmann.

Weitere Beobachtungen über den »schwarzen Schwefel« von Magnus, von Fr. Knapp (*Journ. f. prakt. Chem.* 43, 305—320). Der sogenannte schwarze Schwefel von Magnus wird zweckmässig und mit einer durchschnittlichen Ausbeute von 0.68 pCt. so dargestellt, dass ein mit Hülfe von Aether bereitetes inniges Gemisch von zehn Tropfen oder 0.38 g Mandelöl und 100 g Schwefelblüte in kleinen Portionen in einen auf Rothgluth erhitzten Tiegel eingetragen und der jeweilig entstandene schwarze Rückstand durch geeignete Regulirung der Flamme und fortwährende Unterhaltung eines Schwefeldampfes vor Anbrennen geschützt wird. Beim Glühen unter Luftabschluss verflüchtigen sich in den ersten Stunden etwa 70 pCt. des Körpers und

erst nach etwa 12 stündigem Erhitzen selbst kleiner Mengen gelangt man zu einem einigermaassen constanten Gewicht von etwa 5.5 pCt. des ursprünglichen. Das ursprüngliche Präparat enthält daher den Schwefel jedenfalls in zwei verschiedenen Zuständen, einen Theil als integrirenden Bestandtheil des Verkohlungsproductes, einen anderen im freien Zustand. Der freie, chemisch nicht gebundene Schwefel, kann unmöglich der gewöhnliche gelbe sein; er stellt vielmehr eine besondere Modification dar, die, leicht in gewöhnlichen Schwefel umsetzbar, doch im Uebrigen ein gänzlich abweichendes Verhalten zeigt. Die Temperatur seiner Umwandlung in Dampf liegt hoch über dem Siedepunkte des gelben Schwefels; der Dampf ist farblos, nicht braun; er entwickelt beim Erhitzen unter Luftzutritt schon vor Eintritt der sichtbaren Glühhitze schweflige Säure, ohne alle Feuererscheinung. Bekannt ist die Fähigkeit des Magnus'schen Schwefels, mit passenden Substraten eine blaue Farbe zu geben. Eine charakteristische Eigenthümlichkeit des blaufärbenden Schwefels ist, dass er stets nur in Gesellschaft eines anderen Körpers (schwefelhaltige Kohle, Schwefeleisen) auftritt, dem er fest anhaftet. Dieser Umstand und der leichte Uebergang in gelben Schwefel im freien Zustand erschweren die Reindarstellung des blaufärbenden Schwefels und die Feststellung seiner Natur (vergl. auch *diese Berichte* XXI, Ref. 602). Schotten.

Ueber eine neue Methode zur Messung elektromotorischer Kräfte und elektrischer Widerstände, von St. Pagliani (*Gazz. chim.* XXI, 449—454). Das Princip der Methode ist das folgende: Man bestimmt das Verhältniss der zu messenden elektromotorischen Kraft und einer solchen von bekannter Grösse dadurch, dass man ein auf letztere bezogenes Voltameter in einen von dem Stromkreise der ersteren abgezweigten Stromkreis einschaltet und nun den Widerstand im Hauptstromkreis so regulirt, dass am Voltameter gewisse Erscheinungen auftreten. Statt eines Elektrometers oder Galvanometers dient nämlich eine rein chemische Vorrichtung als Voltameter. Dieselbe besteht aus einer mit Jodkaliumlösung gefüllten Glasröhre; in die Enden derselben sind die Elektroden in Gestalt eines Kupferdrahtes als Kathode und eines etwa 0.25 mm starken Platindrahtes als Anode in geeigneter Weise eingeführt. Die geringste elektrolytische Zersetzung wird an dieser Anode leicht bemerkt, da man der die Füllung der Röhre darstellenden 20—25 procentigen Jodkaliumlösung etwas Stärkekleister hinzugefügt hat. Man ändert nun den Widerstand im Schliessungskreise, durch welchen der von der zu messenden elektromotorischen Kraft gelieferte Strom hindurchfliesst, so lange bis in dem oben beschriebenen Voltameter soeben eine Jodausscheidung erfolgt. Die untersuchte elektromotorische Kraft wird sich nun zu einer anderen von bekannter Grösse verhalten wie

die Widerstände, welche in beiden Fällen im Hauptstromkreis vorhanden waren, um im Voltameter den Beginn der Blaufärbung hervorzurufen. Zur Hervorbringung einer elektromotorischen Kraft von bekanntem Werthe wurden ein und mehrere Daniell'sche Elemente benutzt. Es zeigte sich, dass bei der Anordnung des Apparates eine elektromotorische Kraft von nicht unter 0.6 Volt gemessen werden konnte. Es erhellt, dass man nach dieser Methode auch, mutatis mutandis, elektrische Widerstände messen kann. Foerster.

Katalytische Wirkung der Säuren auf die Reactionsgeschwindigkeit zwischen Wasserstoffsuperoxyd und Jodwasserstoff, von G. Magnanini (*Gazz. chim.* XXI, 476—490). Die Reaction zwischen Wasserstoffsuperoxyd und Jodwasserstoffsäure wird durch anwesende Mineralsäuren nicht in demselben Sinne beeinflusst wie die Reaction zwischen Bromsäure und Jodwasserstoffsäure (vergl. *diese Berichte* XXIII, Ref. 541). Während in diesem Falle auf vermehrten Säurezusatz die Beschleunigung der Reaction sehr viel rascher zunahm als dieser, wird dieselbe bei der Reaction zwischen Wasserstoffsuperoxyd und Jodwasserstoffsäure durch vermehrten Säurezusatz zwar gesteigert, aber die Geschwindigkeit wächst, wenn freilich auch nur um ein Geringes, langsamer als jener. In der eben beschriebenen Weise wirken alle untersuchten Säuren, von denen besonders der Einfluss der Salzsäure und derjenige der Schwefelsäure sehr genau studirt wurden. Die durch Säurezusatz bewirkte Beschleunigung ist bei Salzsäure und Salpetersäure ihren Affinitätscoëfficienten entsprechend die gleiche und ist auch bei den anderen zur Untersuchung herangezogenen Säuren, wie solches stets beobachtet ist, um so grösser, je grösser deren Affinität ist. Foerster.

Ueber die Herstellung und die Sublimation des Antimontrichlorids, von C. Hensgen (*Rec. trav. chim.* IX, 301—304). Die Herstellung des Präparates erfolgte in der gewöhnlichen Weise, doch hat der Verfasser einen einfachen Apparat mit Hülfe eines Siedekolbens construirt, welcher sich selbst regulirt und die Darstellung grösserer Mengen von Antimontrichlorid gestattet. Freund.

Ueber die Zersetzung des Kaliummanganats durch die Ammoniumsalze, von J. W. Retgers (*Rec. trav. chim.* X, 1—3). Fügt man zu einer Lösung von mangansaurem Kali eine stark ammoniakalische Lösung von Ammonsulfat oder einem anderen Ammonsalz, so bildet sich Kaliumpermanganat unter Abscheidung von Braunstein. Der Vorgang erklärt sich dadurch, dass aus dem Kaliummanganat durch das Ammonsalz freie Mangansäure abgeschieden wird, die unfähig ist, sich mit Ammoniak zu vereinigen und sofort zerfällt. Freund.

Eine neue Reihe von Fluorverbindungen des Molybdäns. [Vorläufige Mittheilung], von A. Piccini (*Atti d. R. Acc. d. Lincei*, Rndct. 1891, I. Sem. 267). Löst man in der Wärme normales Kaliumoxyfluormolybdat in neutralem, etwa 4procentigem Wasserstoffsuperoxyd, so erhält man eine gelbe Lösung, welche beim Erkalten rein gelbe, glänzende Blättchen ausscheidet. Der neuen Verbindung kommt die Formel MoO_3Fl_2, 2 KFl, H_2O zu. Beim Erhitzen über 120° giebt sie Sauerstoff ab unter Bildung von MoO_2Fl_2, 2 KFl, und ihre schwefelsaure Lösung reducirt Kaliumpermanganat unter Sauerstoffentwickelung. In Wasser löst sich die Verbindung in der Kälte wenig, in der Wärme reichlich; auch in Flussäure löst sie sich mit gelber Farbe, verhält sich also anders als die Fluoroxypertitanate, welche sich farblos in Flussäure auflösen. Die Reaction der Fluoroxymolybdate und -wolframate mit Wasserstoffsuperoxyd wird weiter studirt, und nähere Mittheilungen darüber stehen in Aussicht.

Foerster.

Untersuchungen über das Nickeltetracarbonyl, von L. Mond und R. Nasini (*Zeitschr. f. physikal. Chemie* VIII, 145 und *Atti d. R. Acc. d. Lincei, Rndct.* 1891, I. Sem., 411—418). Das von L. Mond in Gemeinschaft mit Langer und Quincke zuerst dargestellte Nickeltetracarbonyl (*diese Berichte* XXIII, Ref. 628 und XXIV, 2248) ist von den Verfassern in Bezug auf seine physikalischen Eigenschaften studirt worden. Die aus der Dampfdichte früher gefundene Molecargrösse $Ni(CO)_4$ wurde auch durch die Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung der benzolischen Lösungen bestätigt. Es wurde ferner gefunden $d_{0°} = 1.35613$; der mittlere kubische Ausdehnungscoëfficient ist zwischen 0° und 36° = 0.001853, sodass die Dichte beim Siedepunkt = 1.25406, also das Molecularvolumen = 136.04 ist. Von besonderem Interesse sind die Untersuchungen über das Brechungsvermögen des Nickeltetracarbonyls. Berechnet man nämlich aus demselben die Atomrefraction des Nickels unter der sehr wahrscheinlichen Voraussetzung, dass der Antheil, den die Gruppe CO an der Molecularrefraction nimmt, kein anderer sei als der, den dieselbe sonst für sich in Anspruch nimmt, so findet man für die n-Formel den Werth 24.09, für die n^2-Formel den Werth 15.67, für den Strahl H_α. Diese Zahlen sind also sehr wesentlich höher als diejenigen, welche aus früheren Beobachtungen am Nickelsulfat und Nickelchlorid berechnet und von den Verfassern durch neue Bestimmungen bestätigt sind. Dieselben schwanken für die n-Formel um den Werth 10, für die n^2-Formel um den Werth 4.0—4.5. Noch geringer sind die Zahlen, welche von Kundt u. A. für den Brechungsexponenten des metallischen Nickels gefunden worden sind, nämlich 6.12 bezw. 3.13. Es liegt also hier eine Bestätigung der Annahme vor, dass mit steigender Valenz eines Elementes auch sein Brechungsvermögen zunimmt,

indem das sonst zweiwerthig auftretende Nickel im Nickeltetracarbonyl die von Mendelejew für dasselbe (Gruppe VIII) vorausgesagte Achtwerthigkeit besitzt.

Foerster.

Ueber einige Mineralien von Leadhills, von N. Collie (*Abstr. of the Proc. of the Chem. Soc.* 60, 121). Bei Gelegenheit von Analysen der in der Gegend von Leadhills in den südlichen Hochlanden von Schottland vorkommenden Bleimineralien wurden zwei neue Mineralien aufgefunden, nämlich ein Pyromorphit, welcher sowohl Kupferoxyd als auch Vanadinsäure enthielt, und ein Arragonit, in welchem ein Theil des Calciumcarbonates durch Bleicarbonat ersetzt ist.

Foerster.

Ueber Cuprijodid und die Einwirkung von Jodiden auf Kupfersalze, von D. J. Carnegil (*Abstr. of the Proc. of the Chem. Soc.* 61, 2). Wird Cuprijodid mit Jod und Wasser einige Minuten in einer fest verschlossenen Flasche bei 80° behandelt, so wird eine Lösung erhalten, welche 0.82 g Cuprijodid in 100 ccm enthält. Das Salz in festem Zustande zu gewinnen, gelang nicht. Durch Digestion von Kupfer mit Baryumjodid wurde das wohl definirte Salz, CuJ_2, $2CuO$, $4H_2O$ erhalten. Der Verfasser sucht die Erklärung dafür, dass concentrirte Lösungen von Cuprijodid weder aus löslichen Jodiden und Kupfersalzen noch aus Jodwasserstoff und Kupferhydroxyd erhalten werden, in dem Umstande, dass Jodwasserstoffsäure und Jodide für Jod besondere Affinität besitzen, und dass die Ausscheidung festen Jods in einer Lösung von Cuprijodid das Gleichgewicht stört. Eine absolute Unbeständigkeit kommt dem Cuprijodid nach Ansicht des Verfassers nicht zu.

Foerster.

Ueber die aus den Absorptionsspectren sich ergebenden Beziehungen des Eisens zum Kobalt, von W. J. Russel und W. J. Ortman (*Abstr. of the Proc. of the Chem. Soc.* 62, 14—15). Löst man Eisen- bezw. Kobaltchlorid in starker Salzsäure, so werden die breiten Absorptionsbänder, welche man sonst beobachtet, in schmalere Banden aufgelöst. Die so erhaltenen Spectren zeigen, wie durch eine Abbildung dargestellt ist, sehr grosse Aehnlichkeit, indem mehrere Banden fast genau zusammenfallen. Eisenchlorür giebt ein solches Spectrum nicht. Die Mengen von Eisen bezw. Kobalt, welche gelöst sein müssen, um gleiche Intensität der Spectren zu erreichen, sind nahezu gleich.

Foerster.

Das Atomgewicht des Sauerstoffes, von W. A. Noyes (*Americ. Chem. Journ.* 13, 354). Nach E. H. Keiser soll in die Atomgewichtsbestimmung des Verfassers eine Fehlerquelle damit hineingeleitet worden sein, dass die zum Trocknen des Wasserstoffes benutzten Kalistückchen Luft enthalten. Verfasser bestimmte den Luftgehalt des Kalis

und fand denselben so gering, dass dadurch das Atomgewicht des Sauerstoffes von 15.896 nur auf 15.898 erhöht worden wäre (siehe *diese Berichte* XXIV, 238 und Ref. 441). Schertel.

Allotropisches Silber. III. Blaues Silber, lösliche und unlösliche Formen, von M. Carey Lea (*Americ. Journ. of Science* [3] 41, 482—489; vergl. *diese Berichte* XXIV, Ref. 296 und 521). In zwei Litern Wasser werden 40 g Natriumhydroxyd und die gleiche Menge Dextrin gelöst und zu der klaren Lösung 28 g Silbernitrat in wenig Wasser allmählich zugegeben. Die Lösung erscheint dann tief schwarz, in Verdünnung roth. Durch verdünnte Salpetersäure oder Schwefelsäure wird das Silber gefällt; durch Auswaschen auf dem Filter gehen nur Spuren in Lösung, dieselbe tief roth färbend. Eine geringe Menge Natriumphosphat fällt aus der alkalischen Lösung das Silber mit der Farbe des Kupferrubins, die durch längeres Waschen in Grün übergeht. Wird der Niederschlag auf Papier gestrichen und getrocknet, so nimmt er lebhaften Metallglanz an. Der Niederschlag enthält organische Substanz, welche nicht ausgewaschen werden kann. — Eine Lösung von Gallusgerbsäure in alkalischen Carbonaten giebt mit Silbernitrat eine vollkommene Lösung, der vorigen ähnlich. Verdünnte Säuren fällen daraus das Silber, welches zu einer stark metallglänzenden Masse von bläulich stahlgrauer Farbe eintrocknet. Auch diese Formen des allotropischen Silbers sind fähig, vor dem Uebergange in den krystallinen Zustand in Uebergangszuständen zu verharren. Verfasser hält es für möglich, dass wir in den allotropischen Formen das Silber in freien Atomen vor uns haben. Schertel.

Verbindungen der Oxyde des Phosphors mit Schwefelsäureanhydrid, von R. H. Adie (*Chem. Soc.* 1891, 230—233). Lässt man phosphorige Säure, H_3PO_3, möglichst langsam in kleinen Antheilen auf eine etwa 2 mm starke Schicht von Schwefeltrioxyd fallen, welches durch eine Kältemischung abgekühlt wird, so vereinigen sich beide unter Entbindung von schwefliger Säure zu $H_3PO_4 . 3SO_3$, einer zähen, an der Luft rauchenden Flüssigkeit. Eine Ausscheidung von Schwefel findet nur statt, wenn die phosphorige Säure zu rasch zugegeben wird und die Temperatur zu schnell steigt. — Wirft man Phosphor in dünnen Platten auf flüssiges Schwefelsäureanhydrid, so entwickelt sich schweflige Säure und weisse Flocken scheiden sich aus. Der Analyse gemäss lässt sich der weissen Verbindung die Formel $3P_2O_4, 2SO_3$ zuschreiben. Nach mehrwöchigem Stehen oder beim Erhitzen auf 60° zerfällt sie zu Phosphorsäureanhydrid und Schwefeldioxyd. Im Lichte wird sie rasch geschwärzt. Schertel.

Einwirkung von Phosphorylchlorid auf Phosphorpentoxyd, von G. N. Huntley (*Chem. Soc.* 1891, 202—208). Eine Mischung von Phosphoryltrichlorid und Phosphorpentoxyd wurde in einer ge-

schlossenen Röhre auf 200° erhitzt. Die Untersuchung des Reactionsproductes führte zu folgenden Ergebnissen: 1. Es wurde kein Beleg dafür gefunden, dass eine Verbindung PO_2Cl oder irgend ein Polymeres hiervon besteht. Die Vermuthung von Gustavson, *diese Berichte* IV, 853, ist sonach unbegründet. 2. Die Reaction zwischen Phosphoryltrichlorid und Phosphorpentoxyd bei 200° ist nicht durch die Gleichung $P_2O_5 + POCl_3 = 3\,PO_2Cl$ ausgedrückt, sondern ist weit complicirter. 3. Es werden mindestens zwei Verbindungen gebildet; die eine wurde als Pyrophosphorylchlorid, $P_2O_3Cl_4$, erkannt, die andere ist vielleicht eine Mischung, aber von constanter Zusammensetzung und kann durch keine einfachere Formel als $P_7O_{15}Cl_5$ ausgedrückt werden. — Weiterhin wurde die Beobachtung gemacht, dass die moleculare Depression des Erstarrungspunktes für Phosphoryltrichlorid 0.48° betrage und nicht, wie Raoult angiebt, 0.63°.

Schertel.

Einige Betrachtungen über die chemischen Vorgänge beim Bleichen mit Hypochlorit, von C. F. Cross und E. J. Bevan (*Soc. Chem. Ind.* IX, 450—453). Untersucht man eine Bleichflüssigkeit bekannter Zusammensetzung, nachdem sie bis zur Erschöpfung auf die zu bleichende Masse eingewirkt hat, so findet man in dem Ausfall an Chloriden ein Maass für eingetretene Bildung von Chlorsubstitutionsproducten. Die Versuche der Verfasser zeigen, dass Chlorkalk am meisten Chlor zur Bildung von Chlorsubstitutionproducten abgebe (26—29 pCt.), weniger das Natriumhypochlorit (21 bis 27 pCt.), am wenigsten Magnesiumhypochlorit (13—16 pCt.). Eine aus Chlormagnesium durch Elektrolyse bereitete Bleichflüssigkeit schien kein Chlor zur Chlorirung abzugeben, weil nach der Erschöpfung der gesammte Chlorgehalt als Chlorid wiedergefunden wurde. — In einem mit Chlorkalk gebleichten Papierstoffe wurde auch die Gegenwart einer chlorhaltigen Verbindung, eines öligen Productes, nachgewiesen. Die Gegenwart einer solchen Verbindung von etwas sauren Eigenschaften kann von praktischer Bedeutung sein. Die Chlorirung greift bei höherer Temperatur weiter um sich als bei niederer; es kann deshalb bei niedriger Temperatur an der bleichenden Substanz gespart werden. — Zur Bestimmung der freien Basis im Bleichkalk empfehlen die Verfasser das Hypochlorit durch Wasserstoffhyperoxyd zu zerstören und die freie Basis acidimetrisch zu ermitteln.

Schertel.

Ueber die Einwirkung von Kaliumpermanganat auf Wasserstoffhyperoxyd, von R. Engel (*Bull. soc. chim.* [3] 6, 17—19). E. Schöne (*Zeitschr. f. anal. Chem.* 18, 140) und Brodie haben beobachtet, dass es bisweilen längerer Zeit bedarf, bis die Entfärbung von Kaliumpermanganat durch Wasserstoffhyperoxyd in Gegenwart von

Schwefelsäure eintritt. Die Zersetzung wird augenblicklich eingeleitet durch eine Spur Manganoxydulsulfat, welches durch Permanganat zu Manganoxydsulfat oxydirt wird und mit Wasserstoffhyperoxyd zerfällt. Die Verzögerung der Reaction zwischen Permanganat und Wasserstoffhyperoxyd findet immer statt, wenn das letztere oder die Schwefelsäure so frei von reducirenden Beimengungen sind, dass sie nicht Ursache zur Bildung von Manganoxydsalz werden können.

Schertel.

Ueber die Geschwindigkeit der Esterbildung, von N. Menschutkin (*Acad. roy. de Belgique* [3] 21, 559—587). Die Methode und die ersten Ergebnisse der Untersuchung über die Geschwindigkeit der Esterbildung ist in *diesen Berichten* XXI, Ref. 41 mitgetheilt. Die in der folgenden Tabelle zusammengestellten Werthe ergeben sich, wenn die Geschwindigkeitsconstante für die Bildung des essigsauren Methyls gleich 100 angenommen wird:

Aethylenchlorhydrin,	$CH_2Cl—CH_2.OH$	10.1
Dichloräthylalkohol,	$CHCl_2—CH_2.OH$	2.3
β-Dichlorhydrin des Glycerins,	$CH_2Cl—CHCl—CH_2.OH$	4.5
	$CH_2Cl—CH.OH—CH_2Cl$	0.3
Cyanmethylalkohol,	$CN—CH_2.OH$	41.2
Cyanäthylalkohol,	$CNCH_2—CH_2.OH$	8.0
Cyanisopropylalkohol,	$CN—CH_2>CH(CH_3).OH$	2.7
Monoacetin des Glycols,	$C_2H_3O.OH_2C$ / $OH.HC$	11.9
Glycolsäureäther,	$(C_2H_5O)OC—CH_2OH$	23.5
Milchsäureäthyläther,	$(C_2H_5O)OC>CH(CH_3).OH$	5.0

Die Beziehungen zwischen diesen und den früheren Ergebnissen werden vom Verfasser erörtert.

Schertel.

Darstellung völlig reinen Wasserstoffhyperoxydes, von L. Crismer (*Bull. soc. chim.* [3] 6, 24—25). Baryumhyperoxyd wird in einem kleinen Ueberschuss von verdünnter Salzsäure (spec. Gew. 1.10) gelöst und mit dem gleichen Volumen Aether ausgeschüttelt, welcher das Hyperoxyd aufnimmt. Man trennt die Lösungen mittelst eines Scheidetrichters, bringt den Aether in einen zweiten Scheidetrichter und schüttelt ihn mit wenig destillirtem Wasser aus, welches Wasserstoffsuperoxyd aufnimmt. Der Aether wird von Neuem mit der ursprünglichen Lösung des Baryumhyperoxydes geschüttelt bis dieselbe nach fünf- bis sechsmaligem Ausschütteln erschöpft ist. Die so gewonnene Lösung von Hyperoxyd ist völlig neutral, frei von festen Bestandtheilen und trübt Silberlösung nicht.

Schertel.

Ueber das Wasserstoffsuperoxyd, welches bei der Elektrolyse von wässeriger Schwefelsäure erhalten wird, von W. Kurilow (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1891 [1] 235—242). Kurilow bestimmte die Quantitäten von Wasserstoffsuperoxyd und Schwefelsuperoxyd, S_2O_7, welche bei der Elektrolyse von Schwefelsäure durch Ströme von verschiedener Stärke auftreten. Die Bestimmung des Wasserstoffsuperoxyds erfolgte durch Titriren mit Chamäleonlösung. Das Schwefelsuperoxyd wurde durch überschüssiges Eisenoxydul zerstört und der Ueberschuss des letzteren mit Chamäleon zurücktitrirt. Die gefundenen Daten führen zu folgenden Schlüssen:

1. Die Elektrolyse eines Gemisches von Schwefelsäure und Wasser liefert zu geringe Quantitäten Wasserstoffsuperoxyd, als dass sich hierauf eine Darstellungsmethode des letzteren gründen liesse.

2. Sowohl Wasserstoffsuperoxyd, als auch Schwefelsuperoxyd treten an beiden Polen auf.

3. Die Bildung beider Producte ist durch die Concentration bedingt. Schwefelsuperoxyd tritt erst bei einer 10procentigen Schwefelsäure auf.

4. Gemische, die annähernd 3, 47 oder 73 pCt. Schwefelsäure enthalten, zeigen ein Maximum der Wasserstoffsuperoxydbildung; der genannte Procentgehalt entspricht annähernd den Hydraten:

$H_2SO_4 + 150\,H_2O$, $H_2SO_4 + 6\,H_2O$ und $H_2SO_4 + 2\,H_2O$.

Grosset.

Die Verbindungsform der Sauerstoff- und Wasserstoffverbindungen der Elemente, von H. Flawitzky (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1891 [1] 101—126). Die ausführlichen theoretischen Betrachtungen des Verfassers lassen sich nicht in Kürze referiren und muss daher auf das Original verwiesen werden. Grosset.

Ein Doppelsalz aus Jodmagnesium und Jodblei, von Robert Otto und Dietrich Drewes (*Arch. d. Pharm.* 229, 179—181). Jodmagnesiumlösung, hergestellt durch Behandeln von Magnesiumcarbonat mit verdünnter Jodwasserstoffsäure, wurde bis zur beginnenden Salzhaut eingedampft und in die siedende Flüssigkeit so viel trockenes Jodblei, als sich lösen wollte, eingetragen. Das heisse Filtrat schied honiggelbe Krystalle ab, die bei 140° das Krystallwasser verlieren und die Zusammensetzung $PbJ_2, 2MgJ_2 + 16H_2O$ besitzen. An der Luft zerfliesst es bald.

Freund.

Organische Chemie.

Studien über das Citronenöl, von V. Oliveri (*Gazz. chim.* XXI, 318 — 330). Im Citronenöl ist ausser dem gewöhnlichen Limonen, welches 90 pCt. des ganzen Oeles ausmacht, noch ein Terpen, $C_{10}H_{16}$, vom Sdp. 170—170.5°, der Dichte $d_{0°} = 0.8867$ und $[\alpha]_D = +64^0 82'$, bei 16°, enthalten, dessen Tetrabromid bei 31° schmilzt, während das Dichlorhydrat die Eigenschaften des von Wallach (*Lieb. Ann.* 227, 280, *diese Berichte* XVIII, Ref. 222) beschriebenen Dichlorhydrates des Limonens zeigt. In den höchst siedenden Fractionen des Citronenöls findet sich ein Sesquiterpen, $C_{15}H_{24}$, vom Sdp. 240—242°, $d_{0°} = 0.9847$, dessen Menge bei längerem Aufbewahren des Citronenöls erheblich zunimmt. Tetrabromid und Dichlorhydrat dieses Körpers sind Flüssigkeiten.

Um eine Verfälschung des Citronenöls durch Terpentinöl nachzuweisen, untersucht man zweckmässig das Drehungsvermögen des fraglichen Oeles. Da das französische Terpentinöl im Durchschnitt ein $[\alpha]_D = -55^0$ besitzt, während das Drehungsvermögen des Citronenöls im Durchschnitt $+120^0$ ist, so muss ein Zusatz von 1 pCt. Terpentinöl eine Verminderung der Drehung um $1^0 75'$ herbeiführen; in der That stimmt die darauf begründete Rechnung gut mit der Beobachtung überein, so dass durch Ermittelung des Drehungsvermögens eine Bestimmung der zugesetzten Mengen von Terpentinöl im Citronenöl leicht erfolgen kann. Es muss freilich bemerkt werden, dass diese Methode nur eine Verfälschung mit französischem Terpentinöl voraussetzt; ein Zusatz von russischem oder von amerikanischem Terpentinöl würde wegen des verschiedenen Drehungsvermögens der in diesen enthaltenen Terpene eine andere und zwar verhältnissmässig geringere Verminderung des Drehungsvermögens des Citronenöles herbeiführen. Foerster.

Ueber einige Derivate der Lapachosäure, von E. Paternò und L. Caberti (*Gazz. chim.* XXI, 374—381). Die von Hooker und Greene (*diese Berichte* XXII, 1723) aufgestellte Ansicht, die früher von Paternò (*Gazz. chim.* XII, 383) dargestellte Bromlapachosäure sei ein Bromlapachon, wird dadurch widerlegt, dass dieselbe bei der Reduction mit Zinkstaub in sehr verdünnter Kalilauge in Lapachosäure übergeführt wird. Die Bedingungen der Reduction sind solche, dass ein Uebergang von etwa zuerst gebildetem Lapachon in Lapachosäure ausgeschlossen erscheint. — In früheren Untersuchungen über die Lapachosäure ist einer Verbindung Erwähnung gethan, welche durch Condensation von Lapachosäure mit Thiophen unter dem Einfluss der Schwefelsäure entsteht. Es wird nun gezeigt, dass die

Schwefelsäure und ebenso andere Condensationsmittel, wie Chlorwasserstoffgas, geschmolzenes Zinkchlorid, Chlorcalcium, zunächst dehydratisirend auf die Lapachosäure einwirken und die Bildung von Lapachon veranlassen. Dieses ist es nun, welches sich mit Thiophen zu einer blauen, amorphen Substanz verbindet. Man gewinnt den Körper, wenn man gleiche Theile Lapachon oder Lapachosäure und Thiophen in Eisessig löst und die Lösung mit dem gleichen Volumen concentrirter Schwefelsäure versetzt, mehrere Stunden stehen lässt, bis sie dunkelsmaragdgrün geworden ist, dann in viel Wasser giesst und die ausgeschiedene blaue Substanz erst mit Wasser und dann mit etwa 50 procentigem Spiritus gründlich auswäscht. Der Körper ist in Alkohol, Aether, Chloroform, Ligroïn sehr leicht mit intensiv blauer Farbe löslich; in alkoholischer Lösung wird er durch Wasser nicht gefällt, wohl aber durch Alkali. In Essigsäure und Schwefelsäure löst er sich mit smaragdgrüner Farbe, und Wasser fällt ihn aus diesen Lösungen. Der Körper enthält Schwefel, ist aber nicht quantitativ analysirt worden. Bei der Herstellung der Lapachosäure hat es sich als zweckmässig herausgestellt, die in dem rohen, aus dem Lapachosalze mit Soda erhaltenen Extracte durch Salzsäure gefällte rohe Substanz mit Barytwasser auszuziehen (auf 100 g rohe Substanz 30—35 g Baryumhydrat und 15 L Wasser); die aus der dabei resultirenden Lösung durch Salzsäure gefällte Lapachosäure ist meist fast rein und ist es nach nochmaliger Wiederholung dieses Verfahrens. Aehnlich dem Baryt wirkt auch Magnesia. Foerster.

Untersuchungen über die Dehydracetsäure, von D. Tivoli (*Gazz. chim.* XXI, 414—420). Dehydracetsäure giebt beim Erhitzen mit der fünffachen Menge Kalk ein Destillat (80 g aus 200 g Dehydracetsäure), welches zu einem Theil aus Aceton besteht; daneben bildet sich Mesityloxyd und ein nach mehrfacher Fractionirung bei 220 bis 225° übergehendes Oel, welches beim Erkalten Krystalle vom Schmelzpunkt 62° abscheidet. Nach der Analyse und kryoskopischen Moleculargewichtsbestimmung, sowie nach seinen sonstigen Eigenschaften ist dieser Körper das Parametaxylenol. Es erscheint nicht ausgeschlossen, dass dasselbe secundär durch Einwirkung des Kalkes auf Aceton entsteht. Bei dahin zielenden Versuchen wurde aber nur einmal eine sehr kleine Menge eines hochsiedenden Oeles erhalten, während Fittig (*Lieb. Ann.* 110, 32; 112, 311) auf diese Weise ein bei 210—220° siedendes und bei 28° schmelzendes Product erhielt, welches er freilich als Phoron angesprochen hat. Foerster.

Ueber einige Thiazolverbindungen, von P. Spica und G. Carrara (*Gazz. chim.* XXI, 421—432). Analog den symmetrischen Thioharnstoffen sollten unsymmetrische disubstituirte Thioharnstoffe sich

mit Halogenderivaten von Ketonen zu Thiazolderivaten vom Schema

condensiren. Die vorliegende Untersuchung zeigt, dass dies jedoch nicht der Fall ist. Von den hierbei studirten unsymmetrischen Thioharnstoffen sind die folgenden noch nicht beschrieben: unsymmetrischer Dimethylthioharnstoff, harte, zerfliessliche Prismen, Schmp. 81—82°, in Wasser und Alkohol leicht löslich; unsymmetrischer Diäthylthioharnstoff, schwer krystallisirbare, zerfliessliche Substanz vom Schmp. 169—170°; unsymmetrischer Diisoamylthioharnstoff, krystallisirt in durchsichtigen Tafeln, welche in Wasser ziemlich reichlich, in Alkohol leicht löslich sind, Schmelzpunkt 208—209°, und im Aeusseren sehr an Kampher erinnern. Auch beim Werfen auf Wasser verhält sich der Körper wie Kampher. Alle diese Körper wurden nach der Wöhler'schen Methode dargestellt. Nach derselben lässt sich auch der unsymmetrische Diisoamylselenoharnstoff darstellen. Derselbe bildet farblose Schuppen, welche bei 171—172° unter Zersetzung schmelzen, und krystallisirt mit 2 Mol. H_2O. Die beschriebenen unsymmetrischen Thioharnstoffe und ausser ihnen unsymmetrischer Methylphenylthioharnstoff und unsymmetrischer Dibenzylthioharnstoff wurden in ihrer Einwirkung auf Monochloraceton und Acetophenonbromid studirt. Es findet eine eine Reaction statt, welche etwa durch folgende Gleichung wiedergegeben werden kann:

$$H_2CClCOR + CS(NH_2)(NR'_2) = NCSH_2CCOR + NHR'_2, HCl,$$

indem das Salz einer secundären Base und, soweit es sich um Acetophenonbromid handelt, Rhodanphenaceton entsteht. Die gesuchten Thiazolderivate sind, wenn anders sie überhaupt existenzfähig sind, jedenfalls sehr unbeständig; die Verfasser halten darum auch die dem Thiazylamin von Hantzsch und Weber zuertheilte Formel für unwahrscheinlich; sie führen Gründe an, nach welchen in dieser Verbindung vielmehr ein Diimidothiazolin, analog den einzig beständigen, aus symmetrischen Thioharnstoffen entstehenden Thiazolverbindungen, vorliegen würde. Foerster.

Ueber das Lupinidin in Lupinus albus, G. Campani und S. Grimaldi (*Gazz. chim.* XXI, 432—437). Die Samen von Lupinus albus wurden bei 70° mehrmals hintereinander mit Alkohol, dem nacheinander immer kleinere Mengen von Salzsäure zugefügt waren, extrahirt, die filtrirte Lösung vom Alkohol befreit, der zurückbleibende Syrup neutralisirt, eingedampft und nach dem Zusatz von Alkali mit Aether ausgeschüttelt. Der Rückstand aus der ätherischen Lösung

wird mit Salzsäure aufgenommen, die gelöste Base wird mit Alkali in Freiheit gesetzt, mit Aether ausgeschüttelt und schliesslich zur letzten Reinigung in das Phosphormolybdat übergeführt und aus diesem wieder abgeschieden. Das Platinsalz der so dargestellten Base gleicht im Aussehen und Zusammensetzung dem, welches Baumert (*diese Berichte* XVII, Ref. 533) aus dem Samen von Lupinus luteus erhielt. Es ist somit auch in dem Samen von L. albus das Lupinidin $C_8H_{15}N$, enthalten. Dasselbe wurde aus dem Platindoppelsalz als gelbe, dem Coniin ähnlich riechende, sehr bitter schmeckende Flüssigkeit von stark alkalischer Reaction mit allen von Baumert beschriebenen Eigenschaften abgeschieden. Auch in physiologischer Beziehung verhielt sich das Lupinidin aus L. albus nicht anders als früher bereitete Präparate derselben Base. Foerster.

Ueber Acetothienonoxalester, von A. Angeli (*Gazz. chim.* XXI, 444—449). Die vorliegende Arbeit ist im Wesentlichen bereits in *diesen Berichten* XXIV, 232 mitgetheilt. Es ist jedoch noch Folgendes nachzutragen. Der dort beschriebene Acetothienonoxalester löst sich leicht in Schwefelsäure, welche ihn dabei verseift. Giesst man die Lösung in viel Wasser, löst den ausgeschiedenen Körper in Essigäther und fällt ihn mit Ligroïn, so erhält man nach mehrfacher Wiederholung der beiden letzten Operationen die Acetothienonoxalsäure in schwach gelb gefärbten Nädelchen. Dieselbe schmilzt bei 180° unter Gasentwickelung, nachdem sie sich schon vorher dunkler gefärbt hat. Die Säure vermag Kohlensäure in Freiheit zu setzen und löst sich leicht in Alkohol und Essigäther, weniger leicht in Wasser, Benzol und Chloroform. Ihr Ammoniumsalz giebt mit Silber- und Bleilösung gelbe, mit Quecksilber- und Baryumlösung weisse Niederschläge. Foerster.

Ueber Bromderivate des Carvacrols, von G. Mazzara und G. Plancher (*Gazz. chim.* XXI, 470—472). Da Fileti und Crosa (*diese Berichte* XX, Ref. 235) gezeigt haben, dass Bromnitrocymol durch Oxydation in Bromnitrotoluylsäure übergeht, also Br und NO_2 in Parastellung zu einander stehen, so liegt auch in dem aus Bromnitrocymol entstehenden Bromoxycymol das Parabromcarvacrol vor. Ein Dibromcarvacrol erhält man, wenn man eine Lösung von 50 g Carvacrol im gleichen Gewicht Eisessig mit 107 g Brom in 120 g Eisessig bei 0° versetzt und schliesslich mit Wasser fällt. Dibromcarvacrol ist ein Oel, welches mit Wasserdämpfen übergeht. Da man durch Nitrirung desselben das Dinitrocarvacrol vom Schmp. 117 bis 119° erhält, so kommt dem Dibromcarvacrol dieselbe Constitution wie diesem zu (vergl. *diese Berichte* XXIII, Ref. 332); durch Kochen mit Benzoylchlorid am Rückflusskühler giebt Dibromcarvacrol das Benzoyldibromcarvacrol, welches aus Alkohol in durchsichtigen Krystallen vom Schmp. 97—98° erhalten wird. Foerster.

Ueber Chloralimide, von R. Schiff (*Gazz. chim.* XXI, 490—497). Die beim Zusammenschmelzen von Chloralhydrat mit Ammoniumacetat erhaltene Substanz, welche Pinner und Fuchs (*diese Berichte* X, 1063) bereits als Chloralimid beschrieben haben, ist keine einheitliche Substanz. Durch fractionirte Krystallisation aus Spiritus kann man das Reactionsproduct in 3 Körper zerlegen: Zuerst krystallisirt eine Verbindung vom Schmp. 146°, dann eine solche vom Schmp. 97°, und schliesslich erhält man aus der Mutterlauge Krystalle, welche bei 225° schmelzen. Der erste Körper giebt sich nach der Analyse und der kryoskopischen Moleculargewichtsbestimmung als dimoleculares Chloralimid $(CCl_3.CH=NH)_3$ zu erkennen. Die nach dieser Verbindung auskrystallisirende Substanz vom Schmp. 97° ist dimoleculares Chloralimid $(CCl_3.CH=NH)_2$. Beim Erhitzen, zumal bei 130°, wird der Körper wieder fest, indem er in die trimoleculare Modification übergeht. Daher entsteht von ihm bei der Darstellung des ursprünglichen Gemisches umso weniger, je länger das Erhitzen des Chloralhydrates mit Ammoniumacetat andauert. Essigsäureanhydrid wirkt auf tri- wie auf dimoleculares Chloralimid in gleicher Weise ein; durch Erhitzen beider erhält man eine in allen Lösungsmitteln wenig oder gar nicht lösliche Substanz, welche aus viel siedendem Alkohol in Nädelchen vom Schmp. 235° krystallisirt. In derselben liegt das trimoleculare Diacetylchloralammoniak $(CCl_3.CH.OC_2H_3O.NHC_2H_3O)_3$ vor. Aus der essigsauren Mutterlauge desselben erhält man das vom Verfasser schon früher (*Gazz. chim.* VII, 203) dargestellte Diacetylchloralammoniak vom Schmp. 117—118°. Das Essigsäureanhydrid hat also sowohl eine condensirende, wenigstens soweit das dimoleculare Chloralimid in Betracht kommt, als auch eine spaltende Wirkung ausgeübt. Der dritte aus den alkoholischen Mutterlaugen krystallisirende Körper vom Schmp. 225° ist scheinbar ein secundäres Reactionsproduct; es hat die Formel: $C_6H_6Cl_5N_3O$.

Foerster.

Ueber die Einwirkung des Lichts auf reinen Aether in Gegenwart von wasserhaltigem Sauerstoff, von A. Richardson (*Chem. Soc.* 1891, I, 51—58). Verfasser findet in Uebereinstimmung mit seinen früheren Versuchsergebnissen, dass bei der Einwirkung des Sonnenlichts auf reinen Aether in Gegenwart von wasserhaltigem Sauerstoff Wasserstoffsuperoxyd gebildet wird. Zu demselben Resultat sind Dunstan und Dymond (*diese Berichte* XXIV, Ref. 157) gekommen, nachdem sie vorher (*diese Berichte* XXIII, Ref. 559) die Bildung des Wasserstoffsuperoxyds von einer Verunreinigung des Aethers abhängig gemacht hatten. Verfasser findet jetzt ferner, dass Wasserstoffsuperoxyd auch dann entsteht, wenn reiner Aether mit wasserhaltigem Sauerstoff in geschlossenen Gefässen unter Lichtabschluss

mehrere Tage lang einer Temperatur von 60—88° ausgesetzt wird. Seine frühere Annahme, dass bei dem in Rede stehenden Process nicht der Aether, sondern direct das vorhandene Wasser vom Sauerstoff angegriffen werde, verlässt der Verfasser und ist geneigt, mit Dunstan und Dymond anzunehmen, dass eine aus Aether und Sauerstoff entstandene Verbindung mit Wasser Wasserstoffsuperoxyd liefere.

Schotten.

Notiz über Normal- und Isopropyl-*p*-toluidin, von E. Hori und H. F. Morley (*Chem. Soc.* 1891, I, 33—37). Isopropyl-*p*-toluidin, durch Erhitzen äquimolecularer Mengen *p*-Toluidin und Isopropyljodid in Röhren auf 130° dargestellt und durch Ueberführen in Isopropyl-*p*-tolylnitrosamin (Schmp. 58—59°) gereinigt, ist ein farbloses, bei 219—221° (uncorr.) siedendes Oel; spec. Gew. 0.9226 bei 20°. Es bildet mit Oxalsäure ein saures und ein neutrales krystallinisches Salz. Letzteres ist in Wasser schwer löslich und schmilzt bei 130°. Das Chlorhydrat, in Wasser und Alkohol leicht löslich, krystallisirt aus letzterem in grossen bei 170° schmelzenden Krystallen. Normalpropyl-*p*-toluidin, in derselben Weise durch Erhitzen auf 160° dargestellt, ist ein farbloses bei 230—233° siedendes Oel, spec. Gewicht 0.9296 bei 20°. Das neutrale Oxalat, Schmp. 116°, ist in Wasser und Alkohol leichter löslich, als das saure Oxalat, Schmp. 172°. Das Chlorhydrat, Schmp. 150°, ist in Wasser und Alkohol leicht löslich.

Schotten.

Beiträge zur Kenntniss der Schleimsäure, IV., von S. Ruhemann und S. F. Dufton (*Chem. Soc.* 1891, I, 26—33). Lässt man Chlorphosphor in Gegenwart von etwas Phosphoroxychlorid etwa 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur auf Schleimsäure einwirken, giesst dann die Masse auf Eis, löst die dabei übrigbleibenden Krystalle in Wasser und dampft vorsichtig ein, so erhält man orthorhombische Prismen von der Zusammensetzung $C_6H_4Cl_2O_4 . 2 H_3PO_4 . 4 H_2O$, Phosphordichlormuconsäure. Diese Säure, in welcher die Phosphorsäure durch Magnesiamixtur nicht nachweisbar ist, bildet mit zwei und mit vier Aequivalenten Base saure und neutrale Salze. Das krystallisirte Baryumsalz, in Wasser nur wenig löslich, hat nach dem Trocknen bei 100° die Zusammensetzung $C_6H_6Ba_2Cl_2P_2O_{12} + H_2O$. Krystallisirt sind auch erhalten worden das Anilinsalz, $C_6H_4Cl_2O_4 . 2 H_3PO_4 . 2 C_6H_5NH_2$, und ein Ammoniumsalz, $C_6H_4Cl_2O_4 . 2 H_3PO_4 . 6 NH_3 . 5 H_2O$. — Erhitzt man Schleimsäure mit Phosphorpentachlorid mit oder ohne Zusatz von Oxychlorid auf 100°, aber nicht höher, so erhält man das krystallinische Chlorid der Phosphordichlormuconsäure; bei 120° wird Dichlormuconylchlorid gebildet. Das Phosphordichlormuconchlorid liefert bei der Behandlung mit wässrigem Ammoniak das in Wasser schwer lösliche β-Dichlormuconamid und das auch in

heissem Wasser unlösliche α-Dichlormuconamid. Die Leichtigkeit, mit welcher die β-Dichlormuconsäure in wässriger Lösung auf Zusatz einiger Tropfen Bromwasser in die α-Säure übergeht, spricht dafür, dass die Säuren stereochemisch isomer sind. Schotten.

Ueber Aethyl-Phenanthroxylenacetoacetat, von Fr. Japp und F. Klingemann (*Chem. Soc.* 1891, I, 1—26). Der aus Phenanthrenchinon und Acetessigester mit Hülfe von concentrirtem Ammoniak dargestellte Phenanthroxylenacetessigester (*diese Berichte* XVI, 275, 726, 819) geht beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure und beim Erhitzen mit Ameisensäure im Rohr in den aus Essigester in triklinen Prismen krystallisirenden, bei 177° schmelzenden Isophenanthroxylenacetessigester, $C_{20}H_{16}O_4$, über. Das aus demselben unter der Einwirkung des Essigsäureanhydrids entstehende Monoacetylderivat bildet sich auch beim Erhitzen des Phenanthroxylenacetessigesters, in letzterem Fall aber neben einem Anhydrid $C_{20}H_{14}O_3$ und einem acetylirten Anhydrid $C_{44}H_{34}O_9$. Mit Phenylhydrazin verbindet sich der Isoester zu einem Monohydrazon; von Zink und Salzsäure und von Jodwasserstoff wird er in der Wärme zu $C_{20}H_{16}O_3$, Schmp. 123—124°, reducirt; während er beim Erhitzen mit sehr viel Jodwasserstoffsäure im Rohr unter Abspaltung von Alkohol und Kohlensäure in $C_{17}H_{12}O$, Schmp. 215°, übergeführt wird. Von heisser wässriger Kalilauge wird der Isoester verseift. Die dabei entstehende Isophenanthroxylenacetessigsäure, $C_{18}H_{12}O_4$, krystallisirt aus Alkohol in platten Nadeln, Schmp. 267—269°. Beim Erhitzen mit starker Kalilauge im Rohr auf 150° und beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 150° spaltet die Säure Kohlensäure und Wasser ab unter Uebergang in einen in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslichen Körper $C_{17}H_{10}O$. Beim Erhitzen mit absolutem Alkohol und einigen Tropfen Schwefelsäure geht der Phenanthroxylenacetessigester in das Aethoxylderivat, $C_{22}H_{20}O_4$, des oben erwähnten Reductionsproductes $C_{20}H_{16}O_3$ über, während sich bei Anwendung von viel Schwefelsäure ein Körper der Formel $C_{17}H_{12}O_2$ ausscheidet. Die beim Verseifen des Aethoxylderivates entstehende Säure $C_{16}H_{11}(OC_2H_5)(COOH)_2$ schmilzt bei 203°. In alkoholischer Lösung wird der Phenanthroxylenacetessigester von Chlorwasserstoff in das Chlorid, $C_{20}H_{15}ClO_3$, Schmp. 145°, übergeführt; von alkoholischer Kalilauge in einen Körper $C_{17}H_{12}O_2$; von alkoholischem Ammoniak im Rohr in ein Amid $C_{40}H_{38}N_4O_5$. Schotten.

Notiz über Dibenzanilid, von J. B. Cohen (*Chem. Soc.* 1891, I, 67—71). Dibenzanilid entsteht in nachweisbarer Menge weder beim Erhitzen von Phenylthiocarbimid mit Benzoësäure auf 220°, entgegen der Angabe von Losanitsch (*diese Berichte* VI, 176), noch auch

beim Erhitzen von Benzanilid und Benzoylchlorid, entgegen der Angabe von Steiner (*Lieb. Ann.* 178, 235). Die irrthümlichen Angaben erklären sich aus der Unvollständigkeit der ausgeführten Analysen.

Schotten.

Ueber Betaïne von Pyridinbasen, von M. Krüger (*Journ. für prakt. Chem.* 43, 271—303 und 364—377), ist im Auszug in *diesen Berichten* XXIII, 2608 schon mitgetheilt. Schotten.

Ueber die Condensation des Aceton-Phenanthrenchinons, von G. H. Wadsworth (*Chem. Soc.* 1891, I, 105—106). Zu dem zwanzigfachen Gewicht eines kalt gehaltenen Gemisches gleicher Theile conc. Schwefelsäure und absoluten Alkohols wird das Aceton-Phenanthrenchinon allmählich zugefügt, dann wird kurze Zeit auf 45° erwärmt und wieder kalt gestellt. Der ausgeschiedene Körper bildet nach dem Umkrystallisiren aus Aether und Benzol feine Nadeln, Schmp. 238°. Aus Eisessig, in welchem er sich auch in der Hitze nur spärlich löst, krystallisirt er in kleinen, schräg abgeschnittenen Prismen. Die Zusammensetzung ist $C_{34}H_{22}O_3$. (Vergl. auch *Chem. Soc.* 1885, I, 17). Schotten.

Ueber die Spectra von blauem und gelbem Chlorophyll; einige Beobachtungen über das Blattgrün, von W. N. Hartley (*Chem. Soc.* 1891, I, 106—124). Das Gegebene lässt sich in ein kurzes Referat nicht zusammenfassen; es wird daher auf das Original verwiesen. Schotten.

Ueber einige Piperonylderivate, von Fr. M. Perkin (*Chem. Soc.* 1891, I, 150—164). Die durch Nitriren von Piperonylacrylsäure *diese Berichte* XXIII, 757) dargestellte Nitropiperonylacrylsäure, von welcher eine Anzahl Salze und Ester beschrieben wird, ist identisch mit der durch Behandlung von Nitropiperonal (*diese Berichte* XXIII, 1566) mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid gewonnenen Säure; die Nitrogruppe steht also in Orthostellung zur Acrylsäuregruppe. Ferrosulfat reducirt die Nitrosäure in ammoniakalischer Lösung zu Amidopiperonylacrylsäure, Schmp. 205—207°; Zink oder Zinn und Salzsäure hingegen zu dem aus Berberin dargestellten ω-Amidoäthylpiperonylcarbonsäureanhydrid (*diese Berichte* XXIV, Ref. 158) isomeren Aethylamidopiperonyl-ω-carbonsäureanhydrid, Schmp. 235°. Die Piperonylacrylsäure geht, wenn sie fein gepulvert den Dämpfen von Brom ausgesetzt wird, leicht in Tetrabrompiperonylacrylsäure, $C_{10}H_6Br_4O_4$, Schmp. 188°, über, welche ihrerseits leicht von alkoholischer Kalilauge unter Bildung einer ganzen Anzahl von Zersetzungsproducten angegriffen wird. Von diesen wurden jedoch nur vier isolirt, nämlich α- und β-Tribrompiperonylacrylsäure, Tribrom- und Dibrompiperonyläthylen. — Bei der Einwirkung von Cyankalium auf eine alkoholische

Lösung von Piperonal entsteht das zu letzterem in demselben Verhältniss, wie das Benzoïn zum Benzaldehyd, stehende Piperonyloïn, $C_{16}H_{12}O_6$, Schmp. 120°.

Schotten.

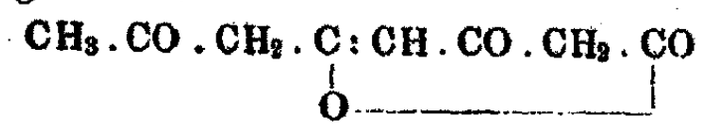
Die α- und β-Modification des Benzolhexachlorids, von F. E. Matthews (*Chem. Soc.* 1891, I, 165—172). Ein Gemisch von α- und β-Benzolhexachlorid bildet sich in reichlicher Menge, wenn Chlor durch eine Flasche geleitet wird, in welcher Benzol auf verdünnter, etwa 1procentiger Natronlauge schwimmt. Bei Anwendung von Wasser an Stelle der Natronlauge ist die Ausbeute erheblich schlechter. Die Isolirung der β-Verbindung nach dem Vorgang von Meunier durch Kochen mit alkoholischem Cyankalium ergab, dass in dem Gemisch etwa 70 pCt. α-Verbindung enthalten sind. Ein Mittel zur Trennung der beiden Modificationen wurde in der Destillation mit Wasser gefunden, bei welcher nur die α-Modification übergeht. Das α-Benzolhexachlorid ist eine farblose, blättrig-krystallinische Masse, Schmp. 157°, unlöslich in Wasser, leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Von alkoholischem Alkali oder Cyanalkali wird das Chlorid in der Hitze zersetzt, dagegen nicht von warmer rauchender Salpetersäure, nicht von Chromsäure, nur schwierig von Kaliumpermanganat, nicht von Chlor, nicht von wässrigem Ammoniak oder von heisser alkoholischer Silbernitratlösung. Bei der Destillation über Zinkstaub scheint Diphenyl zu entstehen; beim Erhitzen über den Schmelzpunkt 1, 2, 4-Trichlorbenzol. Das β-Benzolhexachlorid ist Agentien gegenüber noch beständiger als die α-Verbindung; es ist in allen Lösungsmitteln weniger löslich. Mit Versuchen, die Structur der beiden Benzolhexachloride aufzuklären, ist der Verfasser beschäftigt, ebenso mit der Untersuchung der Einwirkung des Chlors und Broms auf Kohlenwasserstoffe nach der oben angegebenen Methode.

Schotten.

Ueber die Wirkung der Wärme auf den Aethylester der β-Amidocrotonsäure, von N. Collie (*Chem. Soc.* 1891, I, 172—179). Der bei der Destillation von β-Amidocrotonsäureester neben Ammoniak und Alkohol auftretende Lutidoncarbonsäureester, $C_{10}H_{13}NO_3$ (*diese Berichte* XVIII, Ref. 25), Schmp. 163—164°, Sdp. zwischen 240 und 250°, liefert bei der Behandlung mit Brom in Eisessiglösung einen Monobromlutidoncarbonsäureester, Schmp. 250°; bei der Behandlung mit Chlorphosphor ein Chlorid $C_{10}H_{12}NO_2Cl$, welches in alkoholischer Lösung durch Soda in eine chlorhaltige Säure übergeführt wird, die ihrerseits bei der Destillation das bei 177—180° siedende Chlorlutidin liefert. Die dem oben erwähnten Ester entsprechende Lutidoncarbonsäure (loc. cit.), Schmp. 257—258°, zerfällt beim Schmelzen glatt in Kohlensäure und αα'-Dimethylpyridon (*diese Be-*

richte XX, 156). Das aus letzterem durch die Einwirkung von Chlorphosphor hergestellte, mit dem oben erwähnten identische Chlorlutidin liefert bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure und bei der Destillation über Zinkstaub $\alpha\alpha'$-Dimethylpyridin. Dieselbe Base entsteht bei der Destillation von Lutidoncarbonsäure mit Kalihydrat; sie wird von Kaliumpermanganat zu Dipicolinsäure oxydirt. Schotten.

Ueber die Constitution der Dehydracetsäure, von N. Collie (*Chem. Soc.* 1891, I, 179—189). Verfasser erörtert an der Hand der Publication von Feist (*diese Berichte* XXIII, Ref. 463) die Frage nach der Structur der Dehydracetsäure; er fasst dieselbe nicht als ein Derivat des Pyrons, sondern des α-Oxypyrons oder δ-Lactons der β-Oxyacrylessigsäure auf



und nimmt nach dem Vorgang von Geuther an, dass sie durch Condensation von vier Molekülen Essigsäure entstehe; sie wäre also das δ-Lacton einer Tetracetsäure. Schotten.

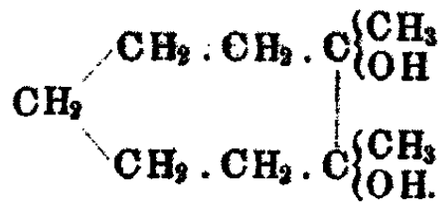
Beiträge zur Kenntniss der Constitution der Phenuvinsäure und über ihre Beziehung zur Phenylmethylfurfurancarbonsäure, von A. Colefax (*Chem. Soc.* 1891, I, 190—198). Bei der Einwirkung von verdünnter Salzsäure auf das Product der Einwirkung von Chloraceton auf Natriumbenzoylessigester entsteht in grosser Menge Acetophenon und daneben der Aethylester einer Säure, $C_{12}H_{10}O_3$, ein neutraler Körper, Schmp. 38.5—39°, und etwas Benzoësäure. Die Säure ist identisch mit Phenuvinsäure (*diese Berichte* XXI, 2133; XXII, Ref. 201) und isomer mit Paal's Phenylmethylfurfurancarbonsäure. Aus beiden Säuren entsteht durch Abspaltung von Kohlensäure dasselbe Product, Phenylketopenten oder Phenylmethylfurfuran, Schmp. 38.5—39°, Sdp. 241°. Die Erörterungen über die Constitution der Phenuvinsäure siehe im Original. Vergl. auch *diese Berichte* XXIII, Ref. 743. Schotten.

Ueber geochlorte Phenylhydrazine, von J. T. Hewitt (*Chem. Soc.* 1891, I, 209—214). *o*-Chlorphenylhydrazinchlorhydrat bildet farblose, gegen 190° unter Zersetzung schmelzende Nadeln, leicht löslich in Wasser und Alkohol. Das freie Hydrazin wurde in Form eines Oeles erhalten. *o*-Chlorphenylsemicarbazid, mit Hilfe von Kaliumcyanat hergestellt, krystallisirt aus heissem Wasser in farblosen Blättchen, Schmp. 164°. *o*-Chlorphenylphenylthiosemicarbazid, mit Phenylsenföl hergestellt, schmilzt bei 134°. *o*-Chlorphenylhydrazinpyrotraubensäure krystallisirt aus Alkohol in Nadeln, Schmp. 178°. Beim Zusammenschmelzen von

p-Chlorphenylhydrazin mit Aethylcarbamat entsteht unter Entwickelung von Ammoniak Di-*p*-chlorphenylcarbamid. *p*-Chlorphenylphenylsemithiocarbazid schmilzt bei 149°. Biuret und *p*-Chlorphenylhydrazin vereinigen sich unter Abspaltung von Ammoniak zu *p*-Chlorphenylurazol, Schmp. 266°. Bei der Einwirkung von Chloroform und alkoholischer Kalilauge auf *p*-Chlorphenylhydrazin wurde dessen Formylverbindung erhalten. Ob neben derselben das gechlorte Diphenyltetrazin entsteht, soll die weitere Untersuchung zeigen.

Schotten.

Ueber die Einwirkung reducirender Mittel auf *αα'*-Diacetylpentan. Synthese von Dimethyldihydroxyheptamethylen, von St. Kipping und W. H. Perkin jun. (*Chem. Soc.* 1891, I, 214—229). Bei der Einwirkung von Natrium auf eine wässerig-ätherische Lösung von *αα'*-Diacetylpentan (*diese Berichte* XXIII, Ref. 249) entsteht als erstes Product Dimethyldihydroxyheptamethylen, $C_9H_{18}O_2$,



Dasselbe bildet ein dickes, nach Thymian riechendes Oel, specifisch leichter als Wasser und mit Wasser und Alkohol flüchtig. Unter 100 mm Druck siedet es zwischen 180 und 185°. Es mischt sich mit allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln in jedem Verhältniss. In kaltem Wasser ist es wenig löslich, unlöslich in warmem Wasser und in Soda. Bei der Darstellung des Heptamethylenderivates scheidet sich häufig die Verbindung $C_9H_{17}O_2Na + H_2O$ als halbkrystallinische Masse aus. Mit Natriumbisulfit, Hydroxylamin und Phenylhydrazin verbindet sich das Dimethyldihydroxyheptamethylen nicht. Mit Essigsäureanhydrid liefert es Dimethylheptamethylendiacetat, ein farbloses unter 65 mm Druck bei 199—202° siedendes Oel; mit Jodwasserstoffsäure ein öliges Jodid, $C_9H_{17}JO$; mit Bromphosphor in Gegenwart von Chloroform ein öliges Bromid, $C_9H_{16}Br_2$. Bei energischer Behandlung mit Jodwasserstoffsäure im Rohr wird das Dimethyldihydroxyheptamethylen zu Dimethylheptamethylen, Sdp. 153°, reducirt. In der Wärme condensirt es sich allmählich zu einem unter 200 mm Druck bei 305—310° siedenden Product der Zusammensetzung $C_{18}H_{34}O_3$. — Verfasser glauben in den eben beschriebenen Derivaten zum ersten Male solche eines Heptamethylens hergestellt zu haben und meinen, dass die von Markownikoff (*diese Berichte* XXIII, Ref. 282) als Heptamethylenderivate beschriebenen Körper ebensowohl als Ketohexamethylene, Ketopentamethylene oder andere Ketopolymethylene aufgefasst werden können.

Schotten.

Die Krystallform des Calciumsalzes der neuen optisch activen Glycerinsäure, von A. Tutton (*Chem. Soc.* 1891, I, 233 bis 238). Wie Frankland und Frew in diesem Jahre gezeigt haben, wird die Glycerinsäure unter der Einwirkung des Bacillus ethaceticus zur Hälfte zerstört, zur Hälfte aber in eine rechtsdrehende Glycerinsäure umgewandelt. Die anderen Lösungen des Kalksalzes dieser Säure sind linksdrehend, $\alpha_D = -12.09$. Das Kalksalz, $(C_3H_5O_4)_2Ca + 2\,aq$, krystallisirt aus Wasser in farblosen, gut ausgebildeten hemiedrischen Prismen des monoklinen Systems; $\beta = 69^0\,6'$; $a : b : c = 1.4469 : 1 : 0{,}6694$. Schotten.

Ueber die Constitution des Benzols von Ad. Claus (*Journ. pr. Chem.* 43, 321—343). Anknüpfend an die Erörterungen Zincke's in der Abhandlung »über die Einwirkung von Chlor auf Oxybenzoësäuren« (*Lieb. Ann.* 261, 208) tritt der Verfasser für seine Auffassung der centralen Diagonalstructur des Benzols ein. Schotten.

Zur Kenntniss des Thymols von Ad. Claus und E. Krause (*Journ. pr. Chem.* 43, 344—355). Wenn Thymol mit dem dreifachen Gewicht Schwefelsäure, spec. Gewicht 1.8, bei -5^0 behandelt wird, so entsteht neben der Parasäure mit einer Ausbeute von etwa 5 pCt. die Thymol-*o*-sulfosäure, die β-Thymolsulfosäure von Engelhardt und Latschinoff (*Zeitschr. Chem.* 1869, 46), während die γ-Säure dieser Autoren ein Gemisch von *p*-Säure mit Disulfosäure gewesen sein dürfte. Die Thymol-*o*-sulfosäure wird vermöge der geringeren Löslichkeit ihres Baryum- und ihres Kaliumsalzes von der *p*-Säure getrennt. Mit der Untersuchung des aus der bromirten Thymol-*o*-sulfosäure erhältlichen Bromthymols sind die Autoren noch beschäftigt. Von der isomeren *o*-Bromthymol-*p*-sulfosäure wird eine Anzahl von Salzen beschrieben und ihre Ueberführung in *o*-Bromthymol durch Erhitzen mit verdünnter Salzsäure im Rohr auf 100—150°. Von Chromsäure wird die *o*-Bromthymol-*p*-sulfosäure glatt zu *o*- oder (2)-Bromcymochinon, Schmelzpunkt 48°, oxydirt. Schotten.

Ueber die Bildung von Alkylketonen aus Halogenderivaten aromatischer Kohlenwasserstoffe von Ad. Claus (*Journ. pr. Chem.* 43, 355—363). *o*-Chlor-a-*m*-Acetyltoluol, aus *o*-Chlortoluol und Acetylchlorid in Schwefelkohlenstofflösung mit Hilfe von Aluminiumchlorid hergestellt, bildet eine farblose, stark lichtbrechende, bei 238—242° siedende Flüssigkeit. Das zugehörige Oxim krystallisirt in gelblichen, bei 112° schmelzenden Nadeln. Bei der Oxydation des Ketons mit alkalischer Permanganatlösung entsteht die mit Wasserdampf flüchtige *p*-Chlor-*m*-toluylsäure, Schmp. 209°, und die mit Wasserdampf nur wenig flüchtige (4)-Chlorisophtalsäure. *o*-Brom-a-*m*-Acetyltoluol, Siedep. 262—264°, liefert

unter denselben Umständen ein bei 104° schmelzendes Oxim, *p*-Brom-*m*-toluylsäure (*diese Berichte* XIV, 2352) und (4)-Bromisophtalsäure. — *m*-Chlor-a-*o*-Acetyltoluol, Sdp. 240°, und *m*-Brom-a-*o*-Acetyltoluol, Sdp. 258°, verhalten sich gegen Hydroxylamin und Permanganat, wie die oben beschriebenen Isomeren. — Mit der Acetylirung der parasubstituirten Toluole und der Monohalogenderivate der Xylole sind die Verfasser noch beschäftigt; zu der vorliegenden Publikation sind sie durch die Mittheilung von Schweitzer (*diese Berichte* XXIV, 550) veranlasst worden. Schotten.

Ueber Abkömmlinge des Salols von W. Knebel (*Journ. f. pr. Chem.* 43, 378—389). Acetylsalol krystallisirt aus absolutem Alkohol in sternförmig gruppirten Krystallen, Schmp. 97°, während beim Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol wasserhaltige, niedriger schmelzende Krystalle erhalten werden. Bei der Nitrirung des Salols treten zunächst 1 bezw. 2 Nitrogruppen in das Oxybenzoylradical, dann erst eine dritte Nitrogruppe in das Phenylradical. *α*-Nitrosalol oder a-*m*-nitrosalicylsaures Phenyl, Schmp. 150—151°, stellt man zweckmässig dar, indem man eine mit Salpetersäure, spec. Gewicht 1.525, versetzte Eisessiglösung von Salol in der Kälte sich selbst überlässt. Dasselbe entsteht auch bei der Behandlung von *m*-Nitrosalicylsäure mit Phenol und Phosphoroxychlorid. Acetyl-*α*-Nitrosalol bildet farblose, bei 118° schmelzende Nadeln. Das aus *β*-Nitrosalicylsäure, Phenol und Phosphoroxychlorid dargestellte *β*-Nitrosalol schmilzt bei 101°, Acetyl-*β*-nitrosalol bei 95°. Beim Nitriren einer Eisessiglösung von Salol oder Acetylsalol mit Salpetersäure in der Wärme entsteht Dinitrosalol, Schmp. 183°, dessen Acetylderivat bei 118° schmilzt. Trägt man Salol, ohne abzukühlen in ein Gemisch von Salpetersäure, spec. Gew. 1.525, und conc. Schwefelsäure ein, so bilden sich 2 Trinitrosalole und zwar das in Eisessig schwer lösliche Dinitrosalicylsaure *p*-Nitrophenol, Schmp. 176°, und das in Eisessig leichter lösliche und zunächst in den Mutterlaugen des vorigen bleibende Dinitrosalicylsaure *o*-Nitrophenol, Schmp. 100°. — Alle Versuche, durch Nitriren von Salicylsäure oder von Salol zu einer Trinitrosalicylsäure zu gelangen, haben sich als erfolglos ausgewiesen. Bei weitergehender Wirkung der Salpetersäure auf das Dinitrosalicylradical entsteht Pikrinsäure. Schotten.

Ueber die Addition von Natriumacetessig- und Natriummalonsäureäthern zu den Aethern ungesättigter Säuren II, von A. Michaël und P. Freer (*Journ. f. prakt. Chem.* 43, 390—395). Wenn man das Gemisch alkoholischer Lösungen von Zimmtsäureäthylester und Natriumacetessigester sich selbst überlässt, so entsteht als erstes Product eine Verbindung von 1 Mol. des ersteren mit 2 Mol. des

letzteren Estere in Form grosser durchsichtiger Krystalle. Beim Erhitzen dieser Krystalle mit Alkohol bildet sich das bei 144—145° schmelzende Condensationsproduct $C_{16}H_{16}O_4$, welches mit Phenylhydrazin ein bei 74—75° schmelzendes Hydrazon liefert. Durch Verseifung des Condensationsproductes mit alkoholischem Kali entsteht eine Säure, welche bei 95° unter Abgabe von Kohlensäure schmilzt. Dabei resultirt ein bei 184—185° schmelzendes Lacton, dem wahrscheinlich die Formel $C_{24}H_{24}O_4$ zukommt. Es vereinigt sich mit einem und mit zwei Molekülen Hydroxylamin zu krystallisirten Oximen und mit einem Molekül Anilin zu einem gleichfalls krystallisirten Anilid, jedesmal unter Wasseraustritt (vergl. auch *diese Berichte* XX, Ref. 258 ff.).

Schotten.

Ueber die Reactionsfähigkeit des Monochlortrimethylens und einiger verwandter Verbindungen, von G. Gustavson (*Journ. f. prakt. Chem.* 43, 396—402). Monochlortrimethylen, C_3H_5Cl, ist eine süsslich riechende, in Wasser unlösliche und specifisch leichtere Flüssigkeit, welche unter 744 mm Druck bei 43° siedet. Mit dem Monochlortrimethylen verbinden sich zwei Atome Brom bei Lichtabschluss zwar viel schneller, als mit dem Dichlortrimethylen, immerhin aber noch sehr langsam und langsamer als mit Trimethylen. Gegenüber alkoholischer Kalilösung erweist sich das Monochlortrimethylen beständiger, als alle bisher untersuchten Isomeren.

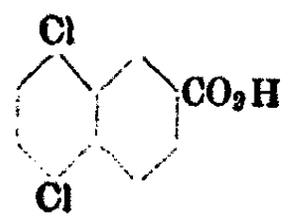
Schotten.

Zur Kenntniss des dimolecularen Cyanäthyls, von P. S. Burns (*Journ. f. prakt. Chem.* 43, 406—408). Beim Zusammenbringen ätherischer Lösungen von Dicyanäthyl oder Imidopropylcyanäthyl (*diese Berichte* XXI, Ref. 833 und XXII, Ref. 325) und Benzoylchlorid, Verdampfen des Aethers, Behandlung des Rückstandes mit Wasser und Ammoniak und Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man Benzoylimidopropylcyanäthyl in Form farbloser, bei 198° schmelzender Nadeln, löslich in verdünnten Säuren, unlöslich in Alkalien. Auf die in Petroleumäther suspendirte Natriumverbindung des Dicyanäthyls wirkt Benzoylchlorid unter Bildung eines öligen isomeren Benzoylderivates, welches durch Salzsäure sofort unter Abscheidung von Chlorammonium zerlegt wird. Phtalsäureanhydrid setzt sich beim Schmelzen mit Dicyanäthyl glatt um in Phtalimid und Propionylcyanäthyl (α-Cyandiäthylketon). Schüttelt man gleichmoleculare Mengen Dicyanäthyl und salzsaures Hydroxylamin mit Wasser, so erhält man das bei 42° schmelzende Oximidopropylcyanäthyl, $C_2H_5C.(NOH).CH(CH_3)CN$. Dasselbe vereinigt sich mit Salzsäure und mit Chlorzink zu gut krystallisirten Verbindungen.

Schotten.

Zur Kenntniss der Naphtoësäuren III, von A. G. Ekstrand (*Journ. f. prakt. Chem.* 43, 409—432). Bei der Nitrirung der β-Naphtoësäure entsteht ausser den beiden in *diesen Berichten* XXIV, Ref. 158

beschriebenen Mononitronaphtoësäuren eine dritte Isomere, Schmp. 279°. Ihr Aethylester, Schmp. 92°, wurde aus den Mutterlaugen von den Aethern der andern Säuren erhalten. Die zugehörige Amidonaphtoësäure schmilzt bei 211°. Eine vierte und eine fünfte Nitro-β-naphtoësäure konnten wegen zu geringer Ausbeute nicht charakterisirt werden. Beim Chloriren des mit etwas Jod in kaltem Eisessig gelösten β-Naphtonitrils, Schmp. 66—67°, entsteht ein bei 144° schmelzendes Chlor-β-naphtonitril, welches bei der Verseifung mit alkoholischem Kali in eine bei 263° schmelzende Chlor-β-naphtoësäure übergeht. Aus dieser lassen sich durch geeignete Behandlung mit Salpetersäure eine Chlornitro-, eine Chlordinitro- und eine Chlortrinitronaphtoësäure darstellen. Eine bei 260° schmelzende Chlornitronaphtoësäure wurde mittelst der Sandmeyer'schen Reaction aus der bei 219° schmelzenden Amido-β-naphtoësäure dargestellt. Das durch Chloriren in der Wärme hergestellte Dichlor-β-naphtonitril, Schmp. 140°, liefert bei der Verseifung Dichlor-β-naphtoësäure, Schmp. 291°. Diese Säure entsteht auch bei der Chlorirung der beiden eben erwähnten Monochlornaphtoësäuren. Ihr kommt wahrscheinlich die Constitutionsformel



zu. Bei der Oxydation mit Permanganat scheint Dichlorphtalsäure und Trimellithsäure zu entstehen, es würden mithin beide Benzolkerne angegriffen. Beim Nitriren der Dichlorsäure mit einem warmen Gemisch von rauchender Salpetersäure und Schwefelsäure bildet sich Dichlordinitro-β-naphtoësäure, Schmp. 283°; eine einheitliche Mononitrodichlornaphtoësäure konnte nicht erhalten werden. Die bei 226° schmelzende Dinitro-β-naphtoësäure liefert beim Amidiren, Diazotiren und weiteren Behandeln mit Kupferchlorür und Salzsäure eine isomere Dichlor-β-naphtoësäure, Schmp. 282°, während aus der bei 248° schmelzenden Dinitrosäure auf demselben Wege eine dritte isomere, bei 254° schmelzende Dichlor-β-naphtoësäure entsteht. Bei der Oxydation der β-Naphtoësäure mit Kaliumpermanganat resultirt mit etwa 30 pCt. Ausbeute eine bei 216—220° schmelzende Trimellithsäure, welche mit der aus Kolophonium gewonnenen Säure nicht identisch zu sein scheint; denn sie bildet beim Erhitzen kein Anhydrid, sondern Phtalsäure. Es ist dem Verfasser nicht gelungen, weder das Amido-β-naphtoësäureanhydrid noch die Azonaphtoësäure von Rakowsky (*diese Berichte* V, 1020) zu erhalten; überhaupt konnte aus den Mononitro-β-naphtoësäuren eine *o*-Nitrosäure nicht isolirt werden.

Schotten.

Ueber die Einwirkung von Ammoniak auf substituirte *o*-Amidobenzoësäureester, von E. Zacharias (*Journ. f. prakt. Chem.* 48, 432—450). Der von Hübner bei der Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf den Diäthyläther der *m*-Nitro-*o*-oxybenzoësäure erhaltene, als *m*-Nitro-*o*-amidobenzamid angesprochene, bei 109° schmelzende Körper (Vergl. *Lieb. Ann.* 195, 38) ist als *m*-Nitro-*o*-amidobenzoësäureäthylester aufzufassen. Der aus diesem Ester mit Hülfe von Acetylchlorid hergestellte *m*-Nitro-*o*-acetylamidobenzoësäureester existirt in zwei Modificationen; eine weisse, bei 102° schmelzende, geht beim Erhitzen in eine gelbe, gegen 90° schmelzende über. Wässriges Ammoniak verwandelt den Acetylkörper in Nitroamidobenzoësäure, alkoholisches Ammoniak im Rohr bei etwa 170° in *o*-Nitro-β-methyl-δ-oxychinazolin, Schmp. 264°, welches mit Alkalien und mit Säuren Verbindungen eingeht. *m*-Nitro-*o*-benzoylamidobenzoësäureester, Schmp. 85.5°, wird von alkoholischem Ammoniak in *m*-Nitro-β-phenyl-δ-oxychinazolin übergeführt. Bei Anwendung von Methylamin an Stelle von Ammoniak entstehen die entsprechenden Methyläther, welche sich auch aus den einfachen Körpern mit Hülfe von Jodmethyl herstellen lassen. Der Methyläther der Methylverbindung schmilzt bei 175°, der der Phenylverbindung bei 138°. Wässriges Ammoniak verwandelt den salzsauren *o*-Diazobenzoësäureester in der Kälte in Benzazimid (*diese Berichte* XXI, Ref. 571). Bei der Einwirkung von wässrigem Ammoniak auf *o*-Nitrosomethylamidobenzoësäureester tritt Anhydrisirung und Ringbildung nicht ein, so entsteht vielmehr *o*-Methylamidobenzoësäure, Schmp. 165—170°, und ihr loc. cit. beschriebenes Amid.

Schotten.

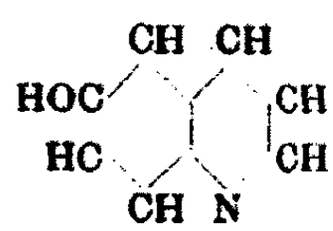
Ueber die Einwirkung von Ammoniak und Methylamin auf nitrirte Oxybenzoësäureäther, von P. Thieme (*Journ. f. prakt. Chem.* 48, 451-482). Die directe Bildung von Nitrooxybenzamiden durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak im Rohr ist nur bei einem von fünf untersuchten Estern, dem (*a*-)*m*-Nitro-*o*-oxybenzoësäureester gelungen. Auf die andern vier Ester hat alkoholisches Ammoniak keinen Einfluss; wässriges Ammoniak wirkt bei 150° verseifend, bei höheren Temperaturen unter tief greifenden Zersetzungen ein. Für den Eintritt von Amid an Stelle des Aethoxyls im Kern oder im Carboxäthyl von Nitrooxybenzoësäurediäthyläthern ist die Stellung des Aethyls, sowie die Höhe der Temperatur von entscheidendem Einfluss. Methylamin wirkt leichter als Ammoniak ein. Ist das Aethoxyl im Kern gegen Amid ausgetauscht, so wird auch das des Carboxäthyls leichter durch Amid ersetzt. In die Amidogruppe eingeführte Säureradicale bewirken im Allgemeinen keine leichtere Ersetzbarkeit des Aethoxyls gegen Amid. In zwei Fällen wurde das Acetyl durch das Ammoniak aus dem

Amid wieder herausgenommen. Bei der Behandlung des (a-) *m*-Nitro-*o*-acetylamidobenzoësäurediäthyläthers mit Ammoniak entsteht unter Wasserabspaltung und Ringschliessung das (*a*-) *m*-Nitro-*β*-methyl-*δ*-oxychinazolin. Die Beschreibung der vom Verfasser im Laufe dieser Untersuchung dargestellten neuen Körper mag im Original nachgesehen werden. Schotten.

Ueber Pikryl-, *o*-*p*-Dinitrophenyl- und Nitroazo-, resp. Nitronitrosoazo-*p*-chlorphenylhydrazin und deren Derivate, von C. Willgerodt und A. Böhm (*Journ. f. prakt. Chem.* 48, 482—496). Die Beschreibung der reichhaltigen, in der Ueberschrift bezeichneten Körpergruppe mag im Original nachgesehen werden. Schotten.

Ueber die Einwirkung von unterchloriger Säure auf Monobromchinoline, Bromcarbostyrile und Dibromchinoline, von Ad. Wolter (*Journ. f. prakt. Chem.* 48, 497—504). *p*-Bromcarbostyril, Schmp. 269°, wurde durch Behandlung einer borsauren Lösung von *p*-Bromchinolin mit Chlorkalklösung erhalten. Von Bromphosphor wird es in *p*-*α*-Dibromchinolin, Schmp. 166—167°, übergeführt. Das in derselben Weise hergestellte *m*-Bromcarbostyril, Schmp. 194°, liefert bei der Behandlung mit Bromphosphor *m*-*α*-Dibromchinolin, Schmp. 134°; *ana*-Bromcarbostyril, Schmp. 300°, liefert das bei 86° schmelzende *ana*-*α*-Dibromchinolin. Einschliesslich des von Decker dargestellten und demnächst ausführlich zu beschreibenden *γ*-*α*-Dibromchinolins (vergl. *diese Berichte* XXIV, 691) sind von den von der Theorie vorgesehenen 21 Dibromchinolinen jetzt 14 bekannt geworden; es fehlen noch das *o*-*α*-Dibromchinolin und diejenigen, welche ein Bromatom in *β*-Stellung haben. Verschiedene Versuche, zu letzteren zu gelangen, sind negativ ausgefallen. Schotten.

Ueber die Halogenalkylate des *p*-Oxychinolins und die aus ihnen durch Einwirkung von Alkalien entstehenden quaternären Ammoniumhydroxyde, I, von Ad. Claus und H. Howitz (*Journ. für prakt. Chem.* 48, 505—530). Die aus den Halogenalkylaten des *p*-Oxychinolins:



durch Alkalien oder durch feuchtes Silberoxyd in fassbarer und haltbarer Form abgeschiedenen Ammoniumbasen haben alle charakteristischen Eigenschaften der wahren quaternären Ammoniumhydroxyde; sie

lösen sich mit stark alkalischer Reaction in Wasser, sie sind unlöslich in Aether, sie verbinden sich mit Säuren zu Salzen, die mit den ursprünglichen Additionsproducten oder mit den aus denselben durch doppelte Umsetzung mit Salzen entstehenden Verbindungen identisch sind. Die durch Stehen über Schwefelsäure von Krystallwasser leicht zu befreienden Ammoniumbasen geben beim Erwärmen auf 60—70° oder bei vieltägigem Stehen über Schwefelsäure im Vacuum ein Molekül Wasser ab und liefern so Anhydride, die man als eine Art Betaïne auffassen kann. Sie ziehen mit grosser Begierde Wasser an und gehen auf diese Weise wieder in die Ammoniumbasen über. Ein Erhitzen auf höhere Temperatur vertragen die Basen sämmtlich nicht. Die theoretischen Erörterungen der Verfasser, welche den Grund für die dem *p*-Oxychinolin eigenthümliche Befähigung zur Bildung wahrer Ammoniumbasen in den eigenthümlichen centralen Bindungsverhältnissen erblicken, mögen im Original nachgelesen werden.

p-Oxychinolinmethyloxydhydrat, $C_9H_6 . OH . N . CH_3OH + H_2O$, aus dem Jodmethylat durch die berechnete Menge Kalihydrat oder Ammoniak in heisser alkoholischer Lösung abgeschieden, erstarrt beim Erkalten zu einem Brei gelber Nadeln. Mit Silberoxyd wird die Base zweckmässig in concentrirter wässeriger Lösung abgeschieden und nach Abfiltriren des Halogensilbers durch Alkohol und Aether gefällt. Die Base ist in kaltem Wasser leicht, in kaltem Alkohol wenig, in kochendem reichlich löslich und krystallisirt daraus in hellgelben Prismen. Das in der oben angedeuteten Weise hergestellte *p*-Oxychinolinmethylbetaïn, $C_9H_6N . CH_3$, behält die Form der

wasserhaltigen Base bei; (ob es in Aether löslich ist, wird von den Autoren nicht besprochen. Ref.). Von anderen Ammoniumbasen werden hier noch beschrieben das *p*-Oxychinolinäthylhydroxyd, $C_9H_6 . OH.N.C_2H_5OH + H_2O$, und das *p*-Oxychinolinbenzylhydroxyd, $C_9H_6.OH.N.C_7H_7OH + 2H_2O$. Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Schotten.

Zur Kenntniss der gemischten fettaromatischen Ketone und ihrer Oxydation durch Kaliumpermanganat (Fortsetzung), von Ad. Claus (*Journ. für prakt. Chem.* 43, 531—537). Die Natur des bei 254° siedenden Aethyl-*p*-Cymylketons ergiebt sich daraus, dass bei energischer Oxydation mit Permanganat (4)-Methylisophtalsäure, bei gemässigter Oxydation *p*-Cymyl-*α*-ketonsäure entsteht. Dieselbe *p*-Cymyl-*α*-ketoncarbonsäure entsteht bei der Oxydation des bei 266° siedenden normalen Propyl-*p*-Cymylketons. Bei der Reduction der genannten Ketonsäure entsteht immer die bei 123° schmelzende Cymyloxyessigsäure (vergl. *diese Berichte* XXIV, Ref. 159 und 267).

Schotten.

Ueber absolute Ortsbestimmungen durch Ueberführen von *p*-Dinitroverbindungen in Chinone, von Ad. Claus (*Journ. f. prakt. Chem.* 48, 562—586). Die Angabe, dass sich das *p*-Dinitrodibromcymol nicht reduciren lasse (*diese Berichte* XXIII, Ref. 633), hat sich als irrthümlich erwiesen; sowohl mit Hülfe von alkoholischer Zinnchlorürlösung, als mit Hülfe von Zink- oder Eisenstaub und Salzsäure erhält man daraus das (3-6)-Diamido-(2-5)-dibrom-*p*-isocymol, Schmp. 105°, welches, als Chlorhydrat in Wasser gelöst, von Chromsäure zu Dibromisocymochinon, Schmp. 74°, oxydirt wird. Die (4-6)-Stellung der beim directen Bromiren in das *m*-Cymol eintretenden Bromatome ergiebt sich daraus, dass sich die Dinitroverbindung, Schmp. 140°, durch die Diamidoverbindung, Schmp. 95°, in das (4-6-Dibrom-(1-3)-cymo-(2-5)-chinon überführen lässt. (4-5)-Dibrom-*o*-cymol wird in derselben Weise in (4-5)-Dibrom-(1-2)-cymo-(3-6)-chinon und das (2-5)-Dibrom-*p*-cymol in das (2-5)-Dibromcymochinon übergeführt. Letztere drei Dibromcymochinone sind zwischen 30 und 40° schmelzende Substanzen, die mehr als 100° höher schmelzende Hydrochinone bilden, während das Hydrochinon des bei 74° schmelzenden Dibromisocymochinons schon bei 64° schmilzt. Die Nitrirung des sich bei directem Chloriren des *o*-Xylols bildenden Dichlorxylols (*diese Berichte* XVIII, 1368) führt zu einem bei 155° schmelzenden Dinitrodichlorxylol, welches durch die Amidoverbindung in (4-5)-Dichlor-(1-2)-xylo-(3-6)-chinon, Schmp. 159°, umgewandelt wird.

Schotten.

Zur Kenntniss der Halogenentziehung bei organischen α-β-Halogensäureäthern, von A. Michaël und O. Schulthess (*Journ. f. prakt. Chem.* 48, 587—596). Verfasser haben die Halogenentziehung durch die Einwirkung von Zinkspähnen auf die mit einer Spur Wasser versetzten ätherischen Lösungen der Halogensäureäther bei gewöhnlicher Temperatur ausgeführt. Die Ergebnisse, dass aus Allodibrombernsteinsäureäther Fumarsäureäther und aus Citradibrombrenzweinsäureäther Mesaconsäureäther entstand, befinden sich mit der van 't Hoff-Wislicenus'schen Hypothese (*Lieb. Ann.* 248, 324 und 250, 226) nicht in Einklang und veranlassen die Verfasser u. A. zu dem Schluss, dass man bei chemischen Untersuchungen auf dem Gebiet der »geometrischen Chemie« kein zu grosses Vertrauen auf die Folgerungen jener Hypothese setzen dürfe (vergl. auch Liebermann, *diese Berichte* XXIV, 1109).

Schotten.

Zur Kenntniss des Hexamethylenamins, von L. Hartung (*Journ. f. prakt. Chem.* 48, 597—598). Durch Kochen mit Salzsäure zerfällt das Hexamethylenamin nicht, wie man bisher annahm, glatt in Ammoniak und Formaldehyd, sondern es entsteht dabei in merk-

licher Menge Methylamin. Das letztere entsteht auch bei der Einwirkung von Salpetersäure und salpetriger Säure. Ueber die Producte, welche bei der Einwirkung der schwefligen Säure, des Monochloressigesters, der Säurechloride und Anhydride, sowie des Anilins auf Hexamethylenamin entstehen, soll später eingehend berichtet werden.

Schotten.

Ueber Acetonkali und Acetonnatron, von W. Vaubel (*Journ. f. prakt. Chem.* 48, 599—600). Erhitzt man festes Aetzkali mit Aceton, so erhält man eine krystallinische Verbindung beider Körper, $KOH + C_3H_6O$, welche sich absaugen, zwischen Fliesspapier pressen und mit Ligroïn auswaschen lässt. Bei längerem Stehen über Schwefelsäure giebt die ausserordentlich hygroskopische Verbindung Aceton ab. Die entsprechende Aetznatronverbindung zersetzt sich anscheinend noch leichter als die Kaliverbindung.

Schotten.

Ueber das Pseudocodeïn, ein neues Codeïnderivat [Mittheilung der chemischen Fabrik von E. Merck], (*Arch. d. Pharm.* 229, 161—164). Das neue Alkaloïd, welches bei der Darstellung von Apocodeïn als Nebenproduct erhalten wurde, bildet eine weisse, krystallinische Masse, welche aus wässerigem Alkohol in Nadeln krystallisirt erhalten werden kann. In Aether ist die Verbindung schwer löslich; sie schmilzt bei 178—180° und hat das specifische Drehungsvermögen —91° 04'. Ausser der freien Base, welche die Formel $C_{18}H_{21}NO_3 + H_2O$ besitzt, wurde eine Anzahl Salze untersucht. Das Chlorhydrat, $C_{18}H_{21}NO_3 . HCl$, bildet in Wasser schwer lösliche Nadeln, welche vom Krystallwasser befreit bei 217—218° schmelzen. Das Bromhydrat hatte den Schmp. 228—230°, das Nitrat zersetzt sich bei 190—192°. Die Platinverbindung, $(C_{18}H_{21}NO_3 . HCl)_2PtCl_4$, krystallisirt aus Wasser in gelben Nädelchen, Schmp. 214°. Das Quecksilbersalz, $(C_{18}H_{21}NO_3HCl)_2 3HgCl_2$, $1\frac{1}{2} H_2O$, zeigt keinen scharfen Schmelzpunkt; das Pikrat, $C_{18}H_{21}NO_3$, $C_6H_2(NO_2)_3OH$, zersetzt sich bei 209—210°.

Freund.

Neue Alkaloïde aus Sabadillasamen [Mittheilung aus der chemischen Fabrik von E. Merck], (*Arch. d. Pharm.* 229, 164 bis 169). Aus den Sabadillasamen sind zwei neue Basen isolirt worden, für welche die Namen Sabadin und Sabadinin eingeführt werden. a) Sabadin. Zur Reindarstellung des Alkaloïds benutzt man das Nitrat, welches bei 308° unter Zersetzung schmilzt. Die aus dem Salze durch Soda abgeschiedene Base wurde in Aether aufgenommen, woraus sie sich zum Theil in schönen Krystallen, die nunmehr in Aether und auch in Wasser schwer löslich sind, ausscheiden. Ein anderer Theil der Base, welcher im Aether gelöst blieb, wird beim Verdunsten des letzteren als krystallinischer Lack erhalten. Auch

aus Alkohol lässt sich das Alkaloïd umkrystallisiren. Charakteristisch sowohl für das Sabadin wie auch für das Sabadinin ist die Eigenschaft, dass die durch Alkalien, Soda oder Ammoniak in Freiheit gesetzten Basen gelöst bleiben und erst beim Erwärmen sich in Flocken abscheiden. Das Sabadin hat die Zusammensetzung $C_{29}H_{51}NO_8$. Das Chlorhydrat, $C_{29}H_{51}NO_8HCl + 2H_2O$, krystallisirt in Nadeln vom Schmp. 282—284°; das Bromhydrat bildet Tafeln; das Nitrat, $C_{29}H_{51}NO_8 . HNO_3$, zersetzt sich bei 308°. Das Goldsalz, $C_{29}H_{51}NO_8HCl, AuCl_3$, wird aus der alkoholischen Lösung des Chlorids krystallisirt erhalten. b) Sabadinin. Dieses Alkaloïd wurde aus dem Sulfate durch Soda abgeschieden und der wässerigen Lösung durch Aether und Chloroform entzogen. Aus Aether krystallisirt es in Nadeln, welche keinen bestimmten Schmelzpunkt zeigen, sondern bei 160° zu sintern beginnen. Die Substanz wirkt nicht niesenerregend; sie hat die Formel $C_{27}H_{45}NO_8$ und bildet gut krystallisirende Salze. Das Chlorid hat die Zusammensetzung $C_{27}H_{45}NO_8 . 5H_2O$; das Sulfat gab, bei 104° getrocknet, Zahlen, welche auf die Formel $C_{27}H_{45}NO_8, H_2SO_4, 2^1/_2$ aq hinweisen. Auch das Goldsalz, $C_{27}H_{45}NO_8, HCl . AuCl_3$, wurde analysirt. — Nach dem Verhalten gegen Natriumnitrit charakterisiren sich die neuen Alkaloïde als tertiäre Basen.

Freund.

Bildung von Dithionsäure aus primärem Natriumsulfit mittelst Jods, nach Versuchen von A. Holst, mitgetheilt von Robert Otto (*Arch. d. Pharm.* 229, 171—177). Bei allmählichem Zusatz einer schwachen Lösung von Jod in Jodkalium zu einer schwachen Lösung von saurem schwefligsaurem Natrium soll, nach den Angaben von N. Sokolow und P. Malschewski, ausser Schwefelsäure auch Dithionsäure gebildet werden:

$$2\,NaSO_2OH + 2\,J = 2\,NaJ + \begin{matrix} SO_2OH \\ | \\ SO_2OH \end{matrix}$$

und zwar sollen etwa 20 pCt. der theoretischen Menge an Dithionsäure dabei entstehen. Da diese Behauptung von W. Spring und E. Bjourgeois angezweifelt worden ist, so haben die Verfasser die Versuche wiederholt und dabei die obigen Angaben in jeder Beziehung bestätigt gefunden.

Freund.

Die Krystallform des Methylacetanilids (sog. Exalgin), von Robert Otto (*Arch. d. Pharm.* 229, 178). Verfasser theilt die Zahlen mit, welche Brugnatelli bei der Messung des prachtvoll krystallisirenden Methylacetanilids erhalten hat.

Freund.

Chemische Untersuchung des fetten Oeles von Schleichera trijuga Willd. (Makassaröl), von K. Thümmel und W. Kwasnik (*Arch. d. Pharm.* 229, 182—197). Das aus dem Samen entweder

durch Pressen oder durch Extraction mit Petroläther gewonnene Oel war hellgelb, und besass die Consistenz weicher Butter. Beim Stehen schied es sich in flüssiges und festes Glycerid. Verfasser haben dieses Oel näher untersucht, die darin enthaltenen freien Fettsäuren, seine Sättigungscapacität, die Hehner'sche und Hübl'sche Zahl bestimmt. In dem durch Verseifung des Oeles gewonnenen Säuregemisch wurde Essigsäure, Oelsäure, Palmitin- und Arachinsäure nachgewiesen, so dass das Oel als ein Gemenge der Glyceride dieser Säuren zu betrachten ist. Ausserdem ist in dem Oel ein Gehalt an Blausäure in ungefährer Höhe von 0.05 pCt. vorhanden. Da ferner die Anwesenheit von Zucker und Benzaldehyd in den Samen erwiesen werden konnte, lässt sich der Schluss ziehen, dass die Blausäure durch Spaltung von Amygdalin entstanden sei, welch' letzteres aber sich aus den Samen nicht isoliren liess.

Freund.

Ueber die Bestandtheile von Rhizoma Podophylli, von Rudolf Kürsten (*Arch. d. Pharm.* **229**, 220—248). Podwyssotzki hat als wirksamen Bestandtheil der Podophyllwurzel einen amorphen Körper, das Podophyllotoxin, aufgefunden, welches bei der Behandlung mit Alkalien einen gut krystallisirenden, schwach wirksamen Körper, das Pikropodophyllin, liefert. Ausserdem hat derselbe noch das Vorkommen von einer Anzahl anderer Körper beobachtet, die als Pikropodophyllinsäure, Podophyllinsäure, Podophylloquercetin bezeichnet wurden. Da die chemischen Beziehungen, in welchen jene Körper zu einander stehen, wenig geklärt sind, hat der Verfasser die Droge nochmals bearbeitet, und zwar nach folgender Methode: Zunächst wurde die gepulverte Wurzel zur Extraction des Fettes mit Petroläther behandelt und hierauf mit kaltem Chloroform ausgezogen. Der beim Abdestilliren verbleibende Rückstand wurde in heissem Benzol gelöst und das Filtrat der freiwilligen Verdunstung überlassen, wobei schöne Krystalle gewonnen wurden. Die Ausbeute an letzteren betrug das eine Mal 0.2 pCt. der angewendeten Wurzeln. Für die so gewonnene Substanz, welche das wirksame Princip der Droge ist, wird der Name Podophyllotoxin von dem Verfasser beibehalten. Dasselbe schmilzt bei 93—95°. In Wasser, Aether und Benzol ist es wenig löslich, leichter in Aceton und starkem Spiritus. Die besten Krystallisationsmittel sind verdünnter Spiritus von 45 pCt. und Benzol. Der Körper, welcher stark linksdrehend ist, hat die Zusammensetzung $C_{23}H_{24}O_9 + 2aq$ und enthält drei Methoxylgruppen, so dass seine Formel in $C_{20}H_{15}O_6(OCH_3)_3 + 2aq$ aufgelöst werden kann. Freie Hydroxylgruppen liessen sich nicht nachweisen. Bei der Oxydation des Podophyllotoxins mit Permanganat in saurer Lösung wurde eine geringe Menge einer bei 204—206° schmelzenden Verbindung erhalten. In alkalischer Lösung oxydirt, liessen sich zwei Körper iso-

liren, von denen der eine sauere Eigenschaften besitzt und bei 158 bis 160° schmilzt. Derselbe wird mit dem Namen »Podophyllsäure« belegt; er krystallisirt aus Aether oder einem Gemenge von Benzol und Spiritus in Nadeln, welche die Zusammensetzung $C_{20}H_{24}O_9$ haben, während sich das zur Analyse gelangte Kupfersalz von einer um 1 Mol. Wasser reicheren Säure ableitet. Der Schmelzpunkt des anderen, bei der Oxydation in alkalischer Lösung gebildeten Körpers liegt bei 170°. Er bildet kleine, mikroskopische, wasserunlösliche Prismen von hellgelber Farbe und hat den Charakter einer Säure. Die alkalische Lösung zeigt prachtvolle Fluorescenz. Bei weiterer Untersuchung des Podophyllotoxins und des von Podwyssotzki daraus gewonnenen Pikropodophyllins ergab es sich, dass letzteres nicht durch Spaltung, sondern durch Umlagerung des ersteren entsteht. Wird nämlich eine alkoholische Lösung von Podophyllotoxin mit etwas Ammoniak im Sieden erhalten, so erstarrt der Kolbeninhalt beim Erkalten zu einem Brei von Krystallen, die aus Pikropodophyllin vom Schmelzpunkt 227° bestehen. Abweichend von den Angaben von Podwyssotzki erhielt der Verfasser bei der Analyse Zahlen, aus welchen hervorgeht, dass die Substanz mit dem Podophyllotoxin gleiche procentische Zusammensetzung hat. Auch die Moleculargrösse ist dieselbe; die beiden Körper sind also isomer. — Ausser dem Podophyllotoxin wurde ferner aus der Droge die von Podwyssotzki bereits erwähnte Pikropodophyllinsäure isolirt. Es gelang dem Verfasser, dieselbe in krystallisirtem Zustande mit dem Schmelzpunkt 158—160° zu gewinnen, und es liegt die Vermuthung nahe, dass diese Substanz identisch ist mit der durch Oxydation von Podophyllotoxin erhaltenen Säure $C_{20}H_{24}O_9$. Endlich wurde das anfangs erwähnte, von Podwyssotzki isolirte Podophylloquercetin etwas eingehender untersucht. Es bildet hellgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 275—277°, die den Analysen zufolge die Zusammensetzung $C_{23}H_{16}O_{10}$ besitzen. Die durch Acetyliren resp. Benzoyliren gewonnenen Derivate scheinen sich jedoch von einem um die Elemente des Wassers reicheren Körper herzuleiten. Die Acetverbindung, $C_{23}H_{12}(C_2H_3O)_6O_{11}$, schmilzt bei 180—182°, das Benzoylderivat, $C_{23}H_{12}(C_7H_5O)_6O_{11}$, bei 239°.

Freund.

Ueber Rhizoma Pannae (Aspidium athamanticum Kunze), von Rudolf Kürsten (*Arch. d. Pharm.* 229, 258—264). Rhizoma Pannae seu Uncomocomo ist der Stamm einer in Südafrika einheimischen Farnart, deren sich die Eingeborenen als Bandwurmmittel bedienen. Zur Gewinnung des wirksamen Bestandtheiles wurde das Rhizom mit 95procentigem Weingeist erschöpft und der nach dem Abdestilliren des Alkohols verbleibende Rückstand nach dem Vertheilen in Wasser mit Aether ausgeschüttelt. Letzterer hinterliess eine mit Krystallen durchsetzte, braune Masse. Die abgetrennten

Krystalle liessen sich mittelst Eisessig oder 50procentigem Alkohol reinigen, und es wurden schliesslich aus 10 k Rhizom 15 g einer Säure vom Schmelzpunkt 187—192° gewonnen, welcher der Verfasser den Namen »Pannasäure« beilegte. Dieselbe ist fast unlöslich in kaltem, wenig löslich in kochendem Wasser, leicht dagegen in starkem Alkohol, Aether und Eisessig. Die Krystalle, welche aus dünnen, lichtgelben Prismen bestehen, haben die Formel $C_{11}H_{14}O_4$ und sind, wie in der procentischen Zusammensetzung, auch sonst deutlich von der Filixsäure unterschieden. Freund.

Rohrzucker aus Ipecacuanhawurzel [Mittheilung aus der chemischen Fabrik von E. Merck], (*Arch. d. Pharm.* 229, 169—170). Bisher ist das Vorkommen von Rohrzucker in der Ipecacuanhawurzel nicht beobachtet worden. Verfasser hat nur bei der Darstellung von Emetin in beträchtlicher Menge (5 pCt.) einen Körper vom Schmelzpunkt 163—164° erhalten, welcher als Rohrzucker charakterisirt wurde. Freund.

Ueber das Fett und ein ätherisches Oel der Sabadillsamen, von Ernst Opitz (*Arch. d. Pharm.* 229, 265—289). Das Fett wurde durch Erschöpfen der gemahlenen Sabadillsamen mit Petroleumbenzin und Abdestilliren des Extractionsmittels im Vacuum erhalten. Es ist flüssig, von braungrüner Farbe, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und hat das spec. Gewicht 0.953. Bei dem Versuche, etwa darin vorhandene flüchtige Säuren mit Wasserdämpfen abzutreiben, wurde festgestellt, dass solche in wesentlicher Menge nicht vorhanden sind. Dagegen ging ein ätherisches Oel mit über, von welchem weiter unten die Rede sein wird. — Durch sehr genaue und eingehend beschriebene Versuche hat der Verfasser festgestellt, dass das Sabadillfett annähernd folgende Zusammensetzung besitzt: Oelsäure 50 pCt., Palmitinsäure 36.3 pCt., Cholesterin 4.12 pCt., Glycerin 9.55 pCt. Das ätherische Oel enthält ausser unverseifbaren, aromatischen Bestandtheilen noch die Ester zweier Säuren und Aldehyde. Letztere wurden dem Oel mit Kaliumbisulfit entzogen, dann wurde das übrig bleibende Oel verseift, nach dem Abdestilliren des Alkohols die terpenartigen Verbindungen mit Aether ausgeschüttelt und die zurückbleibende Seife mit Säure zersetzt. — Die Aldehyde, welche in dem Oel vorhanden sind, gehören der Fettreihe an. Die Hauptmenge des Oeles bildet hochsiedendes Terpen, welches nicht näher charakterisirt werden konnte. Ferner findet sich darin Oxymyristinsäure und Veratrumsäure, verestert mit Aethyl- resp. Methylalkohol. Freund.

Ueber das Fett aus Amanita pantherina und Boletus luridus, von Ernst Opitz (*Arch. d. Pharm.* 229, 290—292). Beide Fette waren bei niederer Temperatur von butterartiger Consistenz und enthielten Oelsäure, Palmitinsäure, Glycerin und Phytosterin. Freund.

Phytolaccatoxin, von N. Nagai (*Bericht der Japanischen pharm. Gesell.*, No. 98, 1891). Aus den Phytolaccawurzeln (Phytolacca Acinosa, var. esculentia), welche in Japan seit alten Zeiten als Volksmittel gegen Oedem und Berberie Anwendung findet und bei ihrem Gebrauch nicht selten tödtliche Vergiftungen eingetreten sind, hat der Verfasser einen giftigen Bestandtheil isolirt, welchen er mit dem Namen Phytolaccatoxin belegt hat. Prof. D. Takahashi hat damit physiologische Untersuchungen angestellt und gefunden, dass Phytolaccatoxin ein Krampfgift, ähnlich wirkend wie Pikrotoxin, Coryamyrtin und Cicutoxin, sein soll. — Das Phytolaccatoxin stellt ein kaum gelblich gefärbtes, an der Luft unveränderliches Pulver dar, welches bei 170° C. schmilzt. Es ist leicht löslich in Alkohol und Aether, schwerer löslich in Eisessig, Benzol und Schwefelkohlenstoff. Unter Zugrundlegung der vom Verfasser ausgeführten analytischen Ergebnisse hat er dem Phytolaccatoxin vorläufig die empirische Formel $C_{24}H_{30}O_8$ beigelegt. Der Verfasser bemerkt: das Phytolaccatoxin sei zwar von neutralem Charakter, jedoch kein Glycosid. Er beschäftigt sich jetzt mit der Erforschung der Constitution des neuen Körpers und wünscht später darüber Weiteres berichten zu können.

Tahara.

Einwirkung von Phosphorpentasulfid auf 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon und auf Antipyrin, von A. Andreocci (*Atti d. R. Acc. d. Lincei Rndct.* 1891, I. Sem., 269—271). Phosphorpentasulfid wirkt in derselben Weise wie auf Phenylmethyl- bezw. Dimethylpyrodiazolon oder auf Phenylpyrodiazolon auch auf 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon und auf Antipyrin reducirend ein. Erhitzt man nämlich einen dieser Körper mit 2 Theilen Phosphorpentasulfid im Oelbade auf 200—210°, so findet eine Entwickelung von Schwefelwasserstoff statt, und bei Anwendung von Antipyrin bemerkt man den Geruch von Schwefelalkylen. Das Reactionsproduct wird mit 7-procentigem Kaliumcarbonat in der Wärme schwach alkalisch gemacht und die so in Freiheit gesetzte Base mit Wasserdampf abgeblasen und schliesslich fractionirt destillirt. Sowohl aus dem Phenylmethylpyrazolon wie aus Antipyrin erhält man dieselbe Base $C_{10}H_{10}N_2$, welche sich nach ihren Eigenschaften als das von Claisen und Stylas (*diese Berichte* XXI, 1147) beschriebene Phenylmethylpyrazol ausweist. Ihrer Entstehungsweise nach kann sie aber nur das 1-Phenyl-3-methylpyrazol sein, also entgegen der von ihren Entdeckern ausgesprochenen Ansicht. Das Chlorhydrat der Base löst sich leicht in Wasser und wird durch einen Ueberschuss desselben zersetzt; das Platinsalz krystallisirt mit 1 H_2O in Blättchen oder in Nadeln, welche bei 100° ihr Krystallwasser verlieren. Die freie Base giebt bei der Reduction mit Natrium und Alkohol die intensive Rothviolettfärbung der Pyrazoline, sie addirt Jodmethyl und verhält sich also durchaus analog den früher aus den

Pyrodiazolonen (*diese Berichte* XXIV, Ref. 203) erhaltenen Basen $C_8H_9N_3$ und $C_9H_9N_3$; die Reaction ist also in unserem Fall der früher beschriebenen ganz entsprechend verlaufen. Foerster.

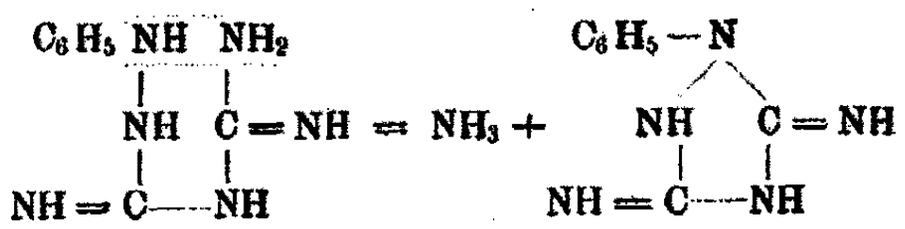
Ueber eine neue Methode, die Constitution der Homologen des Pyrrols zu bestimmen, von C. U. Zanetti (*Atti d. R. Acc. d. Lincei Rndct.* 1891, I. Sem., 344—346). Nach den Untersuchungen von Ciamician und Zanetti (*diese Berichte* XXIII, 1787) wirkt Hydroxylamin auf Pyrrol so ein, dass Dioxime entstehen, welche sich entweder von Diketonen oder von Ketoaldehyden ableiten je nach der Constitution der ursprünglichen Pyrrole. Wie Verfasser gefunden hat, gelingt es mit Hülfe von 30 procentigem Kali leicht, die durch Hydroxylamin erhaltenen Reactionsproducte in die entsprechenden zweibasischen Säuren bezw. in die entsprechenden Ketonsäuren überzuführen. So wurde auf diesem Wege aus Pyrrol Bernsteinsäure und aus $\alpha\beta'$-Dimethylpyrrol die β-Acetoisobuttersäure $(CH_3COCH_2) . (CH_3)CH . CO_2H$ erhalten. Die Betrachtung der Formeln lehrt ohne Weiteres, dass nach dieser Reaction aus α-Pyrrolen γ-Ketonsäuren, dagegen aus β-Pyrrolen substituirte Bernsteinsäuren entstehen werden. Die Untersuchung einer Reihe substituirter Pyrrole unter den angegebenen Gesichtspunkten ist in Aussicht genommen.

Foerster.

Ueber das Moleculargewicht des Nitrosoindols, von C. Zatti und A. Ferratini (*Atti d. R. Acc. d. Lincei Rndct.* 1891, I. Sem., 347—351). Schon bei ihrer Entdeckung des Nitrosoindols (*diese Berichte* XXIII, 2299) machten die Verfasser auf den ungewöhnlich hohen Schmelzpunkt der Verbindung aufmerksam, der ihnen als ein Zeichen dafür erschien, dass nicht die einfache, sondern die doppelte Formel des Nitrosoindols das Moleculargewicht desselben ausdrückte. Nach der Beckmann'schen Methode der Siedepunktserhöhung, welche in Acetonlösung zur Anwendung gelangte, ist nun in der That festgestellt worden, dass dem Nitrosoindol die doppelte Formel $C_{16}H_{12}N_4O_2$ zukommt. Die Art und Weise, in welcher die beiden einfachen Moleküle mit einander verknüpft sind, könnte die sein, dass durch die beiden NO-Gruppen die Verbindung erfolgt, oder dass ein Dinitrosoderivat des Diindols vorläge. Foerster.

Untersuchungen über das Guanidin. — Herstellung des Phenylguanazols, von G. Pellizzari (*Atti d. R. Acc. d. Lincei Rndct.* 1891, I. Sem., 351—354 und 418—424.) Bei der Einwirkung von salzsaurem Phenylhydrazin auf Dicyandiamid entsteht nicht das zu erwartende Anilbiguanid, sondern, wenn man die beiden Substanzen zu gleichen Molekülen im Schwefelsäurebade auf 150° erwärmt, so tritt unter reichlicher Ammoniakentwickelung eine lebhafte Reaction ein, welche sich durch die von ihr selbst erzeugte Wärme vollendet,

und es entsteht eine Base von der Zusammensetzung $C_8H_9N_5$, welche man zur Reinigung in ihr salzsaures Salz überführt und aus diesem durch concentrirtes Kali abscheidet. Die Entstehung dieses Körpers, des Phenylguanazols, erfolgt nach der Gleichung:



Das als Zwischenproduct angenommene Anilbiguanid condensirt sich also zu einem Derivate eines den Triazolen nahestehenden Ringes, des Guanazols. Das Phenylguanazol bildete harte, weisse Krystalle vom Schmp. 174—175° und ist leicht löslich in Alkohol, reichlich in Chloroform, wenig in Aether und Benzol. In Wasser ist es sehr leicht löslich, wird aber aus dieser Lösung durch Kali- oder Natronlauge gefällt. Das Chlorhydrat bildet dünne Nädelchen vom Schmelzpunkt 240°, welche in Wasser und Alkohol sehr löslich sind. Das Chloroplatinat krystallisirt aus concentrirten Lösungen in prismatischen Nadeln. Mit Metallsalzen vereinigt sich das Phenylguanazol zu schwerlöslichen Molecularverbindungen, von denen beispielsweise die Verbindung $C_8H_9N_5 . AgNO_3$ ein weisses krystallinisches Pulver darstellt. Die Verbindungen mit Kupfersalzen haben eine gelblichgrüne Farbe. Dass dem Phenylguanazol die oben bezeichnete Constitution zukommt, lässt sich auf verschiedene Weise sehr wahrscheinlich machen. Dass man zunächst bei der Reaction zu der Annahme des Anilbiguanids als Zwischenproduct berechtigt ist, folgt daraus, dass das früher (*diese Berichte* XXIV, Ref. 399) vom Verfasser beschriebene Anilguanidinchlorhydrat bei 6stündigem Kochen mit einer wässerigen Lösung von Cyanamid oder auch beim Erwärmen mit Guanidincarbonat auf 160° Phenylguanazol giebt, indem 1 bezw. 2 Molekül Ammoniak abgespalten werden. Das Phenylguanazol entsteht ferner, wenn freilich auch nur in geringer Menge: wenn gleiche Moleküle von Biguanid und Phenylhydrazin etwa eine halbe Stunde auf 150—160° erwärmt werden. Diese Reactionen thun zumal die Analogie des Phenylguanazols mit dem Phenylurazol dar (vergl. *diese Berichte* XX, 2358, 3372; XXI, 1219), indem letzteres aus dem Phenylsemicarbazid ebenso entsteht, wie ersteres aus Anilguanidin. Dass bei der Condensation des hypothetischen Anilbiguanids der die Phenylgruppe tragende Stickstoff des Phenylhydrazins mit der austretenden Amidgruppe sich zu Ammoniak condensirt, ergiebt sich daraus, dass Aethylphenylhydrazin mit salzsaurem Dicyandiamid bei ½stündigem Erhitzen auf 160—170° kein dem Phenylguanazol ähnliches Condensationsproduct bildet, da eben das zur Ammoniakabspaltung nöthige dritte Wasserstoffatom

durch Aethyl ersetzt ist, sondern dass Aethylanilbiguanid entsteht. Die Base bildet, durch Alkali in Freiheit gesetzt und mit Aether ausgeschüttelt, eine amorphe, glasige Masse, welche gegen 50° weich wird, stark alkalisch reagirt und Kohlensäure aus der Luft anzieht. Das Sulfat krystallisirt gut und ist in Wasser sehr leicht, in Alkohol wenig löslich.

Foerster.

Ueber die Constitution des Naphtalins, von G. Ciamician. (*Atti d. R. Acc. d. Lincei Rndct.* 1891, I. Sem., 378—384.) Verfasser ist der Ansicht, dass in der Bamberger'schen Naphtalinformel der Wegfall der Bindung zwischen den beiden Kernen gemeinsamen Kohlenstoffatomen nicht genügend gerechtfertigt sei. Er ist der Ansicht v. Baeyer's, dass im Naphtalin ein Kohlenwasserstoff »mittlerer Festigkeit« (vergl. *diese Berichte* XIII, 1285) vorliege, dass dasselbe also wie in der Formel von Graebe und Liebermann thatsächlich 5 doppelte Bindungen enthalte, welche aber weder eine dem idealen Baeyer'schen Benzol noch der lockeren Phloroglucinform entsprechende Configuration bilden, was beides mit dem chemischen Verhalten der Naphtalinderivate nicht verträglich wäre. Die Configuration des Naphtalins macht man sich nach dem Verfasser am besten an einem Modell klar, indem man die Kohlenstoffatome als Centren der Tetraëder in einer Ebene orientirt und die Wasserstoffe in dem einen Kern nach unten, im andern nach oben gelegen sein lässt. Eine solche Figur ist vollkommen symmetrisch und zeigt auch eine genügende gegenseitige Annäherung der Periwasserstoffatome, um das zum Theil eigenthümliche Verhalten der Periderivate zu erklären.

Foerster.

Metallderivate von Halogennitrophenolen, von A. Ling (*Abstr. Proc. Chem. Soc.* 60, 122). Zu den bereits früher (*diese Berichte* XXII, Ref. 137) beschriebenen Calciumsalzen von Halogennitrophenolen ist noch hinzuzufügen, dass das Calciumsalz des Dichlor-*o*-nitrophenols sowohl orangegelbe Nadeln mit $1 H_2O$ als auch rothe Krystalle mit $4 H_2O$ bildet. Bei diesem und ähnlichen Calciumsalzen ist ganz allgemein die Eigenschaft vorhanden, dass sie ihr Krystallwasser nur sehr schwer verlieren, manchmal, wie z. B. das Dibrom-*o*-nitrophenol es thut, nicht eher, als bis die Salze sich auch schon zersetzen.

Foerster.

Versuche über das Butterfett, von A. Wynter-Blyth und G. H. Robertson (*Abstr. Proc. Chem. Soc.* 61, 5). Butter besteht aus etwa 45.5 pCt. eines flüssigen und 54.5 pCt. eines krystallinischen Fettes. Aus letzterem wurde ein Glycerid von der Formel $C_3H_5(C_4H_7O_2)(C_{16}H_{31}O_2)(C_{18}H_{34}O_2)$ abgeschieden; doch scheinen im Allgemeinen nicht Glyceride des einfachen Glycerins, sondern solche von Polyglycerinen vorzuliegen.

Foerster.

Untersuchungen über die Constitution von Azo- und Diazoderivaten. Verbindungen der Naphtalin-β-reihe, von R. Meldola und G. Morgan (*Abstr. Proc. Chem. Soc.* 62, 4). In ähnlicher Weise wie die Amidogruppe in Naphtalinderivaten sich durch die Acetylgruppe ersetzen lässt (*diese Berichte* XXI, 601 und Ref. 478), kann man auch von Amidonaphtalinen zu benzoylirten Naphtalinen gelangen, indem man Amidonaphtaline in Gegenwart von Benzoësäure diazotirt. *m*-Nitrobenzolazo-β-naphtolbenzoat, welches auch durch directe Einwirkung von Natriumbenzoat und Benzoylchlorid auf *m*-Nitrobenzolazo-β-naphtol erhalten wird, bildet orangefarbene Nadeln vom Schmp. 171°. Benzolazo-β-naphtolbenzoat, orangefarbene Prismen vom Schmp. 125°. Bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure giebt Benzolazo-β-naphtolacetat Anilin und α-Amido-β-naphtol neben einer geringen Menge eines Monoacetylderivates der Base $NH_2 . C_6H_4 . C_{10}H_5(OH^\beta)(NH_2{}^\alpha)$, deren Triacetylderivat weisse Nadeln vom Schmp. 252° bildet. Geschieht die Reduction mit Hülfe von alkoholischem Zinnchlorür, so ist das Monoacetylderivat der oben genannten Base das Hauptproduct der Reaction. Ganz ähnlich verläuft die Reaction bei dem Benzolazo-β-naphtolbenzoat, indem sowohl bei energischer wie bei schwächerer Reduction Anilin und α-Amido-β-naphtol entstehen; im letzteren Falle bildet sich auch die Verbindung $NH_2 . C_6H_4 . C_{10}H_5(OH^\beta)(NHC_7H_5O^\alpha)$, Schmp. 172—173°. Das Diacetyl-α-amido-β-naphtol, $C_{10}H_6(NHC_2H_3O)(OC_2H_3O)$, bildet rhombische Prismen vom Schmp. 206°. Das entsprechende Dibenzoyl-α-amido-β-naphtol bildet Nadeln vom Schmp. 226.5°.

Foerster.

Ueber die Einwirkung von Salpetersäure auf Anthracen, von A. G. Perkin (*Abstr. Proc. Chem. Soc.* 62, 13). Fügt man Anthracen allmählich zu starker Salpetersäure, welche durch Kochen mit Harnstoff sorgfältig von nitrosen Producten befreit ist, so verwandelt sich dasselbe in eine gelbe Substanz, welche nach dem Umkrystallisiren aus Theeröl bei der Analyse sich als Dinitroanthracen erweist. Dasselbe bildet lange, glänzende, gelbe Nadeln, welche in den gewöhnlichen Lösungsmitteln schwer löslich sind, beim vorsichtigen Erhitzen unzersetzt sublimiren, beim raschen Erhitzen aber unter Abgabe nitroser Dämpfe quantitativ in Anthrachinon übergehen; dieselbe Umwandlung findet statt, wenn man das Dinitroanthracen mit Chromsäure oxydirt oder längere Zeit dem Sonnenlichte aussetzt. Sie beweist, dass hier ein Di-γ-derivat, $C_6H_4C.(NO_2)_2C_6H_4$, vorliegt. Aus den Mutterlaugen vom Dinitroanthracen wird ein Mononitroanthracen in kleinen, gelben Nadeln erhalten. Durch eine siedende alkoholische Lösung von Schwefelnatrium wird Dinitroanthracen zu Diamidoanthracen reducirt, welches man aus der Lösung mit Salzsäure fällt. Aus heissem Alkohol, dem etwas

Pottasche zugesetzt ist, krystallisirt der Körper in orangefarbenen, seideglänzenden Nadeln vom Schmp. 146°, welche sich in Benzol und Schwefelkohlenstoff reichlich, weniger in Alkohol auflösen.

Foerster.

Ueber Darstellung von Glycerinsäure, von F. Lewkowitsch (*Abstr. Proc. Chem. Soc.* 62, 14). Bei der Darstellung der Glycerinsäure aus ihrem Bleisalze durch Schwefelwasserstoff bleibt, wie eine ganze Reihe von Versuchen gezeigt hat, stets eine gewisse Menge Blei in Lösung. Man ist daher genöthigt, zur Darstellung von Glycerinsäure dieselbe nach den früheren Vorschriften von Debus und Sokoloff (*Ann.* 106) aus ihrem Calciumsalz durch Oxalsäure darzustellen.

Foerster.

Ueber das 1, 3-Homo- und das isomere α-β-Heterodichlornaphtalin, welche fast bei derselben Temperatur schmelzen, von H. E. Armstrong und W. P. Wynne (*Abstr. Proc. Chem. Soc.* 61, 5—8). Die von mehreren Autoren (vergl. Cleve, *diese Berichte* XXI, 3275; Erdmann, *diese Berichte* XXI, 3446) mitgetheilte Thatsache, dass es zwei Dichlornaphtaline von sehr nahe gleichem Schmelzpunkt gäbe, ist von den Verfassern zuerst mit Sicherheit aufgefunden und auch publicirt worden (*British. Assoc. Rep.* 1887, 231). Dieselben haben auch eine leichte und sichere Art, diese beiden Isomeren von einander zu unterscheiden, kennen gelehrt. Bei sorgfältiger Reindarstellung des von Erdmann und Kirchhoff (*diese Berichte* XXI, Ref. 133) zuerst synthetisch erhaltenen heteronuclealen Dichlornaphtalins vom ungefähren Schmp. 61° wurde nach der Methode dieser Forscher bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf das zunächst entstehende Chlornaphtol ein Product erhalten, welches aus einem Tri- und einem Dichlornaphtalin bestand. Ersteres krystallisirt aus Alkohol zuerst aus und schmilzt bei 120°. Das Dichlornaphtalin wurde in eine Sulfosäure verwandelt, deren Kaliumsalz aus Pottasche-haltigem Wasser in wasserfreien Säulen krystallisirt, und deren Chlorid aus Benzol in Nadeln vom Schmp. 117° krystallisirt. Das aus dem letzteren erhaltene Dichlornaphtalin schmilzt bei 63.5°, während Erdmann und Kirchhoff den Schmp. 61.5° fanden. Das isomere 1, 3-Dichlornaphtalin schmilzt bei 60—61° (*diese Berichte* XXI, 3445). Ob das bei 63.5° schmelzende Dichlornaphtalin die ihm von Erdmann und Kirchhoff ertheilte Constitution eines 1, 2'- oder etwa die eines 1, 3'-Derivates besitzt, erscheint den Verfassern durch die Synthese allein nicht sicher zu entscheiden zu sein. Mit der Constitution dieses Dichlornaphtalins wäre auch die der sogen. Badischen β-Naphtylaminsulfosäure aufgeklärt, da sich dieselbe leicht in jenes verwandeln lässt.

Foerster.

Ueber die Constitution der β-Naphtol-α-sulfosäure, von H. E. Armstrong (*Abstr. Proc. Chem. Soc.* 61, 8 — 10). Verfasser weist nach, dass O. N. Witt (*diese Berichte* XXI, 3489) irrthümlicher Weise die Angabe mache, er habe die β-Naphtol-α-sulfosäure (Baeyer's Säure) für ein 1, 2-Naphtalinderivat angesehen. Vielmehr hat Verfasser aus dem Grunde, weil seiner Ansicht nach aus β-Naphtol nur dadurch Diazoderivate entstehen können, dass die Diazo-α-gruppe an der dem Hydroxyl benachbarten Stellung eingreift, stets gezweifelt, dass in der genannten, als einer in hervorragendem Maasse Diazofarbstoffe liefernden Säure, ein 1, 2-Derivat vorliege. Zudem hat es sich ergeben, dass die Säure eine dem bei 63.5° schmelzenden Dichlornaphtalin entsprechende Constitution besitzt. Foerster.

Ueber Sulfurirung von β-Naphtalinsulfosäure, von H. E. Armstrong (*Abstr. Proc. Chem. Soc.* 61, 10). Die von Pick und Ewer (*diese Berichte* XXI, Ref. 910) durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Naphtalin-β-sulfosäure oder deren Salze erhaltene Naphtalindisulfosäure ist identisch mit derjenigen, welche der Verfasser in Gemeinschaft mit Wynne durch Einwirkung von Chlorsulfonsäure früher dargestellt hat. Diese Disulfosäure entspricht in ihrer Constitution dem Dichlornaphtalin vom Schmp. 48°.

Foerster.

Ueber Nitrirung von Naphtalin-β-sulfosäure, von H. E. Armstrong und W. P. Wynne (*Abstr. Proc. Chem. Soc.* 62, 17—19). Bei der Nitrirung von Naphtalin-β-sulfosäure erhielt Cleve (*diese Berichte* XIX, 2179; XXII, 3264, 3271; XXIII, 954) drei Nitronaphtalinsulfosäuren, deren Chloride bei 169°, 140° und 125° schmelzen. Bei der Wiederholung dieser Versuche durch die Verfasser wurde naphtalin-β-sulfosaures Kalium mit 2.5 Mol. Salpetersäure (spec. Gew. 1.5) übergossen, auf dem Wasserbade erhitzt, bis Lösung eintrat, und dann unter häufigem Wasserzusatz eingedampft. Die Trennung der verschiedenen Sulfosäuren geschah dann nach Cleve's Angaben mittelst der Baryumsalze; dieselben wurden in die Sulfochloride übergeführt und diese dann aus Benzol, Essigsäure und Schwefelkohlenstoff umkrystallisirt. Die grösste Menge war von dem bei 169° schmelzenden Chloride entstanden. Dasselbe lässt sich in das bei 63.5° schmelzende Dichlornaphtalin überführen, ist also ein 1, 3'- oder ein 1, 2'-Derivat (vergl. ein früheres Referat), so dass auf diese Weise die von Cleve noch offen gelassene Frage nach der Constitution dieser Säure, seiner δ-Säure, dahin beantwortet ist, dass in ihr ein heteronucleales Derivat vorliegt. Neben dem Sulfochlorid vom Schmp. 169° konnte aber unter den oben genannten Bedingungen der Nitrirung nur dasjenige vom Schmp. 125° aufgefunden werden. Die dritte

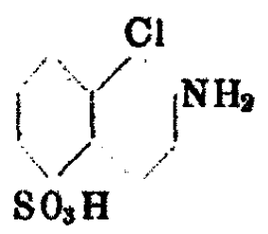
Säure, an deren Auffindung den Verfassern besonders lag, da ihre Entstehung der erste Fall der directen Bildung eines *m*-Naphtalinderivates ist, konnte nicht erhalten werden: alle zwischen 125° und 169° schmelzenden Fractionen der Sulfochloride liessen sich schliesslich noch in eins der beiden vorgenannten spalten. Dass darum diese von Cleve als γ-Säure bezeichnete Säure überhaupt nicht existirt, behaupten auch die Verfasser nicht; ihre Existenz erscheint umso weniger ausgeschlossen, als die aus ihr dargestellte Amidosäure in manchen Punkten bezüglich ihrer Salze sich von der aus der δ-Säure durch Reduction gewonnenen Säure unterscheidet. Es dürfte bemerkenswerth sein, dass beim Sulfuriren von α-Nitronaphtalin, wie Palmaer (*diese Berichte* XXI, 3260) gezeigt hat, nur zwei, und zwar heteronucleale α-Nitro-β-sulfosäuren entstehen, nämlich dieselben beiden Säuren, welche die Verfasser bei der Nitrirung von β-Naphtalinsulfosäuren erhielten.

Foerster.

Die Bestimmung der Constitution der heteronuclealen $\alpha\beta$- und $\beta\beta$-Biderivate des Naphtalins, von H. E. Armstrong und W. P. Wynne (*Abstr. Proc. Chem. Soc.* 64, 34—37 und 65, 48—54). Die Constitution der bei 48° und 63.5° schmelzenden Dichlornaphtaline, von denen das erstere nach den Untersuchungen von Erdmann und Kirchhoff (*diese Berichte* XXI, Ref. 733) das 1, 3'-, das letztere das 1, 2'-Dichlornaphtalin ist, halten die Verfasser nicht für einwandfrei festgestellt, da die von Erdmann und Kirchhoff angewandte synthetische Methode vor Allem einen sicheren Schluss auf die Constitution der als Zwischenproducte auftretenden Chlornaphtole nicht gestatte. Zur endgültigen Lösung der Frage schlagen die Verfasser den analytischen Weg ein, indem sie von einer Verbindung von ganz sicher festgestellter Constitution ausgehen, und aus dieser andere Verbindungen, die zu den zu untersuchenden in bestimmbarer Beziehung stehen, und deren Constitution selbst sicher bekannt ist, darstellen. Als solche erscheinen z. B. das 1, 4'-Dichlornaphtalin (Schmp. 107°) und das 1, 1'-Dichlornaphtalin (Schmp. 83°). Die Untersuchung geht aus vom 1, 2'-α-Chlor-β-naphtylamin. Dasselbe geht durch Sulfurirung in drei verschiedene Sulfosäuren über. Durch die 4fache Menge einer 2procentigen SO_3 enthaltenden Schwefelsäure entsteht bei 6stündigem Erwärmen auf 70° die Säure I, bei 100° die Säure II und bei 160° die Säure III als Hauptproduct. Säure I ist in Wasser sehr schwer löslich; man reinigt sie am besten, wenn man ihr Natriumsalz in viel kochendem Wasser löst und mit Säure fällt und diese Operationen öfter wiederholt; sie krystallisirt in glänzenden, flachen, langen Prismen; ihre Salze krystallisiren gut, sind aber, besonders das Kalium- und das Ammoniumsalz leicht löslich.

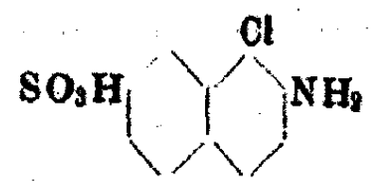
Säure II ist etwas leichter löslich als I; ihre Salze sind sehr schwer löslich, das Natriumsalz ist besonders charakteristisch, indem es in alkalischen Lösungen unlöslich ist und mit $4^1/_2$ H_2O in glänzenden, anscheinend monoklinen Platten krystallisirt. Säure III ist die löslichste und krystallisirt in büschelförmig angeordneten Nadeln; ihre Salze sind sehr löslich und krystallisiren schlecht. Man trennt sie von II am besten mit Hülfe der Ammoniumsalze oder der Natriumsalze. In diesen Sulfosäuren ist nun die Stellung, welche die Gruppen SO_3H, Cl und NH_2 zu einander einnehmen, dadurch festgestellt, dass einmal durch Reduction das Chlor, ein andermal mit Hülfe der Diazoreaction die NH_2-Gruppe eliminirt wurde, und die so erhaltenen Amidosulfo- bezw. Chlorsulfosäuren, nachdem die ersteren auch in Chlorsulfosäuren übergeführt waren, mittels Phosphorpentachlorids in Dichlornaphtaline verwandelt wurden. Die auf diese Weise erhaltenen Resultate sind die folgenden:

Säure I giebt nach Abscheidung der NH_2-Gruppe und Ersatz von SO_3H durch Cl das bei 107° schmelzende 1, 4'-Dichlornaphtalin. Die bei der Reduction nach der Elimination des Chlors erhaltene Amidosulfosäure ist die Dahl'sche Säure; dieselbe giebt nach Ueberführung in die Chlorsulfonsäure ein Dichlornaphtalin, welches bei 48° schmilzt. Aus diesem Befunde und dem Umstande, dass im Ausgangsmaterial Cl und NH_2 die 1, 2-Stellung einnahmen, folgt für die Säure I die Constitution



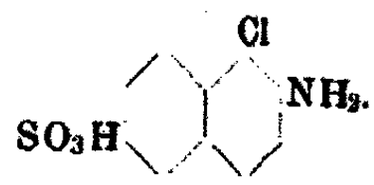
und es ergiebt sich, dass das bei 48° schmelzende Dichlornaphtalin die 1, 3'-Stellung inne hat; dieselbe Constitution kommt der Dahl'schen β-Naphtylamin-α-sulfosäure zu.

Säure III giebt nach Elimination der Amidogruppe eine Chlorsulfosäure, welche in das bei 63.5° schmelzende Dichlornaphtalin übergeht. Da für dieses nur die 1, 3'- oder die 1, 2'-Stellung in Frage kommt, erstere aber, wie oben gezeigt, dem bei 48° schmelzenden Dichlornaphtalin angehört, so bleibt für das bei 63.5° schmelzende Dichlornaphtalin nur die 1, 2'-Stellung übrig. Dieselbe Constitution haben dann die Badische β-Naphtylaminsulfosäure und Cleve's α-Nitronaphtalin-β-sulfosäure (vergl. die vorhergehenden Referate). Die Säure III hat demnach die Constitution



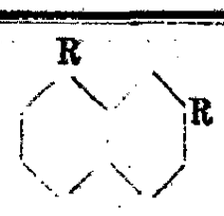
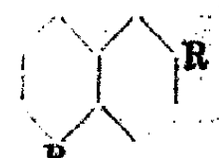
und die aus ihr durch Abspaltung des Chlors entstehende Amidosulfosäure. Die Baeyer-Duisberg'sche β-Naphtylamin-δ-sulfosäure hat 2, 2'-Stellung; dieselbe hat auch das aus ihr darstellbare Dichlornaphtalin vom Schmp. 114°.

Säure II giebt durch Eliminirung der NH_2-Gruppe eine Chlorsulfosäure, welche in das 1, 3'-Dichlornaphtalin vom Schmp. 48° übergeht. Daraus folgt für diese Säure die Formel:



Die aus ihr durch Reduction entstehende Säure ist die Brönner'sche β-Naphtylaminsulfosäure, so dass dieser also, wie dem ihr entsprechenden ε-Dichlornaphtalin vom Schmp. 135° die 2, 3'-Stellung zukommt.

Somit ist also die Constitution aller heteronuclealen Dichlornaphtaline — und zwar in Uebereinstimmung mit den von Erdmann und Kirchhoff auf synthetischem Wege gewonnenen Anschauungen — und gleichzeitig auch die Constitution aller heteronuclealen β-Naphtylaminsulfosäuren mit Sicherheit festgestellt. Zudem hat sich noch ergeben, dass die beim Sulfuriren von 1, 2-α-Chlor-β-naphtol entstehende Chlor-β-naphtolsulfosäure ein Derivat der Schaeffer'schen β-Naphtolsulfosäure ist, welche ihrerseits aus der Brönner'schen β-Naphtylaminsulfosäure dargestellt werden kann, sodass auch nach dieser Richtung hin eine Klarstellung erfolgt ist. Allgemein ist zu bemerken, dass bei den Dichlornaphtalinen diejenigen sich als am höchsten schmelzend erwiesen haben, deren Constitution eine symmetrische ist. Von Interesse ist die Thatsache, dass die Badische β-Naphtylaminsulfosäure bisher keine Azofarben gegeben hat; möglicherweise ist die von der Diazogruppe einzunehmende 1-Stellung durch die in 1'- bezw. 2-Stellung stehenden SO_3H- und NH_2-Gruppen »geschützt«. Immerhin erscheint es bemerkenswerth, dass die entsprechende Naphtolsulfosäure (Baeyer's Croceïnsäure), wenn freilich auch langsam, Azofarben giebt. Die folgende Uebersicht soll die nach den vorliegenden Forschungen neu ermittelten Beziehungen der untersuchten Körper zu einander und zu anderen ihrer Constitution nach bereits bekannten (vergl. auch die vorhergehenden Referate) Naphtalinbiderivaten zur Anschauung bringen.

 2, 1′	 2, 2′	 2, 3′	 2, 4′
Cl_2. Schmp. 63.5°	Cl_2. Schmp. 114°	Cl_2. Schmp. 135°	Cl_2. Schmp. 48°
$NH_2^{\beta}.SO_3H$ (Badische)	$NH_2^{\beta}.SO_3H$ (Baeyer und Duisberg)	$NH_2^{\beta}.SO_3H$ (Brönner)	$NH_2^{\beta}.SO_3H$ (Dahl)
$OH^{\beta}.SO_3H$ (Baeyer)	$OH^{\beta}.SO_3H$ (Casella)	$OH^{\beta}.SO_3H$ (Schaeffer)	$OH^{\beta}.SO_3H$ (Dahl)
$NO_2^{\alpha}.SO_3H$ Schmp. 169°	—	—	$NO_2^{\alpha}.SO_3H$ Schmp. 125°
—	$(SO_3H)_2$ (Ebert und Merz α)	$(SO_3H)_2$ (Ebert und Merz β)	$(SO_3H)_2$ (Armstrong und Wynne)
$Cl^{\alpha}.SO_2Cl$ Schmp. 94°	—	—	$Cl^{\alpha}.SO_2Cl$ Schmp. 114°
$Cl^{\beta}.SO_2Cl$ Schmp. 129°	$Cl^{\beta}.SO_2Cl$ Schmp. 86°	$Cl^{\beta}.SO_2Cl$ Schmp. 109°	$Cl^{\beta}.SO_2Cl$ Schmp. 70°

Die in den beiden letzten Reihen aufgenommenen Sulfochloride gehören zum Theil den Chlorsulfosäuren an, welche bei den vorgenannten Untersuchungen mehrfach als Zwischenproducte dargestellt wurden und im Folgenden noch kurz beschrieben werden sollen; ihre Darstellung ergiebt sich unmittelbar aus dem Vorhergehenden.

2, 4′-β-Chlornaphtalin-α-sulfosäure, Natriumsalz + 1 H_2O-Blättchen; Chlorid-Prismen, Schmp. 70°, aus einem Gemenge von Benzol und Ligroïn. — 1, 4′-α-Chlornaphtalin-α-sulfosäure, Kaliumsalz + 1 H_2O lange dünne Platten, Chlorid aus Benzol in wohldefinirten kleinen Prismen vom Schmp. 95°; Amid (Schmp. 225°) aus Spiritus in dünnen Nadeln. — 2, 2′-β-Chlornaphtalin-β-sulfosäure, Chlorid aus Benzol in Prismen, Schmp. 86°, Amid aus Spiritus in kleinen Prismen, Schmp. 175°. — 2, 1′-α-Chlornaphtalin-β-sulfosäure, Kaliumsalz + 1 H_2O in langen, dünnen Säulen, Chlorid aus einer Mischung von Benzol und Ligroïn in langen Prismen, Schmp. 93—94°; Amid, dünne Nadeln, Schmp. 185—186° — 2, 4′-α-Chlornaphtalin-β-sulfosäure, Kaliumsalz kleine Krystallkörner; Chlorid kleine Platten, welche halbkugelig zusammen-

wachsen, Schmp. 112°—113°, Amid kleine Schuppen, Schmp. 185°—186°. — Aus den drei Chloramidosulfosäuren wurden die entsprechenden Dichlorsulfosäuren sowie die Trichlornaphtaline dargestellt. Die der Säure I entsprechende Dichlorsulfosäure giebt ein in Blättchen krystallisirendes Kaliumsalz, das Chlorid krystallisirt aus Benzol in dicken Prismen von Schmp. 104°, das Amid aus Spiritus in langen, dünnen Platten, vom Schmp. 218°. Das entsprechende 1, 2, 4' Trichlornaphtalin krystallisirt in langen Nadeln vom Schmp. 78—78.5°. Die eben beschriebene Sulfosäure ist identisch mit derjenigen, welche beim Sulfuriren von 1, 2-Dichlornaphtalin (Schmp. 34°) als Hauptproduct entsteht. Daneben wird eine zweite Dichlornaphtalinsulfosäure gebildet, welche auch aus der Chloramidosulfosäure II entsteht; ihr Natriumsalz krystallisirt in Schüppchen, das Chlorid aus Benzol in Aggregaten von kleinen Prismen vom Schmp. 165—166°, ihr Amid aus Spiritus in dünnen, gelben Nadeln vom Schmp. 187—188°. Das entsprechende 1, 2, 3'-Trichlornaphtalin krystallisirt aus Alkohol in Büscheln von kurzen, dünnen Nadeln vom Schmp. 92°. Die aus Säure III entstehende Dichlornaphtalinsulfosäure giebt ein in langen rechtwinkeligen Platten mit 1 H_2O krystallisirendes Natriumsalz; das Chlorid bildet Prismen vom Schmp. 122—123°. Das Chlorid lange dünne Nadeln vom Schmp. 225—226°. Das entsprechende 1, 2, 2'-Trichlornaphtalin krystallisirt aus Alkohol in halbkugeligen Aggregaten, welche aus mikroskopischen Nadeln vom Schmp. 83—84° bestehen.

Foerster.

Linamarin, ein neues Glucosid aus Linum usitatissimum, welches bei der Spaltung Blausäure liefert, von A. Jorissen und Eugen Hairs (*Acad. roy. de Belgique* [3] 21, 529—540). Die an der Luft getrockneten und gröblich gepulverten Keimlinge des Leins werden wiederholt mit 94grädigem, kochendem Alkohol ausgezogen, der Alkohol abdestillirt und der Rückstand mit warmem Wasser aufgenommen. Durch einen Scheidetrichter wird die Lösung von Harz und Fett getrennt und mit einem geringen Ueberschuss von Bleiacetat versetzt. Man filtrirt, scheidet das Blei durch Schwefelwasserstoff aus und verdampft zur Syrupconsistenz. Die Masse wird wiederum mit heissem absolutem Alkohol erschöpft und nachdem der grössere Theil des Alkohols abdestillirt ist, mit dem zehnfachen Volumen Aether unter beständigem Schütteln versetzt. Die ätherische Lösung wird abgegossen, der Aether auf dem Wasserbade abdestillirt, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und die Lösung concentrirt. Dieselbe verwandelt sich unter der Glocke über Schwefelsäure in eine stark gefärbte krystallische Masse von Linamarin. Zur Reinigung derselben wird die successive Behandlung mit absolutem Alkohol und Aether nochmals vorgenommen. Zuletzt löst man in zwei Theilen

absolutem warmen Alkohol und lässt unter fortwährendem Schütteln abkühlen. Die ausgeschiedene Krystallmasse wird mit der Pumpe abgesaugt, zuerst mit einer Mischung von Alkohol und Aether — welche übrigens nicht unbeträchtliche Mengen des Glucosides aufnimmt — und zuletzt mit reinem Aether gewaschen. Man gewinnt aus den Keimlingen 1.5 pCt. ihres Gewichtes an Linamarin. Dasselbe bildet farblose, meist concentrisch gruppirte Nadeln, welche einen erfrischenden, aber sehr bitteren Geschmack besitzen. Sie sind leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol, fast unlöslich in Aether; bei 134° schmelzen sie ohne Zersetzung. Mit concentrirter Schwefelsäure färbt Linamarin in der Kälte sich nicht. Wird die wässerige Lösung mit Leinsamenmehl in Berührung gebracht, so wird Blausäure in reichlicher Menge in Freiheit gesetzt. Verdünnte Mineralsäuren spalten Linamarin in der Kochhitze in Cyanwasserstoff, in einen gährungsfähigen, die Fehling'sche Lösung reducirenden Zucker und in eine flüchtige Verbindung, welche mit Jod und Kaliumhydroxyd die Jodoformreaction giebt und einige Eigenschaften der Ketone besitzt. Durch Kochen mit Baryumhydroxyd wird Ammoniak ausgetrieben. Die Elementaranalyse ergab folgende Zahlen: C 47.88 pCt., H 6.68 pCt., N 5.55 pCt., O 39.89 pCt. Schertel.

Ueber die Spaltung inactiver Milchsäure durch Schimmelpilze, von G. Linossier (*Bull. soc. chim.* [3] 6, 10—12). Lewkowitsch hat zuerst beobachtet, dass eine Lösung von Ammoniumlactat durch die Einwirkung von Penicillium glaucum rechtsdrehend werde. Verfasser hat in eine Lösung desselben Salzes Reinkulturen des Schimmelpilzes gesät und nach etwa drei Monaten beobachtet, dass die Lösung alkalisch und linksdrehend geworden war. Die Lösung wurde sodann angesäuert, mit Aether ausgeschüttelt und der Rückstand des ätherischen Auszuges mit Zinkoxyd behandelt. Aus der Lösung krystallisirte inactives Zinklactat, die Mutterlauge besass ein negatives Rotationsvermögen = 4'; nach dem Ansäuern wurde positive Rotation (1') beobachtet. Eine verdünnte Lösung von Zinkparalactat verhielt sich in gleicher Weise. Nach Ansicht des Verfassers wird die gewöhnliche Milchsäure durch Penicillium glaucum in zwei active isomere Säuren gespalten, von welchen die linksdrehende zum grössten Theile zur Ernährung des Pilzes verbraucht wird. (Siehe auch Schardinger *Mon. für Chem.* 11, 545.) Schertel.

Einwirkung des Benzylchlorids auf *m*-Xylidin, von Jablin-Gonnet (*Bull. soc. chim.* [3] 6, 21—22). Erhitzt man 1 Mol. Benzylchlorid mit 2 Mol. *m*-Xylidin längere Zeit auf 160—165°, so erhält man eine krystallische Masse, aus welcher eine kochende Lösung von Natriumcarbonat ein braunes Oel abscheidet. Dasselbe enthält

neben anderen Substanzen das bei 200—210° siedende Benzylmetaxylidin $C_6H_3.CH_3.CH_3.NH.CH_2C_6H_5$, eine lichtgelbe Flüssigkeit. Dasselbe bildet durch Wasser leicht zersetzbare Salze. Schertel.

Ueber die krystallisirten Producte des Citronen- und Bergamottöles, von L. Crismer (*Bull. soc. chim.* [3] 6, 30—33). Reines Citronenöl wurde unter einem Drucke von 10 mm destillirt und der zähe Rückstand mit Petroläther versetzt, bis ein Niederschlag aufzutreten begann. Ueberliess man nun die Flüssigkeit der Ruhe an einem kühlen Orte, so schieden sich nach einigen Tagen warzenförmige Krystalle aus, welche nach wiederholten Krystallisationen aus absolutem Aether bei 143—144° schmelzen. Die Substanz ist farblos und ohne Geruch. Mit concentrirter Schwefelsäure färbt sie sich gelb; nach Zusatz eines Tropfens Salpetersäure erscheint eine grüne, mit einer Spur von Kaliumpermanganat eine blaue, in grün übergehende Färbung. Die Zusammensetzung der Verbindung, welche hartnäckig eine unorganische Substanz zurückhält, entspricht der Formel $C_{10}H_{10}O_4$ (isomer mit Hoffmann's Hesperetinsäure (*diese Berichte* IX, 686). — Der Petroläther, aus welchem die Krystalle sich ausgeschieden haben, hinterlässt beim Verdunsten eine butterartige Masse, welche mit Alkohol gereinigt bei 50° schmilzt. — Behandelt man Bergamottöl auf die gleiche Weise wie Citronenöl, so erhält man einen weissen, bei 183 bis 184° schmelzenden Körper. — Die angeführten Producte sind verschieden von denjenigen, welche Tilden und Beck (*diese Berichte* XXIII, Ref. 500) aus denselben Substanzen gewonnen haben. Schertel.

Ueber die Einwirkung von Ammoniak und Anilin auf Acetoglutarsäureester, von William Orren Emery (*Americ. Chem. Journ.* 18, 351—354). Ein Volum α-Acetoglutarsäureester wurde mit zwei Volumen alkoholischem Ammoniak stehen gelassen und nach dem Verdunsten des Alkohols destillirt. Nachdem der unveränderte Ester übergegangen war, krystallisirte der Rückstand in der Retorte. Man gewann daraus kleine, weisse Krystalle, die bei 156° schmelzen und der Formel $C_9H_{13}NO_3$ entsprechen. Dieselben können als das Lactam des α-Amido-α-äthylidenglutarsäureesters, $\begin{array}{c} CH_3.C-NH-CO \\ \| \qquad\quad | \\ RCO_2C-CH_2-CH_2 \end{array}$, betrachtet werden. Durch die Reaction gleicher Moleküle Anilin und α-Acetoglutarsäureester erhält man den der vorigen Verbindung entsprechenden α-Phenylamido-α-äthylidenglutarsäureester in feinen, weissen Krystallen, welche bei 196—197° schmelzen. Schertel.

Die Constitution der aliphatischen Ketone und die Einwirkung von Natrium auf Aceton, von Paul C. Freer (*Americ. Chem. Journ.* 18, 308—322). In dieser Abhandlung werden die bisher ausgesprochenen Ansichten über die Constitution des Acetessig-

esters verglichen und die bekannten Thatsachen, soweit sie Aufschlüsse über den Bau des Esters geben können, bezüglich ihrer Bedeutung besprochen. Die vom Verfasser selbst ausgeführten Versuche sind folgende: I. Weil die Vermuthung aufgestellt worden ist, dass Natrium auf völlig wasserfreien und alkoholfreien Essigäther nicht einwirke, wurde essigsaures Aethyl über gekörntem Chlorcalcium stehen gelassen und dann in einer mit aufsteigendem Kühler verbundenen Flasche mit Phosphorsäureanhydrid zum Sieden erhitzt. Darauf verdünnte man dasselbe mit dem doppelten Volumen auf gleiche Weise getrockneten Aethyläther und setzte gepulvertes Natrium hinzu. Es trat sofort eine Reaction ein, das Natrium verschwand, während ein fester Körper sich bildete, aus welchem durch Ansäuern nur Acetessigester hervorging. Es muss also angenommen werden, dass als intermediäres Product Natriumessigäther gebildet worden ist.

II. Tetrinsäure oder deren Natriumsalz (1 Mol.) vereinigt sich mit Phenylhydrazin (1 Mol.) zu einer in concentrischen Prismen krystallisirenden, bei 191—192° schmelzenden Verbindung. Sie verhält sich also wie ein Keton. Durch Natriumamalgam wird, wie schon Demarcay bemerkte, die Säure nicht oder nur sehr schwierig reducirt — eine geringe Menge eines dicken Oeles wurde stets beobachtet. — Da Acetessigester Wasserstoff aufnimmt, so ist für das entgegengesetzte Verhalten der Tetrinsäure, wenn ihr die von Cornelius aufgestellte Formel $\underset{\underset{O}{|}}{CH_2}.CO.CH<\begin{matrix}CH_3\\CO\end{matrix}$ wirklich zukommt, kein Grund ersichtlich. Das Natriumsalz der Tetrinsäure reagirt nicht mit Jodäthyl. Der Aether der Tetrinsäure wurde aus dem Silbersalze (welches im Widerspruche mit Demarcay ziemlich löslich in Wasser gefunden wurde) dargestellt. Er ist durch Kalilauge verseifbar, sodass also die Alkylgruppe an Sauerstoff gebunden sein muss. (Unterschied von der aus Natriumacetessigester und Jodäthyl entstehenden Verbindung.) Beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid wird Tetrinsäure gelöst. Es entsteht die Acetylverbindung, $C_7H_8O_4 = \underset{\underset{O}{|}}{CH_2}.\overset{CO:CH_3}{\overset{|}{CO}} = C.CH_3.CO$, ein neutrales farbloses Oel, welches in Kali sich löst und wieder Tetrinsäure giebt. Verfasser nimmt demzufolge an, dass die Tetrinsäure im Gegensatze zum Acetessigester eine Hydroxylgruppe enthalte und durch die Formel $\underset{\underset{O}{|}}{CH_2}.COH = C.CH_3.CO$ dargestellt werde.

III. Acetonnatrium. Diese Verbindung ist bereits in *diesen Berichten* XXIII, Ref. 585 beschrieben. Durch besondere Versuche wurde

nachgewiesen, dass bei der Einwirkung des Natriums auf Aceton ein der gebildeten Menge Acetonnatrium entsprechendes Volum Wasserstoff frei wird, und ferner, dass Salzsäure aus Acetonnatrium Aceton frei macht. (Siehe auch oben pag. 643: W. Vaubel.) Schertel.

Die Einwirkung von Chlorkohlensäureester auf Acetonnatrium, von Paul C. Freer und George O. Higley (*Americ. Chem. Journ.* 18, 322—326). Um die Stellung des Natriums im Acetonnatrium zu ermitteln, liess man Chlorkohlensäureäther auf dasselbe einwirken. In heftiger Reaction scheidet sich Chlornatrium aus, welches durch Wasser von einem Oele getrennt wird. Durch Destillation wird das Oel in einen grösseren, nach wiederholter Rectification bei 128—129° siedenden und einen kleineren, bei 250° siedenden Antheil geschieden. Die leichter siedende Portion ist farblos, von angenehmem Fruchtgeruche, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Die Verbindung ist isomer mit Acetessigäther, aber noch mit einer fast gleich siedenden Verbindung (Mesityloxyd?) vermischt. Sie reagirt nicht mit Phenylhydrazin und wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt. Durch Erhitzen mit verdünnter Salzsäure wird sie in Kohlensäure, Alkohol und Aceton gespalten. Die Bildung des neuen Aethers erfolgte nach der Gleichung:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_2 \end{matrix}\!\!>\!C(ONa) + Cl.COOC_2H_5 = \begin{matrix} CH_3 \\ CH_2 \end{matrix}\!\!>\!CO.COOC_2H_5 + NaCl.$$

Mit Brom bildet er Additionsproducte, im directen Sonnenlichte aber sofort Substitutionsproducte. — Die Untersuchung wird fortgesetzt.

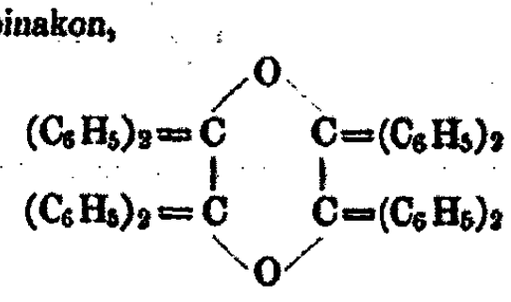
Schertel.

Ueber *p*-Xyloldisulfonsäure, von Jesse H. Holmes (*Americ. Chem. Journ.* 18, 371—385). Die Säure wurde dargestellt durch Behandlung des Xylolsulfonchlorides mit dem vier- bis fünffachen Volumen rauchender Schwefelsäure. Aus dem Natriumsalze wurde das Chlorid $C_6H_2\begin{cases}(SO_2Cl)_2\\(CH_3)_2\end{cases}$ erhalten. Das rohe Chlorid wurde in der Wärme in Petroleumäther gelöst und bei langsamer Abkühlung in Krystallbündeln von beträchtlicher Grösse — aus einer anderen Darstellung in rectangulären Tafeln — erhalten. Der Schmelzpunkt derselben liegt bei 72—74°. Durch etwa zwölfstündiges Kochen mit Wasser wird das Chlorid fast vollständig zersetzt. Die Säure ist in Wasser ausserordentlich löslich und krystallisirt in Nadeln. Das Baryumsalz ist wasserfrei. Das Calciumsalz bildet fast quadratische Tafeln mit schief abgeschnittenen Ecken. Es ist leicht löslich in Wasser und krystallisirt daraus mit vier Molekülen Krystallwasser, deren letztes nicht ohne Zersetzung der Verbindung ausgetrieben werden kann. Die Salze des Magnesiums und Bleies wurden nur

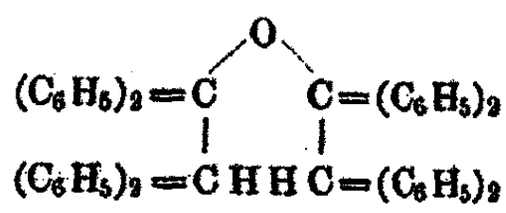
amorph erhalten, ersteres enthält sieben, letzteres drei Mol. Wasser. Das Silbersalz bildet perlglänzende Schüppchen, $C_6H_2(CH_3)_2(SO_3Ag)_2$ H_2O. — Xyloldisulfonamid, $C_6H_2 . (CH_3)_2(SO_2NH_2)_2$, sehr schwer löslich in Wasser, wurde als feines krystallisches Pulver erhalten, welches unter dem Mikroskope in dünne Täfelchen sich auflöst, die Zwillingsstructur besitzen. Es schmilzt, theilweise sich zersetzend, bei 294—295°. — Durch Oxydation mit alkalischem Permanganat erhält man nicht das Disulfinid, sondern Disulfaminparatoluylsäure, $C_6H_2 . CH_3(SO_2NH_2)_2CO_2H$. Dieselbe wurde stets in baumartig verzweigten Fasern gewonnen, welche bei 272° schmelzen. Das Baryumsalz bildet kleine, sehr harte Krystallwarzen mit 5 Mol. Wasser, ungemein leicht in Wasser löslich. Das Calciumsalz krystallisirte nicht. Das Bleisalz, $[C_6H_2(CH_3)(SO_2NH_2)_2CO_2]_2Pb$, $6H_2O$, bildet lange glänzende Nadeln, die sich zu fächerförmigen Aggregaten vereinen. In gleicher Gestalt krystallisirt das Silbersalz, $C_6H_2 . CH_3(SO_2NH_2)_2$ CO_2Ag. Entscheidender Aufschluss über die Constitution der Säure lässt sich noch nicht geben. Schertel.

Ueber das Pinakon des Desoxybenzoïn, von Maurice Delacre (*Acad. roy. de Belgique* [3] **21**, 539). Das durch Reduction des Desoxybenzoïn erhaltene Pinakon, $C_{28}H_{26}O_2$, schmilzt nach Limpricht und Schwanert bei 156°. Zagumenny giebt für denselben Körper, welchen er nach einer etwas verbesserten Methode dargestellt hat, den Schmelzpunkt 213° an. Nach Zagumenny's Verfahren erhielt Verfasser eine Substanz, welche bei 158° schmolz und diesen Schmelzpunkt durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol nicht änderte. Die Analyse bezeugte die Identität mit der Verbindung von Limpricht und Schwanert. Durch langsame Krystallisation aus Eisessig gelang es dem Verfasser, dieselbe in zwei isomere Verbindungen zu trennen. Zuerst schieden sich glasglänzende Nadeln aus, die bei 210° schmelzen und darauf kurze dicke, stark lichtbrechende Krystalle vom Schmelzpunkt 163°. Schertel.

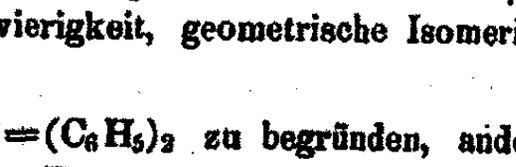
Ueber die Constitution des α-Benzopinakolins, von Maurice Delacre (*Acad. roy. de Belgique* [3] 21, 541—559). Durch den Nachweis, dass dem β-Benzopinakolin die symmetrische Constitution zukomme (*diese Berichte* XXIII, Ref. 769), wurde die Frage nach der Constitution des α-Benzopinakolins wieder eine offene. Aus den folgenden Versuchen zieht Verfasser den Schluss, dass dasselbe den Aether des Benzopinakon,



darstelle. — Um das nach M. Behrs Verfahren (*diese Berichte* V, 277) gewonnene α-Benzopinakolin von Antheilen der β-Modification zu befreien, wird es in einer genügenden Menge Essigsäure in der Wärme gelöst. Beim Erkalten scheidet sich das α-Benzopinakolin zuerst in schönen Nadeln aus; sobald die kleinen seideglänzenden Büschel der β-Modification erscheinen, wird die Lösung vorsichtig abgegossen. Das α-Benzopinakolin, in Eisessig gelöst, ist ohne Wirkung auf Phenylhydrazin. Der Zusatz einer geringen Menge Mineralsäure zur essigsauren Lösung bewirkt unmittelbare Umwandlung in das β-Derivat; Essigsäure bedarf dazu mehrstündiger Einwirkung in der Siedehitze. Dagegen wird durch Alkalien, selbst durch schmelzendes Kalihydrat, das α-Derivat nicht verändert. Löst man reines, völlig trockenes α-Benzopinakolin in kochendem Amylalkohol, fügt Natriumstückchen hinzu und lässt nach vollendeter Reaction langsam abkühlen, so scheiden sich prachtvolle Nadeln einer neuen Verbindung aus, welche durch kleine Mengen Mineralsäuren nicht mehr verändert wird. Sie hat die Zusammensetzung $C_{52}H_{42}O$ und schmilzt bei 208°. Wird sie in essigsaurer Lösung mit rauchender Salpetersäure erhitzt, so erhält man β-Benzopinakolin. Mehrtägiges Kochen mit Chloracetyl spaltet die Verbindung in β-Benzopinakolin und Tetraphenyläthan, $C_{52}H_{42}O = C_{26}H_{20}O + C_{26}H_{22}$; die gleiche Spaltung wird durch Jodwasserstoff bei 200° bewirkt. Es gelingt nicht, dem α-Benzopinakolin mehr als zwei Wasserstoffatome einzuverleiben. Das beschriebene Reductionsproduct erscheint dem Verfasser als der Aether des Benzopinakolinalkohols



und das letztgenannte als Aether des Benzopinakon. Für die Verdoppelung der bisher angenommenen Formel scheint zu sprechen einerseits die Schwierigkeit, geometrische Isomerien auf die Formel



zu begründen, andererseits die leichte Umwandlung des α-Benzopinakolins in die β-Modification, welche durch eintretende Spaltung sich ungezwungen erklärt. Doch muss erwähnt werden, dass sowohl die Moleculargewichtsbestimmung nach Raoult, als auch die Dampfdichte den beiden isomeren Verbindungen das gleiche Moleculargewicht zuerkennt, und auch dem Molekül des Alkohols nur 26 Atome Kohlenstoff zuweisen. — Ausführliche Messungen und Zeichnungen der Krystalle des Aethers und des Alkohols sowie der Verbindung des letzteren mit Benzol $C_{52}H_{42}O + 2\,C_6H_6$ sind von A. Frank ausgeführt worden.

Schertel.

Versuch einer Classification der löslichen Colloïde, von A. Sabanejew (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1891 [1], 80 bis 83). Unter den Colloïden lassen sich 2 Gruppen unterscheiden. — 1. Gruppe. Niedere Colloïde. Sie werden durch Gefrierenlassen ihrer wässerigen Lösungen nicht verändert; ihr Moleculargewicht ist geringer als 30000. Hierher gehören: Wolframsäure, Molybdänsäure, Arabinsäure, Tannin, Glycogen, Inulin u. s. w. — 2. Gruppe. Höhere oder typische Colloïde. Sie coaguliren beim Gefrieren ihrer wässerigen Lösung und werden dadurch in Wasser unlöslich. Ihr Moleculargewicht beträgt über 30000. Hierher gehören: Stärke, Kieselsäure, Eisenoxyd, wahrscheinlich Antimonsulfid, Kupfersulfid, weinsaures Kaliumeisenoxyd, das lösliche Silber u. a. m. Grosset.

Ueber die Azoxybenzoësäuren, von N. Uspensky (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1891 [1], 89—92). Durch Erwärmen von 10 g *o*-Nitrobenzoësäure mit 10 g Kaliumhydroxyd und 10 g absolutem Alkohol wurde das Kaliumsalz der *o*-Azoxybenzoësäure erhalten und aus diesem zur Reinigung das in Wasser lösliche Baryumsalz dargestellt. Die freie Säure $(CO_2H . C_6H_4 . N)_2O$ krystallisirt aus Alkohol in glänzenden, durchsichtigen Prismen oder Täfelchen, die nach den Messungen von Prof. Armaschewsky dem asymmetrischen Krystallsystem angehören. Die Säure beginnt gegen 200° sich zu zersetzen und schmilzt bei 25° unter völliger Zersetzung. Sie ist in heissem Wasser und Alkohol leicht, in Aether schwer löslich. Der bei 115° schmelzende Methylester krystallisirt in langen Prismen, die in Alkohol und Aether leicht löslich sind. Die auf ähnlichem Wege erhaltene *m*-Azoxybenzoësäure krystallisirt aus heisser Essigsäure in kleinen Prismen, die in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, mit Ausnahme der Essigsäure, unlöslich sind; die Säure schmilzt unter Zersetzung bei 320°. In besserer Ausbeute werden beide Säuren durch Reduction der entsprechenden Nitrobenzoësäuren mit Natriummethylat erhalten. Durch Behandeln der *p*-Nitrobenzoësäure mit Kaliumhydroxyd und Alkohol wurde ein dunkelbraunes, in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln unlösliches Product erhalten, das sich nicht reinigen liess. Natriummethylat reducirt die *p*-Nitrobenzoësäure zu *p*-Azobenzoësäure. Grosset.

Ueber die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Azo- und Azoxybenzoësäure, von N. Uspensky (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1891 [1], 92—94). Durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die entsprechenden Säuren wurden die folgenden Chloride dargestellt: *p*-Azobenzoësäurechlorid krystallisirt in rothen Nädelchen, die bei 144.5—145° schmelzen und in Ligroïn und Benzol leicht, in Aether schwerer löslich sind. Der aus dem Chlorid durch

Kochen mit Alkohol dargestellte Aethylester schmilzt bei 114.5° und nicht bei 88°, wie Fittica angiebt. *m*-Azobenzoësäurechlorid schmilzt bei 97°. Das Product der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf *o*-Azobenzoësäure war eine schmierige, nicht zu reinigende Masse. *m*-Azoxybenzoësäurechlorid krystallisirt in Nadeln, die bei 120—121.5° schmelzen und in Benzol leicht löslich sind. Der daraus dargestellte Diäthylester schmilzt bei 76—78°. Mit *o*-Azoxybenzoësäure reagirt Phosphorpentachlorid äusserst heftig unter Bildung von Schmieren; als Benzol als Verdünnungsmittel angewandt wurde, entstand ein in gelblichen Nadeln krystallisirender, bei 210° schmelzender Körper, der 13.10 pCt. Cl enthielt; es kommt ihm daher wahrscheinlich die Formel $\begin{matrix} CO\,Cl\,.\,C_6H_4\,.\,N \\ CO_2H\,.\,C_6H_4\,.\,N \end{matrix}\!\!>\!O$ zu.

Grosset.

Ueber die Reaction von Säurechloriden auf Zinkalkyle, von A. Grigorowitsch und D. Pawlow (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1891 [1], 160—178). Während bisher bei der Einwirkung von Zinkäthyl und Zinkmethyl auf Säurechloride nur die Bildung tertiärer Alkohole beobachtet worden ist, glaubten die Verfasser, gestützt auf das Verhalten von Zinkäthyl zu Aldehyden einerseits und von Zinkpropyl zu Säurechloriden andererseits, auch das Entstehen secundärer Alkohole erwarten zu dürfen. Die Beobachtung bestätigte diese Erwartung. Ein Gemisch von 2 Theilen Zinkäthyl und 1 Theil Isobutyrylchlorid wurde erst 3 Tage bei 0° und dann bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Am 7. Tage begann die Entwicklung von Aethylen. Nach 5—6 monatlichem Stehen wurde der gelatinirte Kolbeninhalt durch Eiswasser zersetzt, das abgeschiedene Oel im Dampfstrom destillirt und das mit Pottasche getrocknete Destillat fractionirt. Die einzelnen Fractionen bestanden aus wenig Aethylalkohol, Aethylisopropylketon, Aethylisopropylcarbinol und Diäthylisopropylcarbinol. Das Aethylisopropylcarbinol ist ein ätherisch riechendes Oel von brennendem Geschmack, das unter einem Druck von 721 mm (corr.) bei 127—127.5° siedet und bei —21° dickflüssig wird. Das spec. Gewicht $d\frac{0}{0} = 0.8383$, $d\frac{20}{20} = 0.8243$. Bei der Oxydation entstand Aethylisopropylketon. Zur weiteren Charakterisirung wurden einige Derivate dargestellt. Der Essigsäureester siedet bei 148—148.5° bei 747 mm (corr.). Das Chlorid, $C_6H_{13}Cl$, siedet bei 115—116.5° bei 752 mm (corr.) unter theilweiser Zersetzung; das Jodid, $C_6H_{13}J$, siedet bei 142—147° unter starker Zersetzung. Diäthylisopropylcarbinol siedet unter einem Druck von 749.7 mm (corr.) bei 159.5 — 161°. $d_0 = 0.8463$, $d_{20} = 0.8295$. Dargestellt wurden das Chlorid, $C_8H_{17}Cl$ (siedet unter Zersetzung bei 150—155°) und das Jodid, $C_8H_{17}J$. Durch Behandeln des Chlorids mit alkoholischem Kali entstand Dimethyldiäthyläthylen, $(CH_3)_2\,.\,C:C(C_2H_5)$,

dessen Siedepunkt bei 114.5—116.5° bei 741 mm lag. Bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf Zinkäthyl entsteht Methyläthylcarbinol nur in sehr geringer Menge. Grosset.

Zur Constitution der Angelica- und Tiglinsäure, von J. Kondakow (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1891 [1], 178 bis 217). Kondakow sucht die Frage nach der Constitution der genannten Säuren durch Oxydation derselben mit Chamäleonlösung zu entscheiden. Von Buchner ist die Angelicasäure als α-Aethylacrylsäure angesprochen worden. Zur Prüfung der Richtigkeit dieser Ansicht wurde zunächst roher α-Aethylallylalkohol (erhalten aus Fuselölamylen) in einprocentiger Lösung mit einer einprocentigen Chamäleonlösung ($1^1/_2$ Atome Sauerstoff) oxydirt. Unter den Oxydationsproducten wurden gefunden Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Formaldehyd, Acetaldehyd, Propionaldehyd, Glyoxylaldehyd (?) und ein Aldehyd C_5H_8O. Die nicht flüchtigen Producte waren hauptsächlich eine Dioxysäure und Pentenylglycerin, daneben wenig Glycolsäure. Der Aldehyd, C_5H_8O, wurde als α-Aethylacrolein aufgefasst, die daraus gewonnene Aethylacrylsäure war jedoch von Angelicasäure verschieden, ging aber wie letztere bei 40stündigem Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure auf 100° in Tiglinsäure über. Das Pentenylglycerin, $C_5H_9(OH)_3$, ein dicker Syrup, zeigte bei 68 mm Druck den Sdp. 186—189°, sein spec. Gew. = 1.1515 bei 19°. Aus den erhaltenen Oxydationsproducten des rohen Aethylallylalkohols lässt sich schliessen, dass derselbe ein Gemisch zweier Isomeren ist, von denen das eine α-Aethylallylalkohol ist, der bei der Oxydation α-Aethylacrolein und hauptsächlich Pentenylglycerin liefert; dem zweiten Isomeren kommt vielleicht die Formel $CH_2{:}C(CH_3).CH_2.CH_2.OH$ zu. — Oxydation der Angelicasäure. Die nach Meyer und Zenner dargestellte Angelicasäure schmolz bei 44—44.5°. Bei der Oxydation mit Chamäleon unter den oben genannten Bedingungen entstanden Acetaldehyd, Glycolaldehyd, Essigsäure, Dioxyangelicasäure und Citramalsäure. Es wäre somit die Angelicasäure als Methylisocrotonsäure, $CH_2{:}CH.CH_2.CO_2H$, zu betrachten. Das erste Oxydationsproduct ist vermuthlich die Dioxysäure, $CH_2(OH).CH(OH).CH(CH_3).CO_2H$, aus letzterer bildet sich bei weiterer Oxydation eine Säure $CHO.CH(OH).CH(CH_3).CO_2H$, die dann zu Citramalsäure oxydirt wird oder z. Th. in Milchsäure und Glycolaldehyd zerfällt, indem sie 1 Mol. H_2O aufnimmt. — Oxydation der Tiglinsäure. Die nach Kopp dargestellte Tiglinsäure schmolz bei 63.5 bis 64°. Bei der Oxydation mit Chamäleon entstehen Acetaldehyd, eine geringe Menge eines undefinirbaren Aldehyds, Essigsäure und Dioxytiglinsäure, dagegen entsteht keine Dioxyglycidsäure. Die Angelicasäure ist als mit der Tiglinsäure structurisomer anzusehen. Grosset.

Physiologische Chemie.

Beiträge zur Spaltung der Säureester im Darm, von H. K. L. Baas (*Zeitschr. für physiol. Chem.* 14, 416—436). Die untersuchten Ester wie das Amid der Salicylsäure werden nach Einführung in den Organismus im Darmkanal theilweise gespalten, und zwar: Salol zu 43.95 pCt., bei einem 2. Versuch zu 69.06 pCt., Salicylsäureäthylester zu 21.21 pCt, der Methylester zu 23.66 pCt. und 24.75 pCt., das Amid zu 11.51 pCt. Die Grösse der Spaltung wurde beim Salol aus der Vermehrung der Aetherschwefelsäuren, bei den übrigen Verbindungen aus der Menge der im Harn enthaltenen Salicylursäure berechnet.

Krüger.

Ueber das Lecithin und Cholesterin der rothen Blutkörperchen, von P. Manasse (*Zeitschr. für physiol. Chem.* 14, 437—452). Das Cholesterin der rothen Blutkörperchen ist identisch mit dem aus Gallensteinen gewonnenen. Die specifische Drehung desselben in Chloroformlösung nimmt mit steigender Temperatur ab. Ebenso ist das Lecithin der rothen Blutkörperchen identisch mit dem im Gehirn und Eidotter enthaltenen. Die Blutkörperchen vom Menschen enthalten im Mittel 0.151 pCt. Cholesterin und 1.867 pCt. Lecithin, auf organische Substanz berechnet.

Krüger.

Ueber die wahre Natur des Gummifermentes, von F. Reinitzer (*Zeitschr. für physiol. Chem.* 14, 453—470). Verfasser wendet sich gegen die von Wiesner[1]) bezüglich der Verbreitung und Wirksamkeit des Gummifermentes erhaltenen Resultate: Die Reichl'sche Gummiprobe kommt nicht dem Ferment zu. Das Eintreten derselben ist bei den Wiesner'schen Versuchen auf die Anwesenheit von Kohlehydraten zurückzuführen. Reines Pepsin sowie vermuthlich dextrinfreie Diastase geben gleichfalls die Orcinreaction nicht. In den Fällen, wo sich Wiesner zum Nachweis des Gummifermentes dieser Probe bedient hat, ist das Vorkommen desselben wenigstens zweifelhaft. Nach Verfasser ist das Ferment in Pflanzenschleimen nicht enthalten, die Tragantharten enthalten es, wenn überhaupt, nur manchmal. Das Vorkommen desselben in schleimgebenden Geweben und im Holze ist zweifelhaft. Sicher ist es von Wiesner nur nachgewiesen in Akazien, Kirschgummi und einigen seteneren Gummiarten. Das Ferment vermag nicht Cellulose in Gummi oder Schleim zu verwandeln, ist nicht der Urheber der Bildung von Gummi- und Pflanzenschleimen, sondern nur ein bei der Gummibildung zufälliger Bestandtheil der Gewebezellen. Die Wirkung des Fermentes ist eine ähnliche wie die der

---

[1]) *Diese Berichte* XVIII, Ref. 639.

Diastase; es bildet aus Stärke etwa 40 pCt. eines reducirenden Zuckers, daneben (übereinstimmend mit Wiesner) vermuthlich ein Dextrin. Die geringe Menge an Zucker, 0.6—1.1 pCt., welche sich im arabischen Gummi findet, ist wahrscheinlich ein Product seiner Thätigkeit. Nach Verfasser sollen die dunklen Sorten des Akaziengummis reicher an Ferment sein, als die hellere. Krüger.

Beiträge zur Chemie des Harns, von Ken Taniguti (*Zeitschr. für physiol. Chem.* 14, 471—490). Verfasser sucht die Menge des Kreatinins im ammoniakalischen Harn nach einem von E. Salkowski angegebenen Verfahren quantitativ zu bestimmen. 300 ccm Harn werden mit 10 ccm concentrirter Schwefelsäure bis auf ⅓ des Volumens eingedampft, filtrirt, mit Barytwasser gefällt, wiederum filtrirt, mit Salzsäure neutralisirt und eingedampft. Der Rückstand wird mit 95procentigem Alkohol extrahirt, die Flüssigkeit auf 100 ccm aufgefüllt. 80 ccm des Filtrates werden mit essigsaurem Natron und 20 Tropfen alkoholischer Chlorzinklösung versetzt. Der Niederschlag wird auf einem gewogenen Filter gesammelt und mit Alkohol nachgewaschen. Im Vergleich zur Neubauer'schen Methode der Kreatininbestimmung giebt dieses Verfahren bald höhere, bald niedere Werthe; in den letzteren Fällen erwies sich das nach dem Neubauer'schen Verfahren erhaltene Kreatininchlorzink als rein. Kreatinin verschwindet im faulenden Harn erst nach längerer Zeit, bei einem Versuche nach 61 Tagen. Zur Bestimmung des Acetons werden nach Versuchen vom Verfasser und von E. Salkowski 300 ccm Harn, mit 10 ccm concentrirter Schwefelsäure versetzt, möglichst weit abdestillirt, das Destillat mit Natronlauge alkalisirt und mit Jodjodkaliumlösung versetzt. Das ausgeschiedene Jodoform wird auf gewogenem Filter gesammelt und über Schwefelsäure getrocknet.

Verfasser bestätigt die von Salkowski[1]) gefundene Vermehrung der Fettsäuren bei der ammoniakalischen Gährung des Harns; als Hauptbestandtheil der flüchtigen Fettsäuren wurde Essigsäure gefunden. Die Huminsubstanzen, welche sich beim Kochen gefaulten Harns mit Säuren bilden, sind nicht identisch mit denen des frischen Harns und entstehen nicht aus Kohlehydraten. Die Analyse derselben ergab: 64.73 pCt. Kohlenstoff, 5.94 pCt. Wasserstoff, 8.63 pCt. Stickstoff. Krüger.

Bilden sich Cholesterine in Keimpflanzen, welche bei Lichtabschluss sich entwickeln?, von E. Schulze (*Zeitschr. für physiol. Chem.* 14, 491—521). Gegenüber den Resultaten Burchard's[2]), welche derselbe an Linsen- und Graskeimlingen nach einem auf die Liebermann'sche Cholestolreaction gegründeten colorimetrischen Ver-

[1]) *Diese Berichte* XXIV, Ref. 278.
[2]) *Inaugural-Diss.*, Rostock 1889.

fahren zur quantitativen Bestimmung der Cholesterine erhalten hat, hält Verfasser an den früheren von ihm und Barbieri [1]) mitgetheilten Ergebnissen fest, nach welchen die Cholesterine während der Keimung nicht verbraucht, sondern wahrscheinlich sogar vermehrt werden. Nach Schulze sind die von Burchard an Linsen- und Graskeimlingen erhaltenen Resultate nicht maassgebend für die von ihm selbst an Lupinenkeimlingen gewonnenen; ausserdem giebt das colorimetrische Verfahren, auf die unverseiften ätherischen Samenextracte angewendet, keine brauchbaren Resultate. Durch eine neue Versuchsreihe stellt Verfasser fest, dass in der That sowohl bei Lupinensamen, als auch bei Samen von Lolium perenne und Triticum vulgare während der Keimung bei Lichtabschluss eine Vermehrung der Cholesterine eintritt. Auf Trockensubstanz berechnet, enthalten: Lupinensamen 0.137 pCt., Cholesterine, Cotyledonen der etiolirten Keimlinge 0.310—372 pCt., die übrigen Theile der Keimlinge 0.205—0.216 pCt.; während der Keimung ist eine Vermehrung der Cholesterine um 40—46 pCt. eingetreten. Bei Lolium und Triticum ist der Procentgehalt der Keimlinge an Cholesterinen mehr als doppelt so gross, als der der Samen. Die Bestimmung der Cholesterine geschah in folgender Weise: Die Samen wurden getrocknet, fein zerrieben, mit Aether extrahirt. Nach dem Verdunsten des Aethers wurden die Rückstände mit alkoholischer Kalilauge verseift, der Alkohol vertrieben und der Rückstand in viel Wasser gelöst; aus diesen Lösungen wurden durch mehrmaliges Schütteln mit gleichen Mengen Aether die Cholesterine extrahirt, welche nach dem Verjagen des Aethers aus Weingeist umkrystallisirt und gewogen wurden. Die so gewonnenen gewichtsanalytischen Resultate wurden durch Bestimmung der Cholesterine auf colorimetrischem Wege bestätigt. Waren die Cholesterine gefärbt, so wurden sie durch Umkrystallisiren oder durch Behandeln ihrer ätherischen Lösungen mit Thierkohle entfärbt. Als colorimetrische Methoden wurde die Burchard'sche und eine vom Verfasser ausgearbeitete, auf die Hesse'sche Cholesterinreaction sich gründende, angewendet.

Krüger.

Ueber die Farbenreaction des Isocholesterins mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure, von E. Schulze (*Zeitschr. für physiol. Chem.* 14, 522—523). Isocholesterin, in der Wärme in Essigsäureanhydrid gelöst, giebt, nach dem Erkalten mit einem Tropfen Schwefelsäure versetzt, Gelb-, dann Rothgelbfärbung; die Lösung zeigt grüne Fluorescenz. Dieselben Erscheinungen treten auf, wenn man eine Lösung von Isocholesterin in Chloroform mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure versetzt. Zum Nachweis des Isocholesterins mit Hülfe der letzteren Reaction genügt 1 mg.

Krüger.

[1]) *Journ. für prakt. Chem.*, N. F. 25, 159.

Ueber Verdauung von Rind- und Fischfleisch bei verschiedener Art der Zubereitung, von M. Popoff (*Zeitschr. für physiol. Chem.* 14, 524—532). Verfasser untersuchte die Schnelligkeit der Peptonisirung verschiedener Fischarten unter dem Einfluss des Pepsins. Die Menge des Peptons plus Propeptons wird aus der Differenz der ursprünglich vorhandenen Eiweissstoffe und des unverdauten Eiweisses bestimmt. Zu letzterem wird sowohl das während der Verdauung ungelöst gebliebene, als auch das beim Neutralisiren und Kochen der Verdauungsflüssigkeit coagulirende Eiweiss gerechnet. Setzt man die Menge des innerhalb 3—5½ Stunden verdauten Eiweisses für rohes Rindfleisch gleich 100, so ergiebt sich für:

Rindfleisch	gekocht	83.4
»	geräuchert	71.0
»	geräuchert und gekocht	60.6
Aal	roh	71.1
»	gekocht	68.9
»	geräuchert	91.3
Scholle	roh	66.8
»	gekocht	60.6
»	geräuchert	106.1.

Krüger.

Ueber Adenin und Hypoxanthin, von G. Bruhns (*Zeitschr. für physiol. Chem.* 14, 533—575). Die Arbeit ist im Auszuge bereits in *diesen Berichten* XXIII, 225*a*, mitgetheilt.

Ueber die Harnstoffbildung der Haifische, von W. v. Schroeder (*Zeitschr. für physiol. Chem.* 14, 576—598). Die Organe von Scyllium catulus, Katzenhai, enthalten, und zwar:

	Wasser	Trockensubstanz	Harnstoff
Blut	88.40	11.60	2.61 pCt.
Muskel	70.85	19.25	1.95 »
Leber	50.87	49.13	1.36 »

Bezieht man die angegebenen Harnstoffwerthe nur auf das in den Organen enthaltene Wasser, so ergiebt sich für Blut 2.95 pCt. Harnstoff, für den Muskel 2.41 pCt. und für die Leber 2.67 pCt. Die Exstirpation der Leber hat auf den Harnstoffgehalt des Muskels bei Scyllium catulus keinen Einfluss. Eine Erklärung für den hohen Harnstoffgehalt der Organe des genannten Selachiers findet Verfasser in der Trägheit, mit welcher die Niere den Harnstoff ausscheidet.

Krüger.

Eine neue Methode zur Verseifung von Fettsäureäthern, von A. Kossel und K. Obermüller (*Zeitschr. für physiol. Chem.* 14, 599—601). Setzt man zu einer ätherischen Fettlösung eine alkoholische Lösung von Natriumalkoholat, so scheidet sich nach kurzer

Zeit ein compacter Niederschlag von Natronseifen aus. Zur vollständigen Verseifung ist es zweckmässig, das Gemisch 24 Stunden stehen zu lassen. Statt Natriumalkoholat als solches zuzusetzen, kann man auch metallisches Natrium in Drahtform in die alkoholisch-ätherische Lösung der Fette eintragen. Das sonst schwer verseifbare Wollfett wird auf diese Weise leicht zersetzt. Als Vorzüge der neuen Methode sind hervorzuheben, dass die Verseifung in der Kälte vollständig verläuft, und ferner die Ausscheidung der Seifen in leicht filtrirbarer Form, ein Umstand, der eine bequeme Trennung der in Aether gelösten Bestandtheile von den Seifen ermöglicht. Krüger.

Die Fermentation des glycerinsauren Kalkes durch den Bacillus ethaceticus, von Percy F. Frankland und W. Frew (*Chem. Soc.* 1891, I, 81—96). Der Bacillus ethaceticus (*diese Berichte* XXIII, Ref. 26) zersetzt den glycerinsauren Kalk viel langsamer als den Traubenzucker, den Mannit und das Glycerin (loc. cit.) Die Hauptzersetzungsproducte der Glycerinsäure sind Alkohol, Essigsäure, Kohlensäure und Wasserstoff; in geringer Menge entstehen Ameisensäure und Bernsteinsäure. Die Zersetzung verläuft demgemäss im Wesentlichen nach der folgenden Gleichung: $5C_3H_6O_4 = C_2H_6O + 4C_2H_4O_2 + H_2O + 5CO_2 + 3H_2$. Nach beendigter Fermentation findet sich in der Lösung neben den genannten Säuren eine starre Säure von der Zusammensetzung der Glycerinsäure. (Vergl. das folgende Referat.). Schotten.

Eine optisch active Glycerinsäure, von Percy F. Frankland und W. Frew (*Chem. Soc.* 1891, I, 96—104). Bei der Fermentation des glycerinsauren Kalkes durch den Bacillus ethaceticus wird die Hälfte der Glycerinsäure in dem im vorhergehenden Referat gegebenen Sinne zerlegt, die andere Hälfte der Säure verbleibt als optisch active, und zwar rechtsdrehende Glycerinsäure. Das Calciumsalz, $(C_3H_5O_4)_2Ca + 2aq$, dieser Säure ist linksdrehend; $\alpha_D = -12.09$. Bei längerem Erhitzen auf dem Wasserbade setzen die wässerigen Lösungen der freien Säuren eine weisse, fast unlösliche Substanz ab und werden dabei linksdrehend. In der weissen Substanz vermuthen die Verfasser ein stark linksdrehendes Anhydrid der Glycerinsäure. Schotten.

Ueber die durch den Friedländer'schen Pneumococcus eingeleiteten Fermentationen, von Percy F. Frankland, A. Stanley und W. Frew (*Chem. Soc.* 1891, I, 253—270). Der Pneumococcus, der, von den Verfassern bereits im Jahre 1886 isolirt, fast drei Jahre hindurch in Gelatinepepton weiter cultivirt wurde, bevor er zu den vorliegenden Versuchen diente, zersetzt in geeignet zusammengesetzten Lösungen und in Gegenwart von Calciumcarbonat

Dextrose, Rohrzucker, Milchzucker, Maltose, Raffinose, Dextrin und Mannit, nicht aber Dulcit oder Glycerin; er verhält sich also gegenüber den Isomeren Mannit und Dulcit wie der Bacillus ethaceticus. Die Hauptproducte der Einwirkung auf Dextrose und Mannit sind Aethylalkohol und Essigsäure. Daneben entsteht Ameisensäure und Spuren einer starren Säure, wahrscheinlich Bernsteinsäure. Die gasförmigen Producte sind Kohlensäure und Wasserstoff. Die Zersetzung des Mannits verläuft demgemäss ungefähr im Sinne der folgenden Gleichung: $6C_6H_{14}O_6 + H_2O = 9C_2H_6O + 4C_2H_4O_2 + 10CO_2 + 8H_2$.

Schotten.

Ueber die Nitrification des organischen Stickstoffs, von T. Leone und O. Magnanini (*Atti d. R. Acc. d. Lincei*, Rndct. 1891, I. Sem. 425—427). Die Verfasser suchen die Frage zu beantworten, ob bei der Nitrification, sobald dieselbe eine vollständige ist, auch aller organische Stickstoff in Salpetersäure übergeführt wird. Die Versuche wurden mit Nährgelatine in sehr verdünnter Lösung angestellt, da bei Anwendung etwas höherer Concentrationen ein Stillstand in der Ueberführung des Ammoniaks in Salpetersäure eintritt. Nach etwa 25 Tagen war bei einer Temperatur von 32° die Nitrification beendet, und es ergab sich, dass von dem Stickstoff der Nährgelatine nur etwa 81—83 pCt. in Salpetersäure übergegangen waren. Ueber den Verbleib des Restes des Stickstoffs konnten die Verfasser bisher sich nicht Rechenschaft geben.

Foerster.

Systematische Untersuchung der Wirkung verwandter chemischer Verbindungen auf Thiere, von Wolcott Gibbs und Edward T. Reichert (*Americ. Chem. J.* 18, 289—308 und 361 bis 371). In diesen Abhandlungen werden die physiologischen Wirkungen von Phenylhydrazin und Tolylhydrazin, Dinitro- und Trinitrophenol, Nitro- und Dinitrobenzol, einiger Amide und Anilide, mehrerer Alkohole der aliphatischen und aromatischen Reihe und einiger anderen Verbindungen geschildert (siehe auch *diese Berichte* XXIII, Ref. 593).

Schertel.

Analytische Chemie.

Ueber basische Zinksulfite und ihre Bestimmung in Verbandstoffen, von Karl Seubert (*Arch. d. Pharm.* 229, 316—328). Die Ergebnisse der Untersuchung werden von dem Verfasser in folgenden Sätzen zusammengefasst: 1. Werden Zinksulfat und Natriumsulfit in molecularem Verhältniss in concentrirter (normaler) Lösung in der Kälte zusammengebracht, so fällt nach etwa 15 — 20 Minuten

das normale Zinksulfit, $ZnSO_3 . 2H_2O$, heraus. Die gleiche Verbindung scheidet sich bei sehr niederer Temperatur aus einem Gemisch der verdünnten (zehntelnormalen) Lösungen der beiden Salze in Krystallkörnern aus, jedoch erst nach längerer Zeit. 2. Werden Normallösungen der beiden Salze heiss zusammengegossen, so fällt nach wenigen Augenblicken ein dichter Niederschlag eines basischen Salzes, welches annähernd der Formel $ZnSO_3 . Zn(OH)_2 . H_2O$ [genauer $8 ZnSO_3$, $7 Zn(OH)_2 . 7 H_2O$] entspricht. 3. Beim Zusammenbringen von Zinksulfat und Natriumsulfit in zehntelnormaler Lösung bei mittlerer Temperatur oder in der Wärme, beim Erhitzen verdünnter Zinksulfitlösungen für sich oder beim Verdünnen concentrirter mit viel Wasser fällt ein sehr voluminöser Niederschlag des basischen Zinksulfits $2 ZnSO_3$, $3 Zn(OH)_2$, das dem gewöhnlichen, basischen Zinkcarbonat entspricht. In das gleiche basische Salz werden das normale und das einfach basische Salz beim andauernden Kochen mit Wasser übergeführt.

Freund.

Ueber die Trennung des Quecksilbersulfids von den Sulfiden der Arsen- und Kupfergruppe, von Karl Polstorff und Karl Bülow (*Arch. d. Pharm.* **229**, 292—309). Bekanntlich löst sich Quecksilbersulfid in einem Gemisch von Kaliumsulfid und Kaliumhydroxyd leicht auf und kann aus dieser Lösung durch Zusatz von Ammoniumchlorid und Erwärmen wieder abgeschieden werden. Die von den Verfassern angestellten Versuche haben nun gezeigt, dass diese Eigenschaft des Quecksilbersulfids zur Trennung desselben von den Sulfiden des Silbers, Bleis, Wismuths und Kupfers benutzt werden kann. Die Trennung vom Cadmiumsulfid gelingt jedoch auf diesem Wege nicht. Die Sulfide des Arsens, Antimons und Zinns gehen mit dem Quecksilbersulfid bei der Behandlung mit Kaliumsulfid und Kaliumhydroxyd glatt in Lösung. Durch Erwärmen dieser Lösung mit Ammoniumchlorid kann das Quecksilbersulfid vom Arsen und Antimon geschieden werde; die Trennung vom Zinn glückte jedoch nicht.

Freund.

Ueber eine neue quantitative Trennung von Mangan und Zink, von P. Jannasch und J. F. Mac Gregory (*Journ. f. prakt. Chem.* **48**, 402—406). Die neue Trennungsmethode beruht auf der leichten und vollständigen Ueberführung des Mangans in unlösliches Mangansuperoxydhydrat durch Wasserstoffsuperoxyd in alkalischer Lösung, während die Zinkverbindungen dabei keinerlei Veränderungen erfahren. (Vergl. Carnot, *Zeitschr. f. anal. Chem.* **29**, 337.) Zur Ausführung wird die schwach salzsaure Lösung von je 0.5 g Mangan- und Zinksalz in einer geräumigen Porcellanschaale mit ca. 100 ccm einer 20 procentigen Salmiaklösung, 60—100 ccm concentrirter Ammoniakflüssigkeit und 50—60 ccm Wasserstoffsuperoxydlösung (Hydr. perox.

puriss. von Trommsdorff, frei von Chlorbaryum) versetzt und nach Beendigung der unter Aufschäumen erfolgenden Fällung 10—15 Min. aufgekocht. Der zunächst mit heissem, ammoniakhaltigem, dann nur mit heissem Wasser ausgewaschene Niederschlag wird in der Gebläseflamme geglüht. Schotten.

Ueber die Bestimmung des Rohrzuckers, von C. O'Sullivan und F. Tompson (*Chem. Soc.* 1891, I, 46—51). Die neutrale, jedenfalls nicht alkalisch reagirende Rohrzuckerlösung wird für einen Augenblick auf 80° erhitzt; dann wird das Drehungsvermögen bei 15.5° und die Reductionsfähigkeit gegenüber Fehling'scher Lösung bestimmt. Darauf werden 50 ccm mit gewöhnlicher Bierhefe (1 Th. Presshefe auf 10 Th. Zucker) ohne jeden weiteren Zusatz versetzt und 4 Stunden bei 55° erhalten. Nach Abkühlen auf 15.5° wird nach Zusatz von etwas frisch gefällter Thonerde auf 100 ccm aufgefüllt, filtrirt und, während ein Theil auf die beendigte Inversion geprüft wird, auf Drehungs- und Reductionsvermögen untersucht. Das Gewicht P des in 100 ccm der ursprünglichen Lösung vorhandenen Zuckers wird aus der Formel $(\alpha - 2\alpha') : m$ berechnet, worin α die Anzahl der Scalentheile im Soleil-Ventzke-Scheibler'schen Polarimeter für die 200 mm lange Schicht der ursprünglichen, α' dasselbe der invertirten Lösung bedeutet, $m = 5.18$ (Ablenkung einer 1 procentigen Rohrzuckerlösung durch Inversion, von $+3.84$ bis -1.34). Aus dem Reductionsvermögen wird das Gewicht p des in 100 ccm der ursprünglichen Lösung vorhandenen Zuckers aus der Formel $0.4308\left(\frac{2G'k'}{w'} - \frac{Gk}{w}\right)$ berechnet. Darin bedeutet G das Gewicht von 100 ccm der ursprünglichen, G' der invertirten Lösung; w das Gewicht der für die Bestimmung benutzten ursprünglichen, w' der invertirten Lösung; k das Gewicht des durch w und k' das Gewicht des durch w' reducirten Kupferoxyds. Schotten.

Ueber die Bestimmungen der Verunreinigungen im Alkohol nach der Methode von Röse, von A. Scala (*Gazz. chim.* XXI, 346—374). Die Untersuchung bringt eine neue, sehr gründliche Prüfung der Röse'schen Methode zur Bestimmung der Verunreinigungen im Branntwein, und zeigt ebenso wie eine Reihe ähnlicher früherer Arbeiten, dass die vorliegende Methode bei richtiger Ausführung sehr scharfe und zuverlässige Resultate giebt, dass sie aber bei Liqueuren und überhaupt bei parfümirten Spirituosen leicht zu unsicheren Resultaten führt. Betreffs der Ausführung der Bestimmungen bringt die vorliegende Arbeit nichts wesentlich Neues. Foerster.

Ueber Rum und dessen Verfälschungen, von A. Scala (*Gazz. chim.* XXI, 396—414). Ein echter Rum kann von einem verschnittenen oder einem künstlichen Rum, d. h. einem solchen, welcher entweder

aus echtem Rum durch Verdünnen mit Alkohol oder aus Alkohol und sogenannter Rumessenz hergestellt ist, unterschieden werden dadurch, dass 1) im echten Rum die Mengen von Aethern und von Alkohol, oft auch die von Extractstoffen und von Asche erheblich verschieden sind von den in künstlichen Rumsorten vorkommenden, insofern die Menge der Aether im echten Rum grösser ist als im künstlichen; 2) dadurch, dass das wässrige Destillat von echtem Rum durch Schwefelsäure intensiv rothviolett gefärbt wird, was bei verschnittenem Rum nur in sehr beschränktem Maasse und bei künstlichem überhaupt nicht der Fall ist; 3) dadurch, dass das wässrige Destillat bei echtem Rum einen kräftigen Rumgeruch besitzt, während dies bei verschnittenem oder künstlichem Rum wenig oder gar nicht der Fall ist. Die Bestimmung der Aether der Ameisensäure, Essigsäure und Buttersäure geschieht in der Weise, dass das diese Aether enthaltende Destillat des Rums mit Normalalkali unter Zusatz von etwas Alkohol verseift wird und dadurch die Gesammtmenge der Säuren ermittelt wird. In dem Säuregemenge selbst bestimmt man die Ameisensäure mit Hülfe von Quecksilberchlorid (vergl. *diese Berichte* XXIII, Ref. 599), wobei man darauf Bedacht zu nehmen hat, das reducirte Kalomel heiss abzufiltriren, da sich sonst neben demselben noch andere Körper ausscheiden. Die Anwesenheit von Zucker und anderen reducirenden Substanzen stört die Genauigkeit der Bestimmungen nur wenig. Der Rest der Säuren, durch Abzug der gefundenen Menge Ameisensäure erhalten, wird als Essigsäure in Anrechnung gebracht. Der Alkohol-, Extract- und Aschengehalt wird wie gewöhnlich bestimmt. Die Röse'sche Methode zur Erkennung von Verunreinigungen des im Rum enthaltenen Alkohols ist nicht ohne Weiteres anwendbar, da die aromatischen und die Extractivstoffe die Chloroformschicht nicht unerheblich erhöhen. Foerster.

Volumetrische Bestimmung des Eisens mit Kaliumbichromat und Zinnchlorür, von Namias (*Gazz. chim.* XXI, 473—476). Hat man eine Eisenoxydullösung mit Kaliumbichromat im Ueberschuss oxydirt, so kann man den Ueberschuss an Bichromat leicht durch Titration mit Zinnchlorür ermitteln, indem etwas Jodstärke als Indicator dient. Es wird zuerst das Bichromat und dann das freie Jod reducirt, und weiterhin würde das Zinnchlorür auch auf das Eisenoxydsalz einwirken. Die Lösung, in welcher die Titration vorgenommen wird, muss genügend verdünnt sein, damit ihre grüne Farbe bei der Erkennung des Verschwindens der Jodstärke nicht stört. Zur Aufbewahrung der Zinnchlorürlösung schlägt Verfasser an Stelle der Fresenius'schen Anordnung folgende Einrichtung vor, um die Lösung stets von der Luft abzuschliessen. Mit dem Gefäss mit der Zinnchlorürlösung steht ein mit Marmorstückchen beschicktes Fläschchen in

Verbindung, auf dessen Boden ein Heberrohr mündet. Letzteres taucht mit dem anderen Ende in Salzsäure, welche in einem geeignet angebrachten Becherglase enthalten ist. Dieselbe strömt zu, sobald in der Hauptflasche Zinnchlorür ausfliesst; die entwickelte Kohlensäure treibt aber die Säure alsbald wieder in das Becherglas zurück, und so regulirt sich der Druck, ohne dass die Salzsäure leicht erschöpft wird.

Foerster.

Untersuchungen über die Verwendbarkeit von Drehungsbestimmungen zum Studium der Verbindungen, welche Mannit in wässeriger Lösung mit saurem Natrium- und Ammoniummolybdat eingeht, von D. Gernez (*Compt. rend.* 112, 1360—1363). Die Arbeit schliesst sich an ältere ähnliche desselben Verfassers (siehe *diese Berichte* XXIII, Ref. 551 etc.) an.

Gabriel.

Ueber die Methode von Gawalowski zur volumetrischen Bestimmung der Schwefelsäure, von Backer North (*Abstr. of the Proc. of the Chem. Soc.* 61, 5). Die Methode von Gawalowski zur Bestimmung gebundener Schwefelsäure (*Zeitschr. f. analyt. Chem.* 27, 152—159) besteht darin, dass die zu bestimmende Schwefelsäure mit einer titrirten Chlorbaryumlösung im Ueberschuss gefällt und der Ueberschuss der letzteren durch Sodalösung unter Anwendung von Phenolphtaleïn als Indicator zurücktitrirt wird. Verfasser fand bei Ausführung solcher Bestimmungen Fehler von 2 — 27.5 pCt., welche offenbar daher rühren, dass Baryumcarbonat selbst bei Gegenwart von Alkohol sich auflöst und auf das Phenolphtaleïn einwirkt.

Foerster.

Apparat, um Gase zu trocknen, reinigen und zu absorbiren, von C. Hensgen (*Rec. trav. chim.* IX, 305—308). Der Apparat, dessen sich der Verfasser bedient, ist durch einen Holzschnitt erläutert, weshalb auf das Original verwiesen werden muss.

Freund.

Ueber die Bestimmung des Baryums als Sulfat, von F. W. Mar (*Americ. Journ. of Science* [3] 41, 288—295). Wendet man bei der Fällung des Baryums durch Schwefelsäure Lösungen an, welche einen grossen Ueberschuss an Salzsäure enthalten, so erhält man einen rasch sich absetzenden dichten Niederschlag von Baryumsulfat. Die Gegenwart von freier Schwefelsäure bei dieser Bestimmung, scheint der lösenden Kraft der Salzsäure so entgegen zu wirken, dass auch kleine Mengen Baryum ohne Verlust bestimmt werden können. Doch verhindert der Ueberschuss an Salzsäure nicht, dass andere Salze mit niedergerissen werden. Die Reinigung des Baryumniederschlages geschieht in diesem Falle am besten durch Auflösen desselben in concentrirter Schwefelsäure, Verdampfen der Schwefelsäure und Auswaschen des krystallischen Rückstands mit Wasser.

Schertel.

Verfälschungen und Prüfung des Bienenwachses, von A. und P. Buisine (*Bull. soc. chim.* [3] 5, 654—660). Eine Methode zur Untersuchung des Bienenwachses ist von den Verfassern früher (*diese Berichte* XXIII, Ref. 592 und 769) ausgearbeitet worden. Um den Einfluss der Verfälschungen auf die aus der Analyse hervorgehenden Angaben beurtheilen zu können, wurde das Verhalten der gebräuchlichen Zusätze gegenüber den bei der Untersuchung anzuwendenden Reactionen geprüft und die Ergebnisse in einer Tabelle zusammengestellt (siehe auch: *diese Berichte* XXIV, Ref. 443).

Schertel.

Nachweis kleiner Mengen Weinsäure in der Citronensäure, von L. Crismer (*Bull. soc. chim.* [3] 6, 23—24). Wird eine Lösung von Citronensäure mit der Lösung eines molybdänsauren Salzes und darauf mit drei bis vier Tropfen Wasserstoffhyperoxyd versetzt, so entsteht eine in der Wärme beständige intensiv gelbe Färbung; unter gleichen Umständen wird mit Weinsäure eine blaue Färbung erhalten. Man verfährt so, dass man 1 g gepulverte Citronensäure mit 1 ccm einer 20 procentigen Lösung von Ammoniummolybdat versetzt, einige Tropfen verdünnte Wasserstoffsuperoxyds ($^1/_4$ pCt. H_2O_2) hinzufügt und im Wasserbade einige Minuten erwärmt. 0.001 g Weinsäure in 1 g Citronensäure ist bereits durch bläuliche Färbung erkennbar.

Schertel.

Ueber eine Reaction gewisser Terpene mit Manganoxydulsalzen, von L. Crismer (*Bull. soc. chim.* [3] 6, 25—29). Schüttelt man eine ammoniakalische Lösung eines Manganoxydulsalzes mit gewöhnlichem Terpentinöl des Handels, so wird die Oelschicht, besonders wenn man in der Wärme arbeitet, tief schwarzbraun gefärbt. Bedingung für den Eintritt der Reaction ist nicht nur die Gegenwart von Wasserstoffhyperoxyd, sondern auch geringer Mengen einer durch längere Einwirkung von Luft entstandenen, in Wasser unlöslichen Säure; denn wenn man reinem Terpentinöl etwas Oelsäure zufügt und dann nach Zusatz der Manganlösung mit Luft durchschüttelt, entsteht dieselbe Färbung. Citronenöl verhält sich ähnlich. Destillirt man das braungefärbte Oel im Vacuum, so bleibt eine firnissähnliche Masse, welche in Chloroform leicht löslich ist und vermuthlich aus einem Manganoxydsalze $Mn_2O_2(C_9H_{14}O_2)$ besteht. Die Säure wird durch Oxydation des Terpentinöls vermuthlich unter Abspaltung von Ameisensäure, (deren Auftreten nachgewiesen wurde) gebildet: $C_{10}H_{16} + O_4 = C_9H_{14}O_2 + CH_2O_2$.

Schertel.

Nachweis des Terpentinöls, der Fette und Harze in den Essenzen, von L. Crismer (*Bull. soc. chim.* [3] 6, 29—30). Die im vorstehenden Referate beschriebene Reaction wird zum Nachweise des Terpentinöls in Gemischen verwendet.

Schertel.

Absorption von Brom durch Fettkörper, von Schlagdenhauffen und Braun (*Monit. scient.* 1891, 495. Liefg. pag. 591). Die Verfasser erörtern, wie man verfahren muss, um bei Bestimmung der Bromzahl von Fetten vergleichbare Zahlen zu erhalten. WIII.

Universal-Apparat zur Ausführung genauer und vollständiger Analysen der Industriegase: Leuchtgas, Generatorgas etc., von W. Thörner (*Chem.-Ztg.* 1891, No. 44, p. 767). Der Apparat, dessen Zeichnung im Original wiedergegeben ist, stellt eine Verbesserung des Orsat'schen Gasmessapparates dar. WIII.

Bericht über Patente

von

Ulrich Sachse.

Berlin, den 15. Juli 1891.

Phosphate. O. Jaehne in Vienenburg am Harz. Verfahren zur Darstellung eines pyrophosphathaltigen Düngemittels. (D. P. 57295 vom 1. October 1890, Kl. 16.) Zur Verarbeitung eisenhaltiger, zur Superphosphatfabrikation nicht geeigneter Phosphate, z. B. Coprolithen auf lösliche Pyrophosphorsäure enthaltende Düngemittel, werden solche Phosphate mittelst Bisulfatlösung aufgeschlossen. Der sich ausscheidende Gyps enthält das Eisenoxyd, die Thonerde und die Kieselsäure. Durch Eindampfen der vom Gypse u. s. w. befreiten Lösung bis zur Trockne wird ein gelblich es Salz bestehend aus Natriumsulfat und Monocalciumphosphat erhalten, welches bis zum beginnenden Schmelzen erhitzt wird. Hierbei entsteht ein weisses Salz, bestehend aus Natriumsulfat, pyrophosphorsaurem Kalk und Pyrophosphorsäure, welches gemahlen und als Düngemittel verwendet wird.

Fettindustrie. J. Roos in Frankfurt a. M. Verfahren zur Herstellung eines verseifbaren hellfarbigen Productes aus dunkelbraunem Wollfett. (D. P. 56868 vom 5. August 1890, Kl. 23.) Mittelst des neuen Verfahrens wird aus dem käuflichen dunkelbraunen Wollfett ein gelblichweisses Fettproduct gewonnen,

welches für sich oder im Gemisch mit anderen Fetten zur Herstellung heller Sorten Seife benutzt werden kann. Man führt das Wollfett mit Hülfe von siedendem Wasser und Sodalösung in eine Emulsion über, um es nach Absicht des Erfinders unvollständig zu verseifen, lässt die Flüssigkeit nach Verdünnung mit viel Wasser sich absetzen, entfernt die an der Oberfläche sich ansammelnde Schicht von nicht verseifbaren Cholesterinen und versetzt die verbleibende seifige Emulsion mit verdünnter Säure, worauf das zu gewinnende Fettproduct sich abscheidet. Die Cholesterine können zur Fabrikation von Wachs verwendet werden.

Appretiren. O. Eichholz in Berlin. Glanzwichse für Lederwaaren. (D. P. 55899 vom 7. Februar 1890, Kl. 22.) Die Herstellung der Wichse geschieht durch Sieden von gelbem Bienenwachs mit rectificirtem Bernsteinöl unter Beimengung von erwärmtem Terpentinöl. Zum Schwärzen dient ein Zusatz von Weinrebenschwärze.

W. Reinwald in Stuttgart. Reliefmalerei. (D. P. 56468 vom 22. Mai 1890, Kl. 22.) Das Verfahren, welches zur Decoration von Innenwänden, Friesen, Füllungen u. s. w. dienen soll, ist Folgendes: Auf einen in getupfter Manier hergestellten Untergrund aus Kreide und Leim wird, nachdem er abgeschliffen ist, ein Ornament in fetter Farbe aufgetragen. Nach dem Trocknen der Farbe werden die nicht gedeckten Stellen mittelst Schwammes oder Bürste und Wasser, dem etwas doppeltchromsaures Kali zugesetzt ist, behandelt. Hierbei bleibt das mit fetter Farbe gedeckte Ornament erhaben stehen, während die nicht gedeckten Zwischenräume mehr oder weniger tief weggewaschen werden. Die Fixirung dieses so hergestellten Reliefflachornamentes erfolgt nach dem Trocknen durch nachträglich aufgesetzte Farben.

Ed. Schmahl in Berlin. Farbenbindemittel. (D. P. 56689 vom 13. Juli 1890, Kl. 22.) Das Bindemittel, welches anstatt Leim Farben zugesetzt werden soll, besteht aus gekochtem Leinöl, Borax, Dextrin, Leim und Roggen- oder Weizenmehl.

Farbstoffe. Kern & Sandoz in Basel (Schweiz). Verfahren zur Darstellung eines wasserlöslichen blauen Farbstoffes aus Gallocyanin. (D. P. 55942 vom 29. September 1889, Kl. 22.) Bei der Einwirkung von Anilin auf Gallocyanin wird ein Molekül Kohlensäure abgespalten und es liegt nicht, wie früher angenommen wurde, das Anilinsalz eines Anilids vor, sondern eine Verbindung, deren Constitution vorläufig noch unaufgeklärt ist. Diese Verbindung, welche an und für sich in Wasser ganz unlöslich ist, lässt sich durch Erhitzen mit Schwefelsäure (66° B.) auf 100°

in eine Sulfosäure überführen, welche ziemlich leicht löslich in heissem Wasser ist. Die Salze derselben sind mit blauvioletter Farbe leicht löslich und eignen sich zum Färben und Drucken.

P. Seidler in Huddersfield (England). Verfahren zur Darstellung einer Disulfosäure der α-Oxynaphtoësäure. (D. P. 56328 vom 4. April 1889, Kl. 22.) Die Disulfosäure der α-Oxynaphtoësäure entsteht, wenn fein gepulverte α-Oxynaphtoësäure unter Abkühlung in die vierfache Menge rauchender Schwefelsäure eingerührt und die Sulfurirung bei 130° nicht übersteigenden Temperaturen zu Ende geführt wird. Die Disulfosäure löst sich leicht in kaltem und in siedendem Wasser. Von der Monosulfosäure des Patentes 51715[1]) unterscheidet sie sich dadurch, dass sie beim Erwärmen mit Salpetersäure kein Dinitro-α-naphtol liefert.

Société anonyme des matières colorantes et produits chimiques de St. Denis in Paris. Verfahren zur Darstellung von Disazofarbstoffen des Azoxyanilins und seiner Homologen. (D. P. 56456 vom 20. December 1889, Kl. 22.) Die in der Patentschrift 44045[2]) nebst Zusätzen beschriebenen Disazofarbstoffe aus den Tetrazoverbindungen der Azoxyamine werden hier in der Weise dargestellt, dass zunächst die Nitramine mit Phenolen oder Aminen gepaart und darauf die so erhaltenen nitrirten Azofarbstoffe im alkalischen Bade mit geeigneten Reductionsmitteln wie Zinkstaub, arseniger Säure, Zinn, Zinnoxydul, Traubenzucker oder Formaldehyd behandelt werden.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung blauer Azofarbstoffe. (D. P. 56500 vom 27. August 1889, Kl. 22.) Die Tetrazoverbindungen der ätherificirten Oxydiphenylbasen (Monooxydiphenyl und Monooxyphenyltolyl) liefern bei der Combination mit 2 Mol. derjenigen Dioxynaphtalinsulfosäuren, welche sich aus β-Naphtoldisulfosäure R, G und F und der α-Naphtoldisulfosäure S durch Verschmelzen mit Alkali herstellen lassen, bezw. bei der Combination mit 1 Mol. der genannten und 1 Mol. einer anderen Dioxynaphtalinmonosulfosäure Baumwolle direct blaufärbende Azofarbstoffe, welche sich durch ihre grünblaue Nüance auszeichnen.

Chemische Fabrik Grünau, Landshoff & Meyer in Grünau. Verfahren zur Darstellung einer Mono- und einer Disulfosäure des α-Naphtylamins. (D. P. 56563 vom 21. Januar 1890, Kl. 22.) Erhitzt man ein Alkalisalz der Naphtionsäure, am besten unter

[1]) Diese Berichte XXIII, 3, 445.
[2]) Diese Berichte XXI, 3, 766.

Durchleiten eines langsamen Kohlensäurestromes einige Zeit auf 200 bis 250°, so geht dasselbe glatt in das Salz einer neuen isomeren Säure über. Diese Säure unterscheidet sich von allen bekannten α-Naphtylaminsulfosäuren durch ihre grössere Löslichkeit in Wasser. Die verdünnten Lösungen ihrer Salze zeigen im Gegensatz zu den Naphtionaten eine nur schwach röthliche Fluorescenz. Als Derivat des α-Naphtylamins ist sie dadurch gekennzeichnet, dass sie beim Erhitzen mit überschüssigem Kalk oder Mineralsäure α-Naphtylamin abspaltet. — Beim Behandeln mit rauchender Schwefelsäure oder Monochlorhydrin entsteht eine Disulfosäure, welche in verdünnter wässriger Lösung eine charakteristische blaugrüne Fluorescenz besitzt. Beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure auf 160° geht diese Säure unter Abspaltung einer Sulfogruppe in die Laurent'sche (1.4)-Säure über.

J. R. Geigy & Co. in Basel (Schweiz). Verfahren zur Darstellung eines gelben Farbstoffes aus der Diazoverbindung der Dehydrothio-*p*-toluidinsulfosäure. (D. P. 56593 vom 25. September 1890; Zusatz zum Patent 53666[1]) vom 2. Februar 1890, Kl. 22.) In analoger Weise, wie nach dem Verfahren des Hauptpatentes durch Einwirkung von Ammoniak auf die Diazoverbindung des Primulins ein gelber, ungebeizte Baumwolle färbender Farbstoff entsteht, wird hier die Diazoverbindung der Dehydrothio-*p*-toluidinsulfosäure in einen gelben Farbstoff übergeführt.

Dahl & Co. in Barmen. Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen aus dem in Alkohol leicht löslichen Thiometaxylidin. (D. P. 56651 vom 21. August 1888, Kl. 22.) Erhitzt man 1 Mol. *m*-Xylidin mit 1 bis 2 Atomen Schwefel auf 220—250° und extrahirt die Schmelze mit siedendem starken Alkohol, so wird sie in eine leicht lösliche und eine schwerlösliche Fraction zerlegt. Die leichtlösliche Fraction liefert nach dem Diazotiren bei der Combination mit β-Naphtolsulfosäuren oder Naphtionsäure roth- bis bordeauxfarbige Azofarbstoffe, welche sehr säure- und alkaliecht sind. Die Färbungen auf Wolle sind besonders walkecht, diejenigen auf Seide sehr beständig gegen heisses Wasser und selbst gegen heisse Seifenlösung.

L. Cassella & Co. in Frankfurt a/M. Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen aus Neublau. (D. P. 56722 vom 25. December 1889, Kl. 22.) Die unter dem Namen Neublau im Handel befindlichen Farbstoffe werden durch Einwirkung aromatischer Amine in neue Farbstoffe übergeführt. Die Arbeitsbedingungen sind dabei stets so zu wählen, dass das Neublau mit der freien Base in Reaction

[1]) diese Berichte XXIV, 3, 180.

treten kann; man mischt also entweder Lösungen von Neublau mit Lösungen der Base, oder man vermischt mit der Lösung eines Salzes und stumpft die Mineralsäure durch Basen ab, oder aber man schmilzt Neublau vorsichtig mit der Base zusammen. Die Farbstoffe, welche so mit Anilin, Toluidin, Xylidin, Naphtylamin, Phenylen- und Toluylendiamin erhalten welden, färben tanningebeizte Baumwolle blau bis grünblau.

Badische Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen a/Rh. Verfahren zur Darstellung eines gelbrothen Farbstoffes aus dem Naphtalinfarbstoff des Patentes 45370[1]). (D. P. 56843 vom 14. September 1890, Kl. 22.) Durch Erhitzen der in kaltem Wasser leicht löslichen Farbstoffsulfosäure (Anspruch 4 des Patentes 45370) mit verdünnter Schwefelsäure auf 160—190° wird ein neuer Farbstoff erhalten, welcher die thierische Faser in saurem Bade gelbroth färbt.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von amidobenzylirten Basen. (D. P. 56908 vom 24. Februar 1889, Kl. 22.) Die bisher nicht ausführbare Reduction der aromatischen Nitrobenzylbasen, wie Nitrobenzylanilin und dessen Homologe und Substitutionsproducte, erfolgt quantitativ, wenn man dieselben in einer Lösung einer aromatischen Base (Anilin, Toluidin u. s. w.) dem gewöhnlichen Reductionsprocess mit Eisenfeile und Salzsäure unterwirft. Nach beendeter Reduction wird mit Soda versetzt und der Eisenschlamm entfernt. Durch Abblasen mit Dampf oder fractionirte Destillation wird dann die Amidobenzylbase gewonnen. Die so dargestellten Amidokörper: *p*-Amidobenzylanilin, *p*-Amidobenzylmethylanilin, *p*-Amidobenzyläthylanilin *p*-Amidobenzyl-*o*-toluidin, *p*-Amidobenzyl-*m*-xylidin, *p*-Amidobenzylbenzidin, *p*-Amidobenzyl-*p*-phenylendiamin, *p*-Amidobenzyl-*o*-anisidin, *p*-Amidobenzyltolidin, sollen zur Darstellung von Triphenylmethanfarbstoffen dienen.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von Alizarinmonosulfosäure. (D. P. 56951 vom 8. Mai 1890, Kl. 22.) Die in der Patentschrift 56952 (vergl. nachstehend) beschriebene Alizarindisulfosäure wird mit Wasser auf 200° oder mit Schwefelsäure von 60° B. auf 180° erhitzt, wobei eine Sulfogruppe abgespalten wird. Das erhaltene Product stellt sich als ein Gemenge zweier isomeren Monosulfosäuren dar; beim Verschmelzen mit Aetzalkalien liefert es ein Gemenge von Flavo- und Anthrapurpurin.

[1]) Diese Berichte XXI, 3, 921.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von Alizarindisulfosäure. (D. P. 56952 vom 8. Mai 1890, Kl. 22; siehe vorstehend.) Trocknes gepulvertes Alizarin wird mit einem Ueberschuss von rauchender Schwefelsäure langsam auf 135—140° erhitzt. Etwa nach 6 Stunden ist die Bildung des Disulfosäuregemisches beendigt. Das Reactionsgemisch wird in Wasser gegossen, aufgekocht und die Disulfosäure durch Zusatz von Chlorkalium ausgeschieden; durch Kochsalz lässt sich die Ausscheidung nicht bewirken. Die so erhaltene Säure stellt ein Gemenge zweier isomerer Säuren dar. Die Farbe ihrer alkalischen Lösung ist blauviolett; die auf gebeizter Wolle erzielten Färbungen sind bedeutend blauer als die entsprechenden der gewöhnlichen Alizarinmonosulfosäure.

H. Köhler in Gössnitz (Sachsen-Altenburg). Verfahren zur Einführung von Säureradicalen in den Kern aromatischer Amine. (D. P. 56971 vom 14. December 1889, Kl. 22.) Acetanilid wird mit Eisessig und Condensationsmitteln (syrupöse Phosphorsäure) 45 Stunden lang auf dem Sandbade erhitzt, die Schmelze mit verdünnter Salzsäure aufgekocht und die entstandenen Basen mit Alkali gefällt. Bei dieser Reaction tritt zunächst eine Acetylgruppe in den Kern des Acetanilids ein, während die in der Amidogrugpe befindliche bei der späteren Behandlung austritt, so dass Amidoacetophenon gebildet wird. Statt des Acetanilides können auch andere Säurederivate z. B. Benzanilid zur Darstellung derselben Körper verwendet werden; ebenso kann das Anilid durch die Säurederivate anderer aromatischer Amine ersetzt werden.

L. Durand, Huguenin & Co. in Hüningen (Elsass). Verfahren zur Darstellung neuer Farbstoffe aus dem im Patent 50998[1]) beschriebenen blauen Farbstoffe. (D. P. 56991 vom 1. Juli 1890, Kl. 22.) Das nach den Angaben der Patentschrift 50998 durch Condensation von Tanninanilid mit salzsaurem Nitrosodimethylanilin entstehende Blau wird mit einem Ueberschuss von Anilin auf 100—150° erhitzt. Beim Erkalten krystallisirt der neue Farbstoff in kupferglänzenden Blättchen aus. Derselbe wird leicht sulfurirt und sind dessen Sulfosäuren bezw. deren Salze blaue Farbstoffe, welche gebeizte und ungebeizte Wolle und Seide in saurem Bade anfärben.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellug violetter und blauer Azofarbstoffe aus der Dioxynaphtalindisulfosäure S. (D. P. 57021 vom 7. Juni 1890, Kl. 22.) Aus der Dioxynaphtalindisulfosäure S

[1]) Diese Berichte XXIII, 3, 309.

werden durch Combination mit den Diazoverbindungen von Amidoazobenzol, seinen Homologen und den entsprechenden Sulfosäuren, Naphtylamin und -sulfosäuren, Amidonaphtoläther in Gegenwart von essigsauren, kohlensauren oder fixen Alkalien sehr klare, violette, blaue und blaugrüne Säurefarbstoffe erhalten, welche sich durch ein grosses Egalisirungsvermögen und einen hohen Grad von Lichtechtheit auszeichnen.

C. Immerheiser in Würzburg. Verfahren zur Darstellung von Nitro-β-naphtylamin-α-sulfosäure. (D. P. 57023 vom 15. Juli 1890, Kl. 22.) β-Naphtylaminsulfosäure wird in die zehnfache Menge concentrirter Schwefelsäure eingetragen und unter Kühlung mit einer Mischung von starker Salpetersäure und Schwefelsäure versetzt. Nach etwa 12 Stunden wird in Wasser gegossen, wobei sich die Nitronaphtylaminsulfosäure ausscheidet. Zur weiteren Reinigung stellt man das Ammoniumsalz dar, welches aus concentrirter Lösung in Nädelchen auskrystallisirt. Aus diesem erhält man durch Versetzen der wässerigen Lösung mit einer Mineralsäure die freie Nitro-β-naphtylamin-α-sulfosäure in Form eines gelblichbraunen Niederschlages. Die Säure färbt Wolle und Seide mit gelber Farbe.

Dahl & Co. in Barmen. Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen aus Thioparatoluidinsulfosäuren. (D. P. 57095 vom 10. Januar 1889, Kl. 22.) Tetrazodiphenyl bezw. -tolyl wird in üblicher Weise entweder mit 2 Mol. der aus Dehydrothiotoluidin oder aus der Primulinbase durch Sulfuriren erhaltenen Sulfosäure oder mit 1 Mol. dieser und 1 Mol. Naphtionsäure bezw. Salicylsäure gekuppelt. Die Farbstoffe färben ungebeizte Baumwolle in alkalischem, mit Kochsalz versetzten Bade an, und zwar färben dieselben, mit Ausnahme des orangerothen Naphtionsäurefarbstoffes, die Faser gelb.

Dahl & Co. in Barmen. Verfahren zur Darstellung einer Dioxynaphtalinmonosulfosäure aus α-Naphtylamindisulfosäure. (D. P. 57114 vom 28. December 1889, Kl. 22.) Die Säure wird erhalten durch Verschmelzen des Natronsalzes der α-Naphtylamindisulfosäure II des Patentes 41957 [1]) mit Aetznatron. Gemäss ihrer Entstehung aus einem α-Naphtylaminderivat muss sie eine Hydroxylgruppe in der α-Stellung enthalten. Sie krystallisirt aus salzhaltigem Wasser in schmalen Blättchen, die in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich sind.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung rother basischer Farbstoffe aus Benzil und Nitrobenzilen. (D. P. 57151 vom 28. December 1889,

[1]) Diese Berichte XXI, 3, 119.

Kl. 22.) Diketone, wie z. B. Benzil, Mono- und Dinitrobenzil lassen sich leicht mit alkylsubstituirten Oxyanilinen zu rothen basischen Farbstoffen vereinigen, wenn man sie mit oder ohne Anwendung wasserentziehender Mittel bei Temperaturen von 100—150° zusammenschmilzt. Die mit vier Molekülen *m*-Oxydimethyl- bezw. *m*-Oxydiäthylanilin gewonnenen Farbstoffe werden als grüne, metallglänzende, spröde Massen erhalten. Sie sind in kaltem Wasser schwer, sehr leicht aber in heissem, eventuell schwach angesäuertem Wasser löslich.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung blauer Azofarbstoffe aus Tetrazodiphenoläthern und Dioxynaphtalinmonosulfosäuren. (D. P. 57166 vom 20. August 1889, Kl. 22.) Durch Ersatz der in dem Verfahren des Patentes 53567[1]) verwendeten Dioxynaphtalinmonosulfosäuren durch diejenigen Isomeren, welche beim Verschmelzen der α-Naphtoldisulfosäure S (Patent 40571[2])) und der β-Naphtoldisulfosäure F (Patent 44079[3])) mit Alkalien entstehen, erhält man blaue Farbstoffe, welche sich durch ihre Klarheit und Lichtechtheit auszeichnen.

Société anonyme des matières colorantes et produits chimiques de St. Denis in Paris. Verfahren zur Darstellung eines wasserlöslichen blauen Farbstoffes der Indulinreihe. (D. P. 57167 vom 6. Februar 1890, Kl. 22.) *p*-Diamidoazoxybenzol, Anilinchlorhydrat und Anilin werden nach und nach auf 160° erhitzt und eine Stunde lang auf dieser Temperatur erhalten. Die abgekühlte Schmelze wird mit heissem Wasser und Salzsäure ausgezogen und aus der filtrirten Lösung der Farbstoff mit Kochsalz und Chlorzink gefällt. Derselbe färbt tannirte Baumwolle in dunkel violettblauen Nüancen und ist sehr widerstandsfähig gegen Licht und Seife.

---

[1]) Diese Berichte XXIV, 3, 56.
[2]) Diese Berichte XX, 3, 667.
[3]) Diese Berichte XXI, 3, 767.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin S, Stallschreiberstr. 45/46.

Referate

(zu No. 15; ausgegeben am 26. October 1891).

Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

Ein Zinkmineral aus einem Stichofen, von J. T. Cundal, (*Proc. Chem. Soc.* 1889, 67). In den Höhlungen eines Stichofens in Wales wurden Drusen eines weissen bis gelben Minerals gefunden. Dasselbe hatte die Dichte 5.60 und erwies sich der Analyse nach als Zinkoxyd, welches 1—2 pCt. Verunreinigungen (Pb, S, SiO_2, FeO) enthielt. Die Krystalle gehörten dem hexagonalen System an.

Foerster.

Ausdehnung des Wassers und anderer Flüssigkeiten, von S. U. Pickering (*Proc. Chem. Soc.* 1889, 89). Die Dichte einer Reihe von Flüssigkeiten nimmt nicht regelmässig mit der Temperatur ab, sondern bei gewissen Temperaturen zeigen sich plötzliche Aenderungen, so für Wasser bei 10° und 18°, nach Pierre auch bei 0° und 2.5°.

Foerster.

Einwirkung von Hypochloriten auf Ammoniumsalze; Ammoniumhypochlorit, von C. F. Cross und E. J. Bevan (*Proc. Chem. Soc.* 1890, 22). Schönbein nahm bei der Einwirkung von Ammoniak auf Chlorwasser einen stechenden Geruch wahr, während die Flüssigkeit ihre bleichende Wirkung beibehielt, und schloss daraus, dass dem Angriff des Chlors auf Ammoniak die Bildung von Ammoniumhypochlorit vorangeht. Behandelt man eine verdünnte Lösung von Chlorkalk mit der äquivalenten Menge eines Ammoniumsalzes bei etwa 10°, so bemerkt man keinen nennenswerthen Verlust an »verfügbarem« Chlor. Durch einen durch die Flüssigkeit geleiteten Luftstrom kann man die, jenen stechenden Geruch veranlassende Substanz austreiben; fängt man die entweichenden Dämpfe in Jodkaliumlösung auf, welche mit Normalsäure angesäuert ist, so findet

man das Verhältniss der ausgeschiedenen Jodatome zu den Molekülen neutralisirter Säure wie 2 : 1. Die Verfasser glauben damit den Beweis für das Vorhandensein von NH_4OCl erbracht zu haben; nach Ansicht des Referenten kann aber der zu obiger Bestimmung benutzte Vorgang nur nach der Gleichung $NH_4OCl + 2HCl = NH_4Cl + H_2O + Cl_2$ verlaufen, d. h. es müssen doppelt so viel Säureäquivalente verschwinden als Ammoniakäquivalente vorhanden sind; es müsste also das Verhältniss von frei werdendem Jod zu verbrauchter Säure wie 1 : 1 sein, sollte das Vorhandensein von NH_4OCl nach obiger Methode bewiesen werden. Auch wenn die Verfasser die Anwesenheit von Hypochlorit dadurch beweisen, dass der ätherische Auszug der wässerigen Lösung nach dem Verdünnen mit Alkohol auf Zusatz von Jodkalium und der nöthigen Menge Thiosulfat neutral bleibt, so dürfte auch damit ihre Ansicht nicht einwandfrei bewiesen sein. Einen Beweis aber für die Ansicht des Verfassers ergiebt die Thatsache, dass die Dämpfe des Ammoniumhypochlorits, durch eine Lösung von schwefligsaurem Natron geleitet, die neutrale Reaction der Lösung nicht ändern; dies konnte nicht der Fall sein, wenn nicht mit dem Chlor die äquivalente Menge Ammoniak sich verflüchtigte. Die Verbindung konte nicht isolirt werden; ihre wässerige (1—2 procentige) Lösung zersetzt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur. Das Ammoniumhypochlorit zeigt merkwürdige Unregelmässigkeiten in seinen oxydirenden Wirkungen: Während es Jod aus Jodkalium in Freiheit setzt, Sulfite und Arsenite oxydirt und auf Anilinsalze wie andere Hypochlorite wirkt, vermag es pflanzliche Fasern nicht zu bleichen, Indigo nicht zu entfärben, Bleihydroxyd nicht zu Superoxyd zu verwandeln und Kaliumferrocyanid in essigsaurer Lösung nicht zu oxydiren. Durch Elektrolyse von Salmiaklösungen entsteht leicht Ammoniumhypochlorit. Die von Armstrong ausgesprochene Ansicht, es könnte in dem untersuchten Körper die Verbindung NH_2Cl vorliegen, findet keine Widerlegung.

Foerster.

Notiz über die Bildung von Ozon durch Flammen, von J. T. Cundall (*Proc. Chem. Soc.* 1890, 26). Entgegen früheren Beobachtungen (*diese Berichte* XXII, Ref. 793) konnte Verfasser in den Verbrennungsgasen der leuchtenden wie der nicht leuchtenden Flamme, der Gasflamme wie der Wasserstoffflamme, Geruch und Geschmack von Ozon wahrnehmen. Zu dem Zwecke mussten die Verbrennungsgase von dem unteren Theil der Flamme (5 cm über der Oeffnung des Bunsenbrenners) entnommen werden, also da, wo dieselbe noch verhältnissmässig kühl ist. Verfasser bestätigt frühere Angaben, dass Geruch und Geschmack des Ozons die einzigen genügend sicheren und genügend empfindlichen Reactionen für dasselbe sind.

Foerster.

Ueber Hydrosulfide, von S. E. Linder und H. Picton (*Proc. Chem. Soc.* 1890, 49). Auf feuchtem Wege dargestellte Metallsulfide enthalten je nach den Bedingungen, unter denen sie sich bilden, mehr oder weniger Schwefelwasserstoff. Besonders scheint die Gegenwart starker Säuren die Menge des an die Sulfide gebundenen Schwefelwasserstoffes zu vermindern bezw. wohl auch auf Null zu reduciren. Wird z. B. in Wasser suspendirtes Kupferhydroxyd mit Schwefelwasserstoff behandelt, so bildet sich das Hydrosulfid, $7\,CuS, H_2S$. Ein anderes Hydrosulfid, $9\,CuS, H_2S$, entsteht, wenn man eine mit essigsaurem Natrium zur Vermeidung der Bildung freier Schwefelsäure versetzte Lösung von Kupfersulfat in Schwefelwasserstoffwasser fliessen lässt und die entstandene braune Lösung durch Zusatz von Chlorammonium fällt. Treibt man den überschüssigen Schwefelwasserstoff durch einen Wasserstoffstrom aus, lässt also freie Essigsäure bei Abwesenheit von Schwefelwasserstoff auf das Sulfid wirken, so hat dasselbe die Zusammensetzung $22\,CuS, H_2S$; *noch viel geringer ist die Menge gebundenen Schwefelwasserstoffes* bei Gegenwart freier Mineralsäuren. — Für ein auf zwei Wegen dargestelltes Quecksilbersulfhydrat glauben die Verfasser aus ihren Analysen die Formel $31\,HgS, H_2S$ ableiten zu dürfen. — Die vorerwähnten Resultate stehen mit denjenigen von Antony und Lucchesi (*diese Berichte* XXIII, Ref. 55) wohl kaum in Widerspruch, zumal die letzteren ihre Sulfidniederschläge auf gewöhnlichem Wege, also aus saurer Lösung erhielten. Foerster.

Einwirkung von Salzsäure auf Mangandioxyd; Manganetrachlorid, von H. M. Vernon (*Proc. Chem. Soc.* 1890, 58). In der braunen Lösung, welche man bei der Behandlung von Mangandioxyd mit Salzsäure anfänglich erhält, ist Manganetrachlorid enthalten. Ein Luftstrom treibt bei -26^0 nur eine sehr kleine Menge Chlor aus, welches, wie gezeigt wird, unter diesen Bedingungen auch nicht etwa als festes Hydrat zurückbleibt. Mit der Steigerung der Temperatur nehmen die sich entwickelnden Chlormengen ganz regelmässig zu, sodass für eine intermediäre Verbindung Mn_2Cl_6 kein Anhalt vorliegt. Auch die bei gewöhnlicher Temperatur entwickelten Chlormengen sind noch nicht die Hälfte dessen, was sich entwickeln sollte, wenn man mit Pickering (*Chem. Soc. Trans.* 1879, 654) die Entstehung von Mn_2Cl_6 annähme. Die Menge des Mangandioxyds, welche gefunden wurde, wenn die braune Lösung in viel Wasser gegossen wurde, betrug stets über 50 pCt. des angewendeten Dioxyds. Foerster.

Darstellung von metallischem Kupfer in krystallinischem Zustande, von C. C. Duncan (*Proc. Chem. Soc.* 1890, 95). Kupfer scheidet sich in ansehnlichen Krystallen ab, wenn man 10 g $CuSO_4$

in 400 ccm Wasser löst und die mit 10 oder besser mit 100 ccm Salzsäure (spec. Gew. 1.152) versetzte Lösung mit Zink fällt. Concentrirtere oder stärker saure Lösungen scheiden zwar grössere Kupferkrystalle ab, doch enthalten dieselben leicht Schwefel. Besonders schöne Krystalle erhält man aus Kupferchloridlösungen (z. B. 40 g $CuCl_2$, 400 ccm Wasser, 20 ccm Salzsäure, oder 140 g $CuCl_2$, 500 ccm Wasser, 40 ccm Salzsäure). Das erhaltene Kupfer giebt keine Spectralreaction auf Zink und ist in reiner Salpetersäure unlöslich (*diese Berichte* XXIV, Ref. 522). Auch bei der Fällung von angesäuerten Kupferlösungen mit Aluminium wird Kupfer in dendritischen Formen erhalten, aus neutralen Sulfatlösungen auch in Oktaëdern; Magnesium hingegen fällt amorphes Kupfer. Foerster.

Die magnetische Drehung von Salzlösungen, von W. H. Perkin (*Proc. Chem. Soc.* 1890, 141). Die früheren Versuche (*diese Berichte* XXIII, Ref. 272) werden auf das Studium der magnetischen Drehung von Salzlösungen ausgedehnt. Es kommen die Halogensalze der Alkalien, ihre Nitrate, Sulfate, Phosphate und Hydroxyde, sowie Salze des Magnesiums und Calciums zur Untersuchung. Die Drehungswerthe für die Metalle werden aus der Drehung ihrer Nitrate abgeleitet, da sich dieselben ähnlich wie Ammoniumnitrat verhalten, also nach den früheren Versuchen normal. Berechnet man aus diesen und den für die negativen Radicale bekannten Werthen die Drehungen der Salzlösungen, so findet man, dass die berechneten Werthe zu den gefundenen sich im Mittel wie 1 : 2.2 verhalten. Dies ist der Fall bei den Halogensalzen und den Hydroxyden; in Anwendung kamen gesättigte oder übersättigte Lösungen. Bei sauren Salzen zeigen sich die Differenzen zwischen berechneten und beobachteten Werthen um so grösser, je mehr Metallatome in das Salz eintreten. Kaliumnitrit besitzt ein stärkeres Drehungsvermögen als Kaliumnitrat. Eine Erklärung für das Verhalten der Halogensalze ist nicht gefunden worden. Foerster.

Eine neue Methode, die specifischen Volumina von Flüssigkeiten und ihren gesättigten Dämpfen zu bestimmen, von S. Young (*Proc. Chem. Soc.* 1890, 157). Wird eine an beiden Enden geschlossene Röhre, welche zum Theil mit einer Flüssigkeit gefüllt ist, auf erhöhte Temperatur gebracht, so dehnt sich die Flüssigkeit aus, aber die gemessene Ausdehnung ist geringer als die wirkliche, da eine gewisse Menge der Flüssigkeit sich abscheidet und den Raum über der Flüssigkeit in Gestalt gesättigten Dampfes erfüllt. Wäre die Dichte des Dampfes bekannt, so wäre es möglich, die nöthige Correctur anzubringen; für hohe Drucke und Temperaturen ist dies aber nicht der Fall. Wird nur der obere Theil der Röhre, welcher den Dampf und einen Theil der Flüssigkeit ein-

schliesst, auf eine hohe Temperatur erhitzt, während der untere Theil kühl gehalten wird, und wird darauf ein längerer Theil der Röhre auf die hohe Temperatur erhitzt, so wird nun die beobachtete Ausdehnung grösser sein als die wirkliche, da in Folge der Verminderung des Volumens des gesättigten Dampfes ein Theil des letzteren sich condensirt haben muss. In beiden Fällen sind dieselben beiden Unbekannten, das wahre Volumen der Flüssigkeit und das specifische Volumen des Dampfes, vorhanden und können aus den beiden die experimentellen Daten enthaltenden Gleichungen berechnet werden. Das Verfahren bietet den Vortheil, dass Stoffe, wie NO_2 oder Br, welche Quecksilber angreifen, darnach untersucht werden können, und dass ferner die zu untersuchenden Temperatur- und Druckintervalle sehr weite sein, bei vielen Körpern selbst die kritischen Punkte erreichen können.

Foerster.

Die Moleculargewichte der Metalle, wenn sie mit einander legirt sind, von C. F. Heycock und F. H. Neville (*Proc. Chem. Soc.* 1890, 158.) Die früher (*diese Berichte* XXIII, Ref. 376) für Zinn als Lösungsmittel angewandte Methode der Bestimmung der Moleculargrösse von Metallen, die mit anderen legirt sind, wird auf Bi, Cd und Pb ausgedehnt. Die Depressionsconstanten für diese Metalle sind bez. 2.08, 4.5, 6.5. Bei Pb, Tl, Hg, Sn, Pd, Pt, Cd, Au, Na, Ag kommen bei Anwendung von Wismuth die beobachteten Werthe den theoretischen nahe, wenn ein Atomgewicht der Metalle aufgelöst ist. Zn und Cu geben niedrige Werthe, As nur $^1/_3$ des theoretischen, während Sb hier wie gegenüber Sn einen grösseren Werth giebt als die Theorie verlangt. In Cadmium gelöst gaben den theoretischen Werth, haben also keinen Unterschied zwischen Atom und Molekül: Sb, Pt, Bi, Sn, Na, Pb, Tl; die Werthe für andere Metalle, unter ihnen auch Hg und Zn, sind niedriger; für As sogar wieder nur $^1/_3$ der Theorie. Noch geringer ist die Anzahl der Metalle, deren Atomgewicht in Blei gelöst die berechnete moleculare Erstarrungspunkterniedrigung hervorbringt: Au, Pd, Ag, Pt, Cu; Hg, Bi und Cd geben nur die Hälfte des theoretischen Werthes, verhalten sich also wie zweiatomig, während Sn sogar vieratomig hiernach erscheint.

Foerster.

Untersuchungen über Osmium: Osmiamsäure und ihre Salze, von A. Joly (*Compt. rend.* 112, 1142—1444). Das Kaliumsalz der Osmiamsäure (oder Osman-Osmiumsäure), welches aus Osmiumtetroxyd, Kalilauge und Ammoniak erhalten wird und nach Fritzsche und Struve (1847) die Formel $Os_2O_5K_2N_2$ ($Os = 199$) besitzen soll, hat vielmehr die Zusammensetzung $Os_2O_5N_2K_2O$ ($= 2OsO_4 + 2KOH + 2NH_3 - 4H_2O$) ($Os = 190$). Das hellgelbe in Quadratoctaëdern

krystallisirende Salz giebt bei 440° seinen Stickstoff fast völlig ab und hinterlässt einen indigblauen Rückstand von $KOsO_3$; hatte man die Temperatur nur bis auf 350° steigen lassen, so bleibt im Rückstand ein Gemisch von $OsO_2 + K_2OsO_4$ ($= Os_2O_6N_2K_2 - N_2$). Man könnte die Osmiamsäure als erstes Anhydrid einer Verbindung $Os(NO)(OH)_3$, also als $O : Os(NO)OH$ auffassen, welche der Nitrosoruthenverbindung $Ru(NO)(OH)_3$ entsprechen würde. Gabriel.

Ueber zirkonsaure Alkalien, von L. Ouvrard (*Compt. rend.* 112, 1444—1446). $Li_2O . ZrO_2$ bleibt in flachen Prismen zurück, wenn man Zirkon oder Zirkonerde mit Chlorlithium über dem Bunsenbrenner zusammenschmilzt, nach einigen Stunden langsam erkalten lässt und die Schmelze mit Wasser auslaugt. Aus feingepulvertem Zirkon und 4 Th. Kaliumcarbonat entstehen in einer Viertelstunde bei heller Rothgluth tafelförmige Krystalle von $SiO_2 . ZrO_2 . K_2O$; erhitzt man länger, so bildet sich nur krystallisirte Zirkonerde (vergl. d. folg. Referat). Gabriel.

Untersuchungen über Verbindungen der Zirkonerde mit den Erdalkalien, von L. Ouvrard (*Compt. rend.* 118, 80—82). Analog der früher (vorangeh. Referat) beschriebenen Lithionzirkonerde hat Verfasser durch Erhitzen von Zirkonerde bezw. von Zirkon mit Chlorcalcium die krystallisirten Verbindungen $CaO . ZrO_2$ bezw. $CaO . ZrO_2 . SiO_2$ dargestellt, welche isomorph sind mit den entsprechenden Zinn- und Titanverbindungen. $SrO . ZrO_2$ ist der Calciumverbindung ähnlich. Auch $BaO . ZrO_2$ konnte bereitet werden. Gabriel.

Ueber Siliciumbromojodide, von A. Besson (*Compt. rend.* 112, 1447—1449). $SiHBr_3$ wird durch Jod bei 200—250° in $SiJBr_3$ verwandelt, indem gleichzeitig andere Substitutionsproducte entstehen; dasselbe ist der Fall, wenn man trockenen Jodwasserstoff annähernd bis Rothgluth auf Siliciumbromid wirken lässt. Alle drei Bromojodide treten neben Siliciumbromid und -jodid auf, wenn man Bromjod (BrJ) für sich oder im Wasserstoffstrome, oder wenn man eine Lösung von Jod in Siliciumbromid über krystallisirtes Silicium bei etwa Rothgluth destillirt. Die Bromojodide färben sich am Lichte und geben mit Ammoniak weisse, durch Wasser zerlegbare Verbindungen. $SiBr_3J$ siedet bei 192° und schmilzt bei 14°; $SiBr_2J_2$ schmilzt bei ca. + 38° und siedet zwischen 230—231°; $SiBrJ_3$ destillirt gegen 255° und schmilzt gegen + 53°. Gabriel.

Ueber Cyanverbindungen des Magnesiums, von Raoul Varet (*Compt. rend.* 112, 1449—1451). $MgCy_2 . HgCy_2 . HgJ_2 . 8H_2O$, schwachgelbe durchsichtige Blätter, wird erhalten, wenn man in eine concentrirte Cyanquecksilberlösung bei 60 — 70° Jodmagnesium ein-

trägt, dann wieder Quecksilbersalz und Magnesiumsalz hinzufügt, und die Flüssigkeit filtrirt und einengt. Aus Magnesiumbromid und Cyanquecksilber wird $2\,HgCy_2 . MgBr_2 . 8\,H_2O$ in hygroskopischen, perlmutterglänzenden Blättern gewonnen. Gabriel.

Ueber die Einwirkung der Salpetersäure auf Eisen bei verschiedenen Concentrationen und Temperaturen, von Henry Gautier und Georges Charpy (*Compt. rend.* 112, 1451—1453). Eisen wird von Salpetersäuren jeglicher Concentration angegriffen, und zwar findet der Angriff entweder stürmisch unter Gasentwickelung oder langsam ohne Gasentwickelung statt. Bei gewöhnlicher Temperatur tritt letztere, wenn die Dichte der Säure grösser ist als 1.2, nicht mehr ein; bei höherer Wärme entwickeln dagegen auch stärkere Säuren Gas. Aus dieser zwiefachen Art der Einwirkung erklärt sich die sogenannte Passivität des Eisens, bei welcher es langsam ohne Gasentwickelung angegriffen wird, aber nicht, wie bisher angenommen, völlig intact bleibt. Gabriel.

Ueber Persulfate, von Berthelot (*Compt. rend.* 112, 1481 bis 1483). Veranlasst durch die Mittheilung von Moritz Traube (*diese Berichte* XXIV, 1746), welcher die Ueberschwefelsäure SO_4 formulirt, hat Verfasser neue Versuche angestellt und die von ihm früher aufgestellte Formel S_2O_7 bestätigt gefunden. Es zerfällt nämlich das Kalium- resp. Baryumsalz nachweislich nach der Gleichung: $R^{II}S_2O_8 = R^{II}SO_4 + H_2SO_4 + O$. Bei der Bestimmung des activen Sauerstoffs ist darauf Bedacht zu nehmen, dass neben der Ueberschwefelsäure oft Wasserstoffhyperoxyd (und zwar bis zu 2 Molekülen auf 1 Mol. Säure) vorhanden ist, so dass man im extremen Falle der Säure die Formel S_2O_9 ertheilen müsste, wollte man annehmen, dass aller active Sauerstoff an Schwefel gebunden war. Gabriel.

Ueber einen explosibelen Körper aus Barytwasser, Chromsäure und Wasserstoffsuperoxyd, von E. Péchard (*Compt. rend.* 118, 39—41). Zu einer kalten, wässerigen Lösung von Chromsäure (8 g im Liter) giebt man überschüssiges Wasserstoffsuperoxyd und dann abgekühltes Barytwasser bis zur deutlich alkalischen Reaction; es entsteht ein gelblicher, später gemsbrauner Niederschlag. Eine Sauerstoffentwickelung zeigt das Ende der Reaction an. Man giesst nunmehr das Ganze schnell in viel Wasser, wäscht die Fällung durch Decantiren aus und trocknet sie im Vacuum über Schwefelsäure. Der Körper detonirt beim Erhitzen mit scharfem Knall, unter Hinterlassung von Baryumchromat und etwas Baryt, wird durch Wasser nicht zerlegt, giebt mit Schwefelsäure eine schnell vorübergehende Blaufärbung, und seine Zusammensetzung entspricht annähernd der Formel $BaCrO_5 + {}^1/_{10}\,BaO_2$. Gabriel.

Ueber einen neuen Kupferwasserstoff und die Darstellung von reinem Stickstoff, von A. Leduc (*Compt. rend.* 118, 71—72). Verfasser hat beobachtet, dass es zur Bereitung von reinem Stickstoff durch Ueberleiten von Luft über reducirtes Kupfer von Wichtigkeit ist, die vorherige Reduction des Kupfers unterhalb Rothgluth vorzunehmen; es empfiehlt sich ferner, beim Ueberleiten der Luft die dunkele Rothgluth nicht zu überschreiten, und andererseits eine etwa 10 cm lange Schicht des Metalles am Ausflussende des Rohres zuvor zu oxydiren. Unterlässt man diese Vorsicht, so ist der entweichende Stickstoff wasserstoffhaltig, weil das Kupfer den Wasserstoff absorbirt und ihn allmählich bei höherer Temperatur im Stickstoffstrome (auch im Kohlensäurestrome) wieder abgiebt. Gabriel.

Wirkung des Lichtes auf Chlorsilber, von Guntz (*Compt. rend.* 118, 72—75). Wenn man Chlorsilber in dünner Schicht auf einer Glasplatte dem Lichte aussetzt, so färbt es sich in den ersten Augenblicken zwar nur wenig, wird aber alsdann durch einen Entwickler, wie Eisenoxalat, zu Silber reducirt. Die gleiche leichte Reducirbarkeit erlangt das Chlorsilber auch ohne Belichtung, wenn man es einige Stunden lang im Dunkelen am Rückflusskühler kocht. — Durch längere Belichtung wird das Chlorsilber unter Chlorentwickelung in violettrothes Silberchlorür verwandelt $2AgCl = Cl + Ag_2Cl = \ldots . - 28.7$ cal.; letzteres zerfällt durch das Licht weiter in Chlor und Silber. Man hat also auf belichtetem Silberchlorid schliesslich drei Schichten: zu oberst Silber, darunter Chlorür und zu unterst Chlorsilber; die Dicke der Schichten hängt von der Belichtungsdauer und der ursprünglichen Dicke der Chlorsilberschicht ab. Gabriel.

Ueber ein neues Gas, Phosphorpentafluochlorid, von C. Poulenc (*Compt. rend.* 118, 75—78). Die Verbindung PF_3Cl_2 bildet sich nach der Gleichung: PF_3 (2 Vol.) + Cl_3 (2 Vol.) = PF_3Cl_2 (2 Vol.). Das Gas ist farblos, besitzt starken, angreifenden Geruch, wird von heissem Wasser und alkalischen Flüssigkeiten absorbirt, zeigte die Dichte 5.40 (statt 5.46), wird bei etwa -8^0 flüssig, zerfällt bei 250^0 oder durch den elektrischen Funken in Phosphorpentafluorid und -pentachlorid, durch Schwefel bei 115^0 in Chlorschwefel und Phosphorsulfofluorid PSF_3 (Gas), mit Phosphor bei 120^0 in Phosphortrifluorid und -trichlorid, mit Magnesium, Aluminium, Eisen, Nickel, Blei, Quecksilber und Zinn bei 180^0 in Phosphortrifluorid und Metallchlorid, und mit Wasser in $2HCl + POF_3$ (bezw. $H_3PO_4 + 3HF$). Mit Ammoniak vereinigt es sich zu $PF_3(NH_2)_2$, einer weissen, leichten, wasserlöslichen Verbindung. Gabriel.

Die Verbindung des Borbromids mit Phosphorwasserstoff ist nach A. Besson (*Compt. rend.* 118, 78—80) farblos, amorph, sehr leicht, raucht und entzündet sich an der Luft, hat die Formel

$BBr_3 . PH_3$, wird durch Wasser unter Abgabe von PH_3 zerlegt, lässt sich bei 150° im Wasserstoff- oder Kohlensäurestrom verflüchtigen und in kleinen Krystallen gewinnen, und zerfällt bei 300° in Bromwasserstoff und braunschwarzen Borphosphor BP, welcher mit Alkalien oder Natronkalk erhitzt Phosphorwasserstoff liefert, beim Erhitzen im Wasserstoffstrome etwas Phosphor verliert und im Stickstoffstrome bei Rothgluth eine stickstoffhaltige Masse giebt. Gabriel.

Ueber ein Selensilicium, von Paul Sabatier (*Compt. rend.* 118, 132—133). Verfasser hat durch Ueberleiten von Selenwasserstoff über krystallisirtes Silicium bei Rothgluth Selensilicium $SiSe_2$ als eine geschmolzene, irisirende, metallähnliche Masse erhalten, welche durch Wasser in Kieselsäure und Selenwasserstoff zerlegt wird. Gabriel.

Ueber die Flüchtigkeit des Nickels unter dem Einflusse der Salzsäure, von P. Schützenberger (*Compt. rend.* 118, 177—179). Wenn man wasserfreies, in einer Stickstoffatmosphäre sublimirtes Nickelchlorid bei Dunkelrothgluth im Wasserstoffstrome reducirt, so entweicht mit dem Chlorwasserstoff eine flüchtige Nickelverbindung; dieselbe lässt sich leicht dadurch nachweisen, dass man das von den entweichenden Gasen durchstrichene Rohr einige Centimeter lang auf Dunkelrothgluth erhitzt, worauf vor und hinter dieser Stelle ein ringförmiger Beschlag von Chlornickel erscheint. Die flüchtige Metallverbindung ist vielleicht NiH_2, oder NiHCl oder $NiCl_2 . (HCl)x$. Gabriel.

Ueber die Dichten von Sauerstoff, Wasserstoff und Stickstoff, von A. Leduc (*Compt. rend.* 118, 186—189). Unter Benutzung des Regnault'schen, vom Verfasser verbesserten Verfahrens hat Verfasser folgende Werthe für die 3 Gase gefunden: 0.0695, 1.1050 und 0.9720. Gabriel.

Bemerkungen über die Verflüchtigung von Eisen- und Nickelmetall im Kohlenoxydstrome, von Jules Garnier (*Compt. rend.* 118, 189—191). Verfasser theilt aus seiner hüttenmännischen Praxis einige ältere Beobachtungen mit, welche durch die kürzlich nachgewiesene Flüchtigkeit der beiden Metalle im Kohlenoxydstrom ihre Erklärung finden. Gabriel.

Wirkung des Wassers auf basische Kupfersalze, von G. Rousseau und G. Tite (*Compt. rend.* 118, 191—193). Durch Erhitzen mit Wasser wird basisches Kupfernitrat in 20 Stunden bei 160°, basisches Kupfersulfat (Brochantit) unter Zusatz von Magnesiumcarbonat in 150 Stunden bei 240—250° und Kupferoxychlorid (Atacamit) in 24 Stunden gegen 240° in Kupferoxyd verwandelt, während basisches Kupferphosphat (Libethenit) von Wasser selbst bei 275° nicht angegriffen wird. Gabriel.

Ueber eine wichtige Bildungsweise schwefelhaltiger Mineralien, von E. Chuard (*Compt. rend.* 118, 194—196). Metallgegenstände aus der Bronzezeit zeigen, je nach der Art der Fundstätte, ein verschiedenes Aussehen: 1. die in der Erde vergraben gewesenen sind oberflächlich mit grünem Kupfercarbonat und weissem Zinnoxyd überzogen, unter dem sich eine Kupferoxydulschicht befindet; 2. wenn sie unter Wasser auf dem Schlammboden gelegen hatten, erscheinen sie an der unteren Seite fast rein metallglänzend, an der oberen Seite sind sie mit einer Kalkschicht überzogen, unter welcher sich Kupfercarbonat mit Zinnoxyd und dann eine dunkelrothe Schicht von krystallisirtem Kupferoxydul befindet. 3. Hatten die Bronzen im Schlammboden gelegen, der gewöhnlich lehm- und thonhaltig ist und viel organische Materie enthält, so zeigen sie einen hellbraunen, metallglänzenden Ueberzug, der viel Schwefel neben Eisen, Kupfer und etwas Zinn enthält und seiner Zusammensetzung nach ein zinnhaltiger Chalkopyrit ist. Man hat es also im vorliegenden Falle mit der Bildung eines schwefelhaltigen Minerals zu thun, welche sich ohne Vermittlung eines eisen- oder schwefelhaltigen Mineralwassers (Daubrée) vollzieht, und für welche die Bedingungen jeder Zeit gegeben sind.

Gabriel.

Untersuchungen über das Thallium, von C. Lepierre und M. Lachaud (*Compt. rend.* 113, 196—198). Citronengelbes amorphes Thalliumsulfat Tl_2SO_4 wird 1. durch siedendes 2fach normales Kali (ca. 3.5 g pro Liter) gelöst und beim Erkalten in orthorhombischen, mit Kaliumsulfat und Kaliumchlorat isomorphen Krystallen wieder abgeschieden; 2. durch concentrirte (31 procentige) Kalilauge in stärkerem Masse (18 g pro Liter) gelöst; 3. durch schmelzendes Kali in Thalliumsesquioxyd Tl_2O_3 (hexagonale Blättchen) verwandelt; und 4. beim Schmelzen mit Salpeter und Kaliumchromat in ein krystallisirtes Doppelsalz $Tl_2CrO_4 . K_2CrO_4$ übergeführt. Thalliumchlorür wird durch Behandlung mit concentrirter Chromsäurelösung in $CrO_2(OTl)Cl$ verwandelt, welches kleine Prismen mit rechtwinkliger Basis darstellt und durch Wasser in Thalliumchlorür und Chromsäure zerlegt wird.

Gabriel.

Ueber Refraction und Dispersion des krystallisirten Natriumchlorates, von Franz Dussaud (*Compt. rend.* 113. 291, 291—292).

Gabriel.

Untersuchung über die langsame Verbrennung von Gasgemischen, von Albert Krause und Victor Meyer, [I. Abhandlung] (*Lieb. Ann.* 264, 85—116). I. Abschnitt: Die orientirenden Versuche, bei welchen die Gasgemische (elektrolytisches Knallgas, Kohlenoxydknallgas) im mit Feuchtigkeit gesättigten Zustande zur Verwendung kamen, führten zu folgenden Ergebnissen. 1. Spurenweise Beimengungen beeinflussen den zeitlichen Verlauf der Vereinigung

von Knallgasmischungen so wesentlich, dass ein Zusammenhang zwischen Menge des verbundenen Gasgemisches und Zeitdauer nicht zu erkennen ist. 2. Knallgas verbindet sich allmählich schon bei 305° (Diphenylamindampf) zu Wasser bei Anwesenheit von Quecksilber, während bei Abwesenheit dieses Metalls eine Vereinigung selbst nicht durch tagelanges Erhitzen auf 305°, wohl aber sehr langsam bei 448° (Schwefeldampf), rascher bei 518° (Schwefelphosphordampf) erfolgt. 3. Kohlenoxydknallgas geht in sehr erheblichem Maasse schon durch längeres Erhitzen auf 448° in Kohlensäure über. 4. Die Explosionstemperatur des Knallgases und Kohlenoxydknallgases in zugeschmolzenen Gefässen liegt zwischen 518 und 606° (Zinnchlorürdampf). —

II. Untersuchungen über die Darstellung und das Verhalten reinsten Knallgases: das Zuschmelzen in gläsernen, mit völlig luftfreiem Knallgase gefüllten Gefässen. Im Hinblick auf die im I. Abschnitte (Punkt 1) mitgetheilte Beobachtung, haben Verfasser möglichst reines elektrolytisches Knallgas für ihre weiteren Versuche in Anwendung gebracht. Der zur Bereitung des Gases dienende Apparat bestand ganz und gar aus Glas ohne jedes Verbindungsstück, die Entwicklung des Gases wurde 11—14 Tage ununterbrochen unterhalten, und zwar wurde nicht kaltes, sondern heisses Wasser zerlegt, um eine Beimengung von Ozon oder Wasserstoffsuperoxyd zu vermeiden. Die Trocknung des Gases geschah mit Schwefelsäure. Die einzelnen mit Gas zu füllenden Kugeln waren mit einander verbunden durch Capillaren von nur $^1/_4$—$^1/_3$ mm Weite; beim Zusammenschmelzen derselben pflanzt sich die Entzündung nicht in die Kugeln fort. — Die Versuche zeigten, dass auch hier bei verschiedenen mit ganz gleichartig hergestellten und gereinigten Knallgase gefüllten Kugeln bei gleichartiger und gleichlanger Erhitzung (auf 518° resp. 448°) gänzlich verschiedene Resultate erhalten werden: die Resultate änderten sich auch nicht, als man die Kugeln während der Durchspülung mit Knallgas bis zum beginnenden Glühen (ca. 520°) (behufs Reinigung der Glasoberfläche von Gasspuren) erhitzt hatte, und als man zur Erzielung möglichst gleichartiger Versuchsbedingungen die Versuchsgefässe gleichzeitig in demselben Bade erhitzte. — Man muss demnach schliessen, dass irgend eine, in den verschiedenen Versuchen verschieden stark wirkende Ursache die Gleichförmigkeit der Resultate aufhebt: und zwar ist wahrscheinlich die Oberflächenbeschaffenheit, bei zwei mit grösster Sorgfalt völlig gleichartig hergestellter Glaskugeln genügend verschieden, um die völlige Regellosigkeit der Versuchsergebnisse zu erklären.

Bezüglich der von den Verfassern construirten, durch Zeichnung erläuterten Apparate und der zahlreichen interessanten Einzelheiten wird auf das Original verwiesen. *Gabriel.*

Einige Siedepunktsbestimmungen hochmolecularer Körper, von R. Schweitzer (*Lieb. Ann.* 264, 193—196). Mittelst des von V. Meyer und H. Goldschmidt beschriebenen Lufthermometers (*diese Berichte* XV, 141, 303) hat Verfasser den Siedepunkt des Anthrachinons zu 382° gefunden. Andere hochmoleculare organische Körper wurden jedoch, da sie sich bei längerem Sieden erheblich zersetzten, mit einem stickstoffgefüllten Quecksilberthermometer geprüft, wobei sich folgende Siedepunkte ergaben:

Anthracen	351°	(Crafts 340.8°)
Reten	394°	(Berthelot 390°)
Phenylnaphtylcarbazol . .	454°	(Gräbe 440—450°)
β-Dinaphtylamin	483°	(Ris 471°)
Tribenzylamin . . .	380—390°	
β-Naphtylketon	464°	
α-Naphtylphenylketon . .	385°	
Chrysen	448°	
Picen . . . . . über	500°	(Gräbe und Walter 518—520°)
Dianthryl und Tetraoxyanthrachinon über	500°.	—

Für Alizarin und Phenanthrenchinon konnte, da sie sich beim Sieden stark zersetzten, der Siedepunkt nicht bestimmt werden.

Gabriel.

Beiträge zur Chemie des Erbiums und Didyms, von Gerhard Krüss [I. Abhandlung] (*Lieb. Ann.* 265, 1—27). — Nebst 3 Spectraltafeln. — Verfasser hat (z. Th. gemeinsam mit K. Bröckelmann) bequemere Darstellungsmethoden und sichere Mittel zur Charakterisirung des bisherigen Erbiums und Didyms aufzufinden und den einen oder anderen Bestandtheil dieser Erden, wie er grade im Rohmaterial am meisten angereichert erschien, nach den als beste bekannten Methoden zu isoliren versucht; er hat aber bis jetzt keine vollkommen einheitlichen Körper, deren Moleculargewichte bei weiterer Behandlung absolut constant geblieben wären, erhalten können. — Es wurde versucht: 1. die fractionirte Fällung der beiden Erdnitrate mit saurer Kaliumsulfatlösung; 2. die Fractionirung der gemischten Erden mit Ammoniak; 3. Fractionirung von Erbiummaterial durch Anilin in alkoholischer Lösung (durch welches die schwächsten Basen unter den seltenen Erden entfernt werden); 4. das Verhalten der neutralen Nitratlösung der gemischten Gadoliniterden gegen überschüssiges Ammoniumcarbonat (wodurch ein fast erbiumfreies Didym bleibend gefällt wurde); 5. das Verhalten der Erden gegen Kaliumoxalat (wodurch ein schwach erbinhaltiges Gemisch von Didym und Holmium ausfiel); 6. das Verhalten von neutralen Nitratlösungen seltener Erden gegen Alkohol (welcher aus dem gewöhnlichen Didym-

nitrat vor Allem noch eine farblose Erde niederschlägt). — Der Gang der Reinigung wurde spectroskopisch verfolgt (siehe die dem Original beigegebenen Spectraltafeln).

Gabriel.

Ueber Schwefelphosphorverbindungen, von J. Mai (*Lieb. Ann.* 265, 192—208). Zur bequemeren Darstellung des Triphosphorhexasulfides P_3S_6 (Seiler, Ramme) wurde ein Gemisch von 2 Th. Schwefel mit 1 Th. rothem Phosphor erhitzt und im Kohlensäurestrom destillirt. — Das gelbe, krystallinische Product wurde in 3 Fractionen aufgefangen und von jeder der Siedepunkt bestimmt; es ergab sich, dass bei der I. Fraction die zuerst auftretenden, schwach gelben Dämpfe die Temperatur 410,3° besitzen und die Verbindung P_4S_3 enthalten (A); die später auftretenden rothbraunen Dämpfe haben die Temperatur 508,5°. Bei den Fractionen II und III wurde dasselbe Resultat erhalten; das Product zeigt also annähernd den Siedepunkt des Pentasulfids P_2S_5 (518°). Der Analyse zu Folge liegt ein Gemisch von P_3S_6 und P_2S_5 vor, doch ergab die Dampfdichte-Bestimmung einen höheren Werth (ca. 333; berechnet für P_3S_6 : 222, für P_2S_5 : 285).

Um nun zu entscheiden, ob schon beim Zusammenschmelzen der Elemente ein Gemenge von P_2S_5 und P_3S_6 entsteht, oder ob erst bei der darauf folgenden Destillation eine theilweise Zersetzung eintritt, wurde eine Destillation im Vacuum vorgenommen. Ein Vorversuch hatte ergeben, dass P_2S_5 (nach einem unbedeutenden Vorlauf) völlig bei 332—340° [10—11 mm] als schwach grüngelber Dampf übergeht. Auch P_3S_6 ging ohne bedeutenden Vorlauf fast völlig und zwar bei 335—340° als schwach grüngelber Dampf über; das Destillat zeigte die richtige Zusammensetzung P_3S_6, war also frei von Pentasulfid. Ob nun wirklich bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck Zersetzung eingetreten war, soll später entschieden werden.

Die Destillation von P_4S_3 im Vacuum (11 mm) vollzieht sich wesentlich zwischen 230—240°; das Destillat löst sich nahezu völlig in kaltem Schwefelkohlenstoff; aus ihm scheiden sich Krystalle von P_4S_3 aus, welche bei 135° erweichen und von 143—160° schmelzen. Die Differenz der Siedepunkte bei gewöhnlichem und vermindertem Druck (11 mm) beträgt für P_2S_5 178°; gilt dieselbe Differenz für P_2S_3, so sollte letzteres unter gewöhnlichem Druck bei 178 + (230 bis 240°) = 408—418° sieden, was mit der Beobachtung (s. oben bei A) gut übereinstimmt.

Untersuchung von P_2S_3. Ein Gemisch von dieser Zusammensetzung geht im Vacuum (11 mm) fast völlig zwischen 285—335° über; das Destillat besteht aus einem Gemisch verschiedener Verbindungen, aus welchem sich mit Schwefelkohlenstoff ein neues Sulfid P_4S_7 (fast farblose Prismen) ausziehen lässt.

Gabriel.

Ueber die periodische Anordnung der Elemente, von James Walker (*Chem. News* 68, 251—253). Verfasser erörtert die Vorzüge, welche die von Mendelejeff gewählte Ordnung der Elemente in Verticalreihen voraus hat vor L. Meyer's Anordnung auf einer Spirale. Doch schlägt er vor, Mendelejeff's zweite Reihe, die der »typischen« Elemente, Lithium bis Fluor, als erste Reihe unter die ungeraden Reihen zu versetzen. Dann käme Sauerstoff nicht mehr in eine Horizontalreihe neben Chrom und Molybdän, sondern neben Schwefel, Selen und Tellur, Fluor nicht mehr neben Mangan, sondern an die Spitze der Halogene zu stehen. Schertel.

Erwiderung auf einige Einwürfe gegen die Untersuchung über die Lösungen der Schwefelsäure, von Spencer A. Pickering (*Chem. News* 64, 1).

Ueber den Ammoniaksodaprocess, von H. Schreib (*Chem. News* 64, 4—5).

Ueber Lösungen von arseniger Säure, von E. Godwin Clayton (*Chem. News* 64, 27). Arsenige Säure in feinen Krystallen wurde mit Wasser von 15° C. unter häufigem Schütteln verschiedene Zeiten in Berührung gelassen. 100 g Wasser hatten aufgenommen: nach 4 Stunden 0,118 g, nach 6 Stunden 0,269 g, nach 4 Tagen 0,99 g. Wurde arsenige Säure mit Wasser 1 Stunde lang gekocht, langsam abkühlen und längere Zeit stehen gelassen, so hatten 100 g Wasser 2,23 g aufgenommen. Als arsenige Säure 4 Stunden mit Wasser gekocht worden war, hielten 100 ccm der noch 93° heissen Lösung 9,52 g As_2O_3; nachdem sie $1^1/_2$ Stunde gestanden hatte, wurden noch 8,24 g, nach 45 Stunden 3,28 g Säure in 100 ccm gefunden. Schertel.

Ueber die Moleculargewichte flüssiger Körper, erschlossen aus den Siedepunkten, von H. M. Vernon (*Chem. News* 64, 54—58). Die Abhandlung, welche viele der beobachteten Regelmässigkeiten der Siedetemperaturen und die Abweichungen von den theoretisch zu erwartenden Siedepunkten chemischer Verbindungen bespricht und auf ihre Bedeutung für die Bestimmung der relativen Moleculargrösse hinweist, eignet sich nicht für einen Auszug. Schertel.

Ueber Nickelkohlenoxyd und seine Anwendung in Gewerbe und Industrie, von Ludwig Mond (*Chem. News* 64, 108—110). Die physikalischen Eigenschaften des Nickeltetracarbonyls sind in *diesen Berichten* XXIV, Ref. 618, die Darstellung einer entsprechenden Eisenverbindung *diese Berichte* XXIV, 2248 beschrieben. Werden Nickelerze oder Nickelspeise geröstet, dann in einer geeigneten Atmosphäre

— bei einem Verfahren in grossem Maassstabe durch Wassergas — bei 450° reducirt, so lässt sich das Nickel durch Behandlung mit Kohlenoxyd aus dem Erze als Nickeltetracarbonyl verflüchtigen und durch Erhitzen der gasförmigen Verbindung auf 200°, als cohärentes Metall gewinnen. Das Kohlenoxyd wird wieder in den Process zurückgeführt. Auch zur Vernicklung lässt sich die Verbindung verwenden, indem man z. B. erhitzte Gegenstände in die Lösung des Tetracarbonyls in Petroleum taucht. Schertel.

Ueber die kräftig reducirende Wirkung des Siliciums, von H. N. Warren (*Chem. News* 64, 75). Silicium in der dem Graphit entsprechenden Modification erleidet für sich selbst, bei hohen Temperaturen, keine Oxydation; gemischt mit Metalloxyden bewirkt es aber leicht Reduction. Bleioxyd mit Silicium, auf dunkle Rothglut erhitzt, wird plötzlich reducirt; ist Silicium im Ueberschusse vorhanden, so bildet sich ein Siliciumblei. Wird Silberoxyd mit Silicium in einen rothglühenden Tiegel geworfen, so beobachtet man eine glänzende Lichtentwicklung und es entsteht eine halbflüssige Verbindung mit etwa 40 pCt. Silicum. Wird eine Mischung von gleichen Theilen fein vertheilten Siliciums, Aluminiums und Bleioxyd erhitzt, so findet eine furchtbare Explosion statt. Erhitzt man eine kleine Menge der Mischung auf einem Chamottestein mit dem Löthrohre, so schmilzt dieselbe sehr rasch, um darauf mit betäubendem Knall, unter Bildung einer grossen Rauchwolke, zu verschwinden. Schertel.

Ein neues Verfahren zur Darstellung von Natrium- und Kaliumnitrit, von H. N. Warren (*Chem. News* 64, 290). Ueber platinirten (12proc.) Asbest — dargestellt durch Tränken von gesponnenem Asbest mit einer Lösung von oxalsaurem Platin, Trocknen und Erhitzen — wird in einer Verbrennungsröhre ein Gemenge von Ammoniakgas und Luft geleitet und die Röhre an einem Ende mit einer Bunsenflamme erhitzt. Es bilden sich dichte Wolken von Ammoniumnitrit, welche in Natronlauge eingeleitet werden. Das freiwerdende Ammoniak wird zu neuer Darstellung von Nitrit gesammelt. Schertel.

Bemerkung über die Fällung des Kupfers durch Eisen und über die Einwirkung des metallischen Eisens auf die Lösungen der Sesquioxydsalze des Eisens, von J. Ch. Essner (*Bull. soc. chim.* [3] 6, 147). Aus den kupferhaltigen Laugen, welche man durch abwechselndes Begiessen mit Wasser und Trocknen der kupferhaltigen Pyrite gewinnt, wird bei 70°—80° das Kupfer durch Eisen als feiner Staub, körnig oder faserig ausgefällt. Die Beschaffenheit des Kupferniederschlages wird nach Beobachtung des Verfassers durch die Structur

des Eisens bedingt. Körniges und faseriges Kupfer kann leicht von dem einhüllenden Schlamme von Eisensesquioxydhydrat frei gewaschen werden. Dasselbe verdankt seine Entstehung einem in der Lauge vorhandenen, basischen Eisensalze $Fe_2(HO)_4SO_4$, auf welches metallisches Eisen in folgender Weise einwirkt: $6[Fe_2(HO)_4SO_4] + Fe_2 = 6\,FeSO_4 + 4\,Fe(OH)_6$. Schertel.

Ueber die Peroxyde des Cadmiums, von B. Kouriloff (*Ann. Chim. Phys.* [6] 28, 429—432). Das von Thenard zuerst beobachtete später von Hass (*diese Berichte* XVII, 2249) wieder dargestellte Cadmiumhyperoxyd wurde vom Verfasser nach folgendem Verfahren gewonnen: Verdünnte Lösungen von Wasserstoffhyperoxyd (1,2 g H_2O_2 in 100 ccm) wurden auf dem Wasserbade mit den Hydraten des Cadmiums oder Zinks bis nahe zur Trockne verdampft. Die Farbe des Cadmiumoxydhydrates geht in gelb über, die des Zinkoxydhydrates bleibt unverändert. Die Behandlung mit Wasserstoffhyperoxyd wurde mehrmals wiederholt und nach jedesmaligem Eindampfen eine Probe weggenommen, die sorgfältig gewaschen und im Exsiccator getrocknet wurde. Die Analyse von vier Präparaten ergab nach Abzug des (aus der gefundenen Kohlensäure berechneten) Gehaltes an Cadmiumcarbonat die Zusammensetzung des Cadmiumperoxydes entsprechend der Formel $CdO_2 . Cd(OH)_2$. Die gleiche Zusammensetzung zeigt das Peroxyd des Zinks. Beide Peroxyde besitzen mikrokrystalline Structur. Die Cadmiumverbindung ist gelb, die Zinkverbindung weiss. Erstere ist unlöslich in Ammoniak; mit Säure behandelt liefern beide Wasserstoffhyperoxyd. Etwas über 180° werden beide vollständig zersetzt. Schertel.

Organische Chemie.

Nitro-β-Chlornaphtalin, von H. E. Armstrong und W. P. Wynne (*Proc. Chem. Soc.* 1889, 71). β-Chlornaphtalin (ebenso β-Bromnaphtalin) lässt sich leicht nitriren, wenn man es im gleichen Gewicht Eisessig auflöst, $2^1/_2$ Mol. Salpetersäure (specif. Gew. 1.42) hinzufügt und das Ganze 2—3 Tage stehen lässt. Das entstehende Nitrochlornaphtalin (aus Spiritus schwefelgelbe Nadeln vom Schmp. 116°) giebt bei der Destillation mit PCl_5 das bei 63.5° schmelzende Dichlornaphtalin und ist also 1, 2'-α-Nitro-β-chlornaphtalin. Foerster.

Die Einwirkung der Halogene auf β-Naphtol, von H. E. Armstrong und H. C. Rossiter (*Proc. Chem. Soc.* 1889, 71). Behandelt man β-Naphtol mit 1 Mol. Brom, so entsteht ein dem 1, 2-Chlor-β-naphtol entsprechendes Monobrom-β-naphtol, während ein Ueberschuss von Brom zu einem Tetrabromderivate führt, welches 1 Bromatom heteranucleal enthält, wie schon Smith gefunden hat. Wird β-Naphtol mit 2 Mol. Brom behandelt, so entsteht ein Dibrom-β-naphtol, welches aus Essigsäure mit 1 Mol. Krystallessigsäure in Prismen vom Schmp. 84° krystallisirt, während die reine Substanz sich aus Ligroïn in Nadeln vom Schmp. 106° ausscheidet. Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat entsteht Bromphtalsäure; es ist also das zweite Bromatom in den zweiten Benzolkern eingetreten. Bei der directen Chlorirung von β-Napthol entsteht nur wenig Chlor-β-naphtol (*diese Berichte* XXI, 1027, 3378). Die Chlorirung gelingt jedoch leicht, wenn man auf β-Naphtol, welches in seinem dreifachen Gewicht an Schwefelkohlenstoff gelöst ist, unter gelindem Erwärmen Sulfurylchlorid einwirken lässt. Man kann so Mono- und Dichlor-β-naphtol erhalten, und zwar ersteres in theoretischer Ausbeute; α-Naphtol giebt jedoch, mit überschüssigem SO_2Cl_2 behandelt, grosse Mengen harziger Producte. Durch 1 Mol. Brom entsteht aus Chlor-β-naphtol das dem oben beschriebenen Dibrom-β-naphtol entsprechende Chlorbrom-β-naphtol, welches mit 1 Mol. Krystallessigsäure in langen prismatischen Nadeln vom Schmp. 92° krystallisirt die sublimirte Substanz schmilzt bei 101°. Beim Bromiren von Schaeffer's β-Naphtolsulfosäure sowie beim Sulfoniren von Smith' Brom-β-naphtol wird dieselbe Sulfosäure erhalten; dasselbe ist bei den entsprechenden Chlorderivaten der Fall. Wird aber Dibrom-β-naphtol oder Chlorbrom-β-naphtol sulfonirt, so entstehen andere Säuren, als wenn man von Schaeffer's Säure die entsprechenden Halogenderivate bildet. Während nämlich die nach der letzteren Methode entstehenden Säuren leicht lösliche Salze bilden, geben die aus Dibrom- oder Chlorbrom-β-naphtol entstehenden Säuren schwer lösliche Salze und lassen sich auch nicht, wie die aus Monochlor- beziehentlich Monobrom-β-naphtol sich bildenden Sulfosäuren, in die Schaeffer'sche Säure verwandeln. Beim Sulfoniren von Chlorbrom-β-naphtol entstehen zwei isomere Säuren. Foerster.

Ueber die Säuren, welche gebildet werden, wenn die Amidogruppe der Brönner'schen β-Naphtylaminsulfosäure durch Halogene ersetzt wird, von W. Houlding (*Proc. Chem. Soc.* 1889, 74). Beim Sulfoniren von β-Halogennaphtalinen bei gewöhnlicher Temperatur entstehen jedesmal 2 Sulfosäuren, und zwar in grösserer Menge eine 1', 2-Säure, in geringerer eine 2, 3'-Säure. Die letztere

entspricht also der Brönner'schen β-Naphtylaminsulfosäure. Armstrong und Wynne machten schon auf den abnorm niedrigen Schmelzpunkt (92.5°) des Chlorids derjenigen Sulfosäure aufmerksam, welche in geringerer Menge beim Sulfoniren von β-Jodnaphtalin entsteht. Verfasser hat nun die aus der Brönner'schen β-Naphtylaminsulfosäure durch Ersatz der Amidogruppe durch Halogene entstehenden Sulfosäuren mit den bei obiger Reaction in geringerer Menge entstehenden Sulfosäuren verglichen. Während die chlorirten und die bromirten Säuren sich als identisch erwiesen, wurden beträchtliche Unterschiede zwischen der von der Brönner'schen Säure sich ableitenden β-Jodnaphtalinsulfosäure und der in geringerer Menge beim Sulfoniren von β-Jodnaphtalin entstehenden Sulfosäure festgestellt. Das Chlorid und das Amid der ersteren Säure schmelzen bei 140° bez. 220°, die der letzteren Säure bei 92,5° bez. 211°; die Baryum- und die Natriumsalze beider Säuren sind auch verschieden: die der Säure aus Brönner's Säure krystallisiren sowohl in wasserfreien Platten als auch mit 1 H_2O in Nadeln. — Die 2, 3'-Chlornaphtalinsulfosäure giebt ein Chlorid vom Schmp. 109°, ein Bromid vom Schmp. 124° und ein Amid vom Schmp. 183°. Das Chlorid der entsprechenden β-Bromnaphtalinsulfosäure schmilzt bei 124°, ihr Bromid bei 118°, ihr Amid bei 204°. Die Salze dieser Säuren krystallisiren wasserfrei. Foerster.

Ueber β-Bromnaphtalinsulfosäure, von R. W. Lindall (*Proc. Chem. Soc.* 1889, 118). Zum Zweck des genauen Vergleiches der bei der Sulfonirung von β-Bromnaphtalin entstehenden Sulfosäuren (vergl. das vorhergehende Referat) wurden aus den β-Naphtylaminsulfosäuren, soweit dieselben noch nicht nach dieser Richtung hin untersucht sind, die entsprechenden β-Bromnaphtalinsulfosäuren nach der Sandmeyerschen Reaction dargestellt. 2, 1'-β-Bromnaphtalin-α-sulfosäure; das Chlorid schmilzt bei 147°, das Bromid bei 151°, das Amid bei etwa 209°; die Säure ist identisch mit der als Hauptproduct der Sulfonirung von β-Bromnaphtalin entstehenden Sulfosäure. — 2, 4'-β-Bromnaphtalin-α-sulfosäure; ihr Chlorid krystallisirt aus Petroleumäther in Aggregaten kleiner Prismen vom Schmp. 77°, das Amid schmilzt bei etwa 217°. — 2, 2'-β-Bromnaphtalin-β-sulfosäure; das Chlorid krystallisirt aus Benzol in dicken, schrägen Prismen vom Schmp. 100°, das Amid schmilzt bei etwa 218°. Alle 4 β-Bromnaphtalinsulfosäurechloride geben bei der Destillation mit PCl_5 die entsprechenden Dichlornaphtaline. Foerster.

Isomere Umlagerungen in der Naphtalinreihe. Die β-Jodnaphtalinsulfosäuren, von H. E. Armstrong und W. P. Wynne (*Proc. Chem. Soc.* 1889, 119). Die Versuche setzen diejenigen von Houlding (vergl. vorletztes Referat) fort, indem die den verschiedenen

β-Naphtylaminsulfosäuren entsprechenden β-Jodsulfosäuren dargestellt und mit den bei der Sulfonirung von β-Jodnaphtalin entstehenden Sulfosäuren verglichen werden. 2, 2'-β-Jodnaphtalin-β-sulfosäure; das Chlorid krystallisirt aus Benzol in Prismen vom Schmp. 100°, das Amid schmilzt bei 210°. — 2, 1'-β-Jodnaphtalin-α-sulfosäure ist identisch mit der beim kalten Sulfoniren von β-Jodnaphtalin in grösserer Menge entstehenden Säure. Das Chlorid schmilzt (entgegen früheren Angaben) bei 164—165°, das Amid bei etwa 240°. — 2, 4'-β-Jodnaphtalin-α-sulfosäure ist identisch mit der bei der genannten Reaction in geringerer Menge auftretenden Sulfosäure; ihr Chlorid schmilzt bei 92.5°, ihr Amid bei etwa 213°. Während also beim Sulfoniren von β-Chlor- oder β-Bromnaphtalin neben einer grösseren Menge der 2, 1'-Säure eine kleinere der 2, 3'-Säure entsteht, bilden sich beim Sulfoniren von β-Jodnaphtalin zwei α-Sulfosäuren. Dieselben gehen aber beide durch isomere Umlagerung in die 2, 3'-Säure über, sobald sie etwa 5 Stunden auf 150° erhitzt werden. Es erscheint möglich, dass auch beim kalten Sulfoniren von β-Chlor- und β-Bromnaphtalin ursprünglich eine zweite α-Säure entsteht, welche sich aber alsbald von selbst in die 2, 3'-Säure umlagert, während im Falle der Jodverbindung diese zweite α-Säure beständig ist.

Foerster.

Studien über die Constitution der Triderivate des Naphtalins. I. Die Constitution der β-Naphtol- und β-Naphtylamindisulfosäuren R und G; Naphtalinmetadisulfosäure, von H. E. Armstrong und W. P. Wynne (*Proc. Chem. Soc.* 1890, 11). Duisberg und Pfitzinger (*diese Berichte* XXII, 396) haben es wahrscheinlich gemacht, dass die β-Naphtylamindisulfosäure R von der α-Naphtalindisulfosäure von Ebert und Merz sich ableite, indem sie dieselbe durch Kalischmelze in ein Dioxynaphtalin vom Schmp. 183—184° überführten. Durch Vergleich der aus der Säure R entstehenden Disulfosäure mit Ebert und Merz' α-Naphtalindisulfosäure, welcher die 2, 2'-Stellung zukommt, wird für die β-Naphtylamindisulfosäure R obige Ansicht bestätigt und für sie somit die Constitution $NH_2(SO_3H)_2$ = 2, 3, 3' sicher nachgewiesen. Dieser Säure entspricht eine Chlordisulfosäure, deren Chlorid strahlenförmig angeordnete, spiessartige Nadeln vom Schmp. 165° bildet. Das entsprechende Trichlornaphtalin (2, 3, 2') krystallisirt aus Alkohol in kugeligen Aggregaten, welche aus kleinen Säulen oder flachen Nadeln bestehen und bei 90—91° schmelzen. Als β-Naphtylamindisulfosäure G zur Ermittelung ihrer Constitution nach v. Baeyer's Hydrazinmethode in die entsprechende Naphtalindisulfosäure verwandelt wurde, wurde eine neue, die fünfte Naphtalindisulfosäure erhalten. Das Baryumsalz derselben enthält $4H_2O$, ist sehr löslich in Wasser

und ist in keiner deutlich bestimmten Krystallform erhalten worden; bei 270° enthält es noch $1^1/_2$ H_2O, darüber hinaus zersetzt es sich. Das Kaliumsalz, + 2 H_2O, ist sehr löslich und krystallisirt in kleinen Prismen. Das Natriumsalz ist sehr leicht löslich. Das Chlorid krystallisirt aus Benzol in Prismen, aus Essigsäure in Nadeln vom Schmp. 137° und geht in ein Dichlornaphtalin vom Schmp. 61.5° über; die Säure ist also die 1, 3-Metanaphtalindisulfosäure. Ueber die Stellung der Amidogruppe in der Säure G geben folgende Thatsachen Aufschluss: Die entsprechende Oxysäure G entsteht durch Sulfoniren der Bayer'schen 2, 1'-β-Naphtolsulfosäure; andererseits giebt jene Oxysäure bei der Reduction mit Natriumamalgam die Schaeffer'sche 2, 3'-β-Naphtolsulfosäure. Aus diesem Verhalten folgt für die Säure G die Constitution $NH_2(OH).(SO_3H)_2$ = 2, 1', 3'. Die Säure G geht in eine Chlorsulfosäure über, deren Chlorid bei 170° schmilzt. Das durch Destillation mit PCl_5 daraus erhaltene Trichlornaphtalin krystallisirt in sehr dünnen Nadeln vom Schmp. 113°; dasselbe ist identisch mit demjenigen, welches von Alén (*diese Berichte* XVII, Ref. 437) aus der Ebert und Merz'schen β-Disulfosäure (2, 3'-Säure) dargestellt ist, indem er dieselbe zunächst in eine α-Nitrosäure umwandelte. Foerster.

Studien über die Constitution von Triderivaten des Naphtalins. II. α-Amido-1, 3'-naphtalindisulfosäure, von H. E. Armstrong und W. P. Wynne (*Proc. Chem. Soc.* 1890, 15). Durch Nitrirung der 1, 3'-Naphtalindisulfosäure (vergl. *diese Berichte* XXIV, Ref. 654) und Reduction der entstandenen Nitrosäure wird die als α-Naphtylamin-ε-disulfosäure in der Technik bekannte Säure dargestellt (vergl. *diese Berichte* XXII, 3327, XXIII, 77). Mittels der Hydrazinmethode lässt sich die ursprüngliche 1, 3'-Naphtalindisulfosäure wieder herstellen. Aus der α-Naphtylamin-ε-disulfosäure entsteht eine Chlordisulfosäure, deren Chlorid bei 110° schmilzt; das entsprechende Trichlornaphtalin scheint dimorph zu sein, indem es entweder in langen, dünnen Nadeln vom Schmp. 87° oder in breiten, flachen Prismen vom Schmp. 90° aus Alkohol krystallisirt. In der 1, 3'-Disulfosäure sind drei α-Stellungen vorhanden; es leiten sich also drei α-Amidosulfosäuren davon ab; da aber das der 1, 3', 4'-Säure entsprechende Trichlornaphtalin bei 78° schmilzt (*diese Berichte* XXIV, Ref. 655), das der 1, 4, 3'-Säure entsprechende bei 66° und 56° (s. das folgende Referat), so bleibt für die vorliegende Säure nur die Constitution $NH_2, (SO_3H)_2$ = 1, 3, 1' übrig. Dieses Resultat stimmt mit der Beobachtung von Bernthsen überein, dass die der α-Naphtylamin-ε-disulfosäure entsprechende α-Naphtoldisulfosäure eine Naphtalinsulfolactonsulfosäure giebt, was nur für eine 1, 1'-Verbindung der Fall sein kann. Foerster.

Studien über die Constitution von Naphtalintriderivaten. III. Dahl'sche α-Naphtylamindisulfosäure No. III; Constitution des Naphtolgelb S, von H. E. Armstrong und W. P. Wynne (*Proc. Chem. Soc.* 1890, 16). Die aus Naphtionsäure entstehende Dahl'sche Naphtylamindisulfosäure No. III (*diese Berichte* XXII, Ref. 120) giebt, wenn man die NH_2-Gruppe durch OH ersetzt und nitrirt, das als Farbstoff werthvolle Naphtolgelb S. Da dieses eine heteronucleale Dinitro-α-naphtolsulfosäure ist, indem es bei der Oxydation 1, 2, 4-Sulfophtalsäure giebt (vergl. *diese Berichte* XIX, 602, *Chem. Soc. Trans.* 1886, 522), und da ferner die α-Naphtylamindisulfosäure III nach der Hydrazinmethode in 1, 3'-Naphtalindisulfosäure verwandelt wird, so ergiebt sich ohne Weiteres für die Säure die Formel $NH_2, (SO_3H)_2 = 1, 4, 2'$, für das Naphtolgelb S die Formel $OH.(NO_2)_2.SO_3H = 1, 2, 4, 2'$. Das Chlorid der Chlordisulfosäure, welche der obigen Amidodisulfosäure entspricht, krystallisirt in Prismen vom Schmp. 107°. Das entsprechende 1, 4, 2'-Trichlornaphtalin zeigt einen bemerkenswerthen Dimorphismus; aus Alkohol, in welchem es wenig löslich ist, krystallisirt es in dünnen Nadeln vom Schmp. 66°; lässt man die geschmolzene Substanz erstarren und bestimmt alsbald wieder den Schmelzpunkt, so liegt er nunmehr bei 56°, nach längerer Zwischenzeit aber findet man ihn wieder bei 66°. Da dieses Verhalten bisher noch nicht erkannt war, sind mehrfach identische Körper als verschieden angesehen worden; das Trichlornaphtalin, welches von Widmann aus Dichlornaphtalindisulfosäure erhalten wurde, und dasjenige, welches Cleve aus dem Nitro-1, 3-η-Dichlornaphtalin darstellte, sind mit dem oben beschriebenen Trichlornaphtalin identisch. Wird 1, 4-Chlornaphtalinsulfosäure mit der theoretischen Menge einer 20 procentigen rauchenden Schwefelsäure bei 100° sulfonirt, so erhält man die vorgenannte 1, 4, 2'-Chlornaphtalindisulfosäure; es verhalten sich also, wenigstens was das Endproduct der Reaction anbelangt, 1, 4-Amido-, 1, 4-Oxy- und 1, 4-Chlornaphtalinsulfosäure beim weiteren Sulfoniren gleich. Foerster.

Die homonuclealen Trichlornaphtaline, von H. E. Armstrong und W. P. Wynne (*Proc. Chem. Soc.* 1890, 76). Das von Faust und Saame aus α-Chlornaphtalintetrachlorid zuerst dargestellte und von Widmann in seiner Constitution erkannte 1, 2, 3-Trichlornaphtalin entsteht auch durch Destillation von Zincke und Kegel's αβ-Dichlor-β-naphtol (*diese Berichte* XXI, 3385) mit Phosphorpentachlorid. Jene Substanz zeigte den Schmp. 76—77°; gelegentlich erhielt man lange dünne, flache Nadeln vom Schmp. 66°, der bei erneutem Schmelzen bei 74° liegt. Die Entdecker der Verbindung geben für dieselbe den Schmp. 81° an, wie überhaupt die von ihnen an den Chlorderivaten des β-Naphtols beobachteten

Schmelzpunkte etwa 4° höher sind, als sie von den Verfassern gefunden wurden. Das 1, 2, 3-Trichlornaphtalin (Schmp. 76—77°) wird sulfonirt, wenn es bei 100° 1 Stunde mit 10 procentiger rauchender Schwefelsäure digerirt wird. Das Baryumsalz der entstehenden Monosulfosäure krystallisirt + $3^1/_2$ H_2O in kleinen kugeligen Aggregaten, welche in Wasser nur wenig löslich sind; das Kaliumsalz ist in Wasser sehr leicht, in Alkohol wenig löslich und krystallisirt daraus in kleinen Nadeln. Das Chlorid krystallisirt in Nadeln vom Schmp. 182°; das Amid schmilzt bei 296°. Durch andauerndes Erhitzen mit conc. HCl bei 260° wird aus der Sulfosäure das Trichlornaphtalin wiedergewonnen. 1, 2, 4-Trichlornaphtalin wurde von Cleve (*diese Berichte* XXI, 893) aus Dichlor-α-naphtol, von den Verfassern aus Dichlor-α-naphtylamin dargestellt. Schmp. 92°. Sulfonirt man den Körper mit der theoretischen Menge SO_3HCl oder mit seinem doppelten Gewicht an Schwefelsäure in einstündiger Digestion bei 100°, so erhält man eine Säure, deren wässerige Lösung viscos ist. Ihr Baryumsalz krystallisirt mit 3 H_2O in lockeren Massen kleiner Nadeln; das Kaliumsalz krystallisirt aus Alkohol in dünnen Nädelchen. Das Chlorid krystallisirt in Nadeln vom Schmp. 157 bis 158°, das Amid ebenfalls in Nadeln vom Schmp. 235°. Durch Salzsäure geht das Sulfosäurechlorid nur schwierig wieder in das ursprüngliche Trichlornaphtalin über. — Anknüpfend hieran sei eine Zusammenstellung der bisher bekannten Trichlornaphtaline gegeben: Die Constitution folgt theils aus den vorangehenden, theils aus dem folgenden Referate.

1, 2, 3 - Trichlornaphtalin		Schmp.	76—77°
1, 2, 4 -	»	»	92°
1, 2, 2'-	»	»	23—84°
1, 2, 3'-	»	»	91°
1, 2, 4'-	»	»	78.5°
1, 3, 1'-	»	»	87 u. 90°
1, 3, 2'-	»	»	113°
1, 3, 3'-	»	»	80.5°
1, 3, 4'-	»	»	103°
1, 4, 1'-	»	»	131°
1, 4, 2'-	»	»	66 u. 56°
2, 3, 1'-	»	»	109.5°
2, 3, 2'-	»	»	91°

Foerster.

Die zehn isomeren Dichlornaphtaline und die davon sich ableitenden Sulfosäuren und Trichlornaphtaline, von H. E. Armstrong und W. P. Wynne (*Proc. Chem. Soc.* 1890, 77). Statt der theoretisch möglichen zehn Dichlornaphtaline findet man in der Litte-

ratur deren zwölf beschrieben; neun von diesen sind unzweifelhaft als von einander verschiedene chemische Individuen erkannt worden (*Proc. Chem. Soc.* 1888, 104, *diese Berichte* XXIV, Ref. 655). Von den übrigen ist bereits das α-Dichlornaphtalin (Schmp. 38°) als ein Gemenge des 1, 3- und des 1, 4-Dichlornaphtalins erkannt worden. Das ϰ-Dichlornaphtalin vom Schmp. 94°, welches Claus (*diese Berichte* XV, 314) erhielt aus der beim Sulfoniren von α-Naphtol in Essigsäure entstehenden Sulfosäure, kann seiner Entstehung nach das zu den obigen nur noch fehlende 2, 3-Dichlornaphtalin nicht sein und dürfte in Wahrheit wohl ein Trichlornaphtalin sein. Es bleibt somit nur das ι-Dichlornaphtalin vom Schmp. 120° noch übrig, welches Leeds und Everhard durch Erhitzen von Naphtalintetrachlorid mit Silberoxyd und Widmann durch Einwirkung alkoholischer Kalilauge auf das Tetrachlorid darstellten. Dass in der That in diesem die 2, 3-Verbindung vorliegt, lässt sich dadurch beweisen, dass es auch durch theilweise Reduction von 1, 2, 3-Trichlornaphtalin entsteht. Alle 10 Dichlornaphtaline sind nun sulfonirt worden, indem eine 10procentige Lösung von ihnen in Schwefelkohlenstoff mit etwas weniger als einem Molekül Chlorsulfonsäure behandelt wurde; diese Methode hatte den Zweck, die Sulfonirung bei möglichst niederer Temperatur vor sich gehen zu lassen, um etwaige isomere Umlagerungen zu vermeiden. Im Folgenden sind die Eigenschaften der so entstehenden Dichlornaphtalinsulfosäuren kurz beschrieben, die angegebene Constitution der Säuren folgt aus der der ihnen entsprechenden Trichlornaphtaline; die letztere ergiebt sich theils aus früheren Forschungen (vergl. das vorhergehende Referat), theils aus den Beziehungen der Trichlornaphtaline zu den Dichlornaphtalinen.

I. αα-Dichlornaphtaline: 1,4-Dichlornaphtalin (Schmp. 67.5°) giebt neben geringen Mengen einer isomeren Säure eine solche, deren Chlorid bei 132° schmilzt; Amid, Schmp. 244°. Aus dem Chlorid entsteht das 1, 4, 2'-Trichlornaphtalin. — 1, 1'-Dichlornaphtalin (Schmp. 82°) (*diese Berichte* IX, 1732) giebt eine Sulfosäure, deren Chlorid bei 114°, deren Amid bei 228° schmilzt. Das entsprechende 1, 4, 1'-Trichlornaphtalin schmilzt bei 131°. — 1, 4'-Dichlornaphtalin (Schmp. 106.5°) giebt als Hauptproduct der Sulfonirung eine Säure, deren Chlorid bei 139.5°, deren Amid bei 204° schmilzt. Das entsprechende 1, 3, 4'-Trichlornaphtalin (Schmp. 103°) krystallisirt aus Alkohol in kurzen, dünnen Säulen.

II. αβ-Dichlornaphtaline: 1, 2-Dichlornaphtalin (Schmp. 35°) giebt 2 Theile einer α-Säure, neben 1 Theil einer β-Säure, deren Chloride mechanisch getrennt wurden, nachdem sie aus Benzol krystallisirt waren. Das Chlorid der α-Säure krystallisirt in breiten, prismatischen Formen vom Schmp. 104°; ihr Amid schmilzt bei 217°. Ihr entspricht das 1, 2, 4'-Trichlornaphtalin vom Schmp. 78.5°. Das

Chlorid der β-Säure bildet Aggregate kleiner Prismen vom Schmelzpunkt 167°, das Amid schmilzt bei 190°. Ihr entspricht das 1, 2, 3'-Trichlornaphtalin vom Schmp. 91°. — 1, 3-Dichlornaphtalin (Schmp. 61°) giebt zu $^4/_5$ eine α-Säure und zu $^1/_5$ eine β-Säure. Das Chlorid der α-Säure krystallisirt in Prismen (Schmp. 148.5°), welche mit denen des Widmann'schen Dichlornaphtalin-α-sulfonsäurechlorids krystallographisch identisch sind; das Amid schmilzt bei 272°. Das entsprechende Trichlornaphtalin ist dasselbe, welches aus der zu dem 1, 4'-Dichlornaphtalin in Beziehung stehenden Sulfosäure sich bildet (Schmp. 103°); aus diesem Grunde hat dies die oben genannte Constitution 1, 3, 4'. Die β-Säure, welche das einzige Reactionsproduct ist, wenn das Sulfonirungsproduct 18 Stunden lang auf 160° erhitzt wird, hat ein bei 121° schmelzendes Chlorid und ein bei 228° schmelzendes Amid. Ihr entspricht das 1, 3, 2'-Trichlornaphtalin (Schmp. 113°). — 1, 2'-Dichlornaphtalin (Schmp. 63.5°) giebt eine Säure, deren Chlorid bei 118°, und deren Amid bei 226° schmilzt. Ihr entspricht das bei 66° schmelzende 1, 4, 2'-Trichlornaphtalin. — 1, 3'-Dichlornaphtalin (Schmp. 48°) giebt eine Sulfosäure, deren Chlorid bei 151°, deren Amid bei 216° schmilzt, und welche dem 1, 4, 2'-Trichlornaphtalin entspricht.

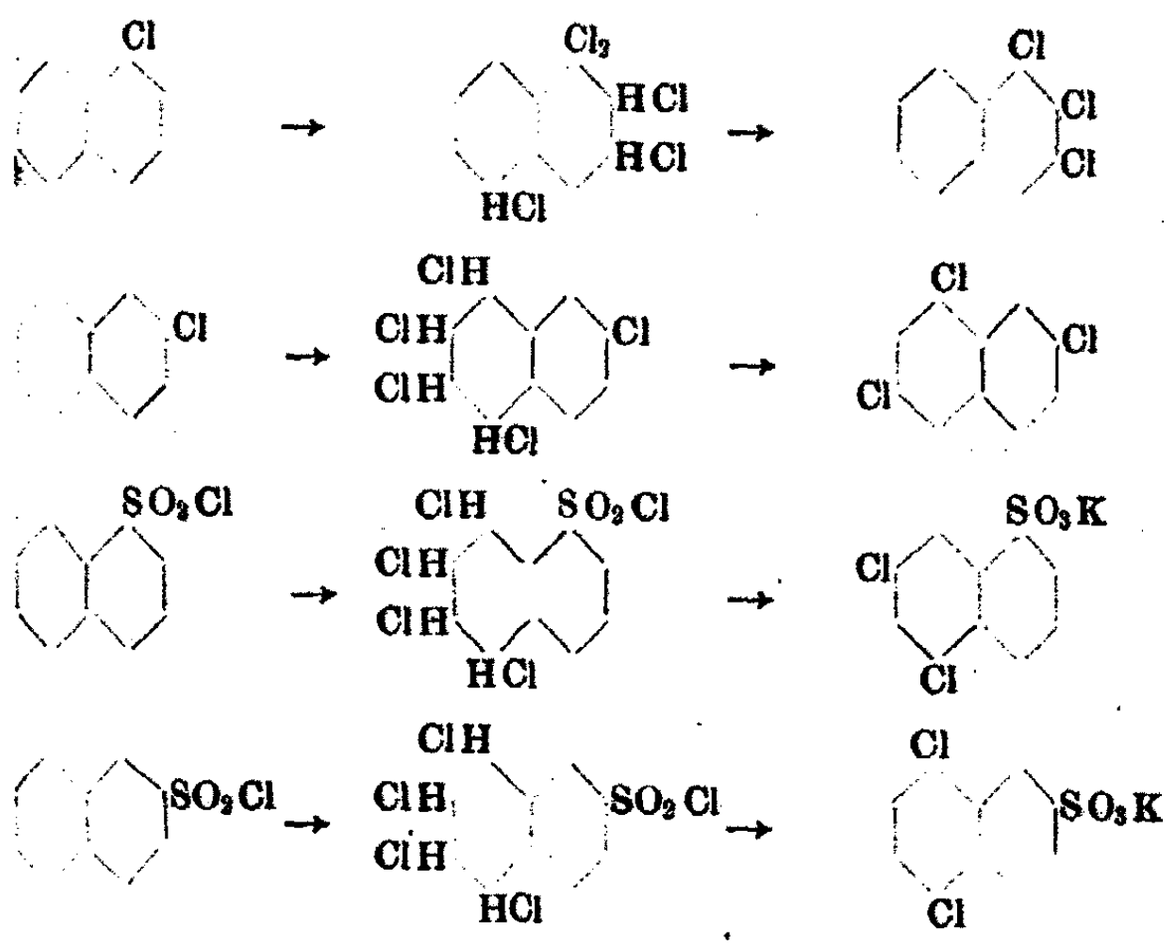
III. $\beta\beta$-Dichlornaphtaline: 2, 3-Dichlornaphtalin wird dargestellt, indem 1, 2, 3-Trichlornaphtalin in alkoholischer Lösung durch einstündige Behandlung mit 2procentigem Natriumamalgam bei 60—70° reducirt und das Reactionsproduct durch fractionirte Destillation im Dampfstrom und fractionirte Krystallisation aus Alkohol gereinigt wird (Schmp. 119.5°). Das Hauptproduct der Sulfonirung ist eine α-Säure, deren Chlorid bei 142°, deren Amid bei 268° schmilzt. Ihr entspricht ein Trichlornaphtalin, welches bei 109.5° schmilzt. Da von den beiden vom 2, 3-Dichlornaphtalin sich ableitenden Heterotrichlornaphtalinen das 2, 3, 2'-Trichlornaphtalin bei 91° schmilzt, hat das vorliegende die Constitution 2, 3, 1'. Neben dieser α-Säure entsteht in geringer Menge eine β-Säure, deren Chlorid bei 178° schmilzt, und welche vermuthlich die Constitution 2, 3, 2' hat. — 2, 2'-Dichlornaphtalin (Schmp. 114°) giebt eine Sulfosäure, deren Chlorid bei 163.5° und deren Amid bei 218° schmilzt. Ihr entspricht das bei 90.5—91° schmelzende 2, 3, 2'-Trichlornaphtalin. — 2, 3'-Dichlornaphtalin (Schmp. 135°) giebt fast nur eine Sulfosäure, deren Chlorid bei 136° und deren Amid bei 269° schmilzt. Ihr entspricht das bei 113° schmelzende 1, 3, 2'-Trichlornaphtalin.

Alle Chloride der beschriebenen Sulfosäuren wurden durch conc. Salzsäure in die entsprechenden Dichlornaphtaline zurückverwandelt; dabei zeigte es sich, dass die β-Säuren höhere Temperatur und längere Digestionsdauer brauchten, um gespalten zu werden, als die α-Säuren; auch bei der Destillation mit PCl_5 geben die β-Säuren ge-

ringere Ausbeuten an Trichlornaphtalin als die α-Säuren. — Es sei schliesslich in Bezug auf die Löslichkeitsverhältnisse sowie die Krystallform der aufgezählten Verbindungen auf das Original verwiesen.

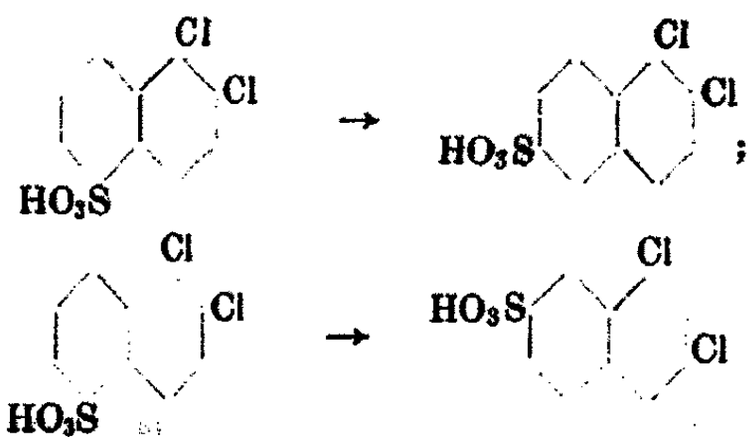
Foerster.

Ueber die Chloride des Naphtalins und ihre Derivate, sowie über die Art, in welcher sie durch Alkalien zersetzt werden, von H. E. Armstrong und W. P. Wynne (*Proc. Chem. Soc.* 1890, 85). Durch Alkali entstehen aus Naphtalintetrachlorid alle drei theoretisch möglichen Dichlornaphtaline, und zwar die 1, 3-Verbindung in grösster, die 2, 3-Verbindung in kleinster Menge. Naphtalindichlorid giebt, entgegen der bisherigen Ansicht nicht nur α-Chlornaphtalin, sondern auch kleine Mengen von β-Chlornaphtalin; sulfonirt man nämlich α-Chlornaphtalin aus Naphtalindichlorid, so erhält man neben 1, 4-Chlornaphtalinsulfosäure eine kleine Menge derselben Sulfosäure, welche aus β-Chlornaphtalin entsteht. Ganz dieselben Verhältnisse liegen beim Bromnaphtalin vor. Durch diese Entdeckung werden manche, bisher als eigenthümliche Umlagerungen aufgefasste Vorgänge verständlich. Aehnlich wie nach Bamberger's Untersuchungen die α- und die β-Naphtalinderivate sich beim Hydriren verschieden verhalten, so wirkt auch Chlor darauf in verschiedener Weise ein. Die Resultate dieser Untersuchungen sind in der folgenden Uebersicht zusammengestellt, indem auch die beim Chlorid von den beiden Sulfonsäurechloriden gewonnenen Erfahrungen hinzugefügt sind.



Die dritte Spalte enthält die durch Einwirkung von Kali auf die in zweiter Spalte stehenden Chlorirungsproducte in vorwiegender Menge entstehenden Substanzen. Hierbei sowohl wie bei der Chlorirung entstehen kleine Mengen anders constituirter Nebenproducte, deren Untersuchung bisher aus Mangel an Material unterbleiben musste. Foerster.

Isomere Umlagerungen in der Naphtalinreihe. VI. Der Einfluss der Stellung bei der Bestimmung der Natur der isomeren Umlagerungen im Falle der Chlorsulfosäuren, von H. E. Armstrong und W. P. Wynne (*Proc. Chem. Soc.* 1890, 86). Die Beobachtung von Arnell (*Bidrag till Kännedam om Naftalins Chlorsulfonsyrer;* Upsala 1889), dass 1, 4-Chlornaphtalinsulfosäure neben wenig 1, 4'-Chlornaphtalinsulfosäure entsteht, wenn bei niederer Temperatur sulfonirt wird, während die letztere das Hauptproduct wird, wenn die Reaction bei 160° verläuft, ist von den Verfassern bestätigt worden; die 1, 4-Säure geht bei 5—6stündigem Erhitzen auf 150° in die 1, 4'-Säure über. Dahingegen giebt 2, 1'-β-Chlornaphtalinsulfosäure beim Erhitzen die 2, 3'-Säure, sodass also stets je nach der Stellung des ersten Substituenten eine bestimmte, möglichst symmetrische Stellung erstrebt wird. Die Verfasser sind der Ansicht, dass beim Sulfuriren der Dichlornaphtaline (vergl. ein vorhergehendes Referat) ursprünglich nur α-Sulfosäuren entstehen; dieselben sind in einigen Fällen nicht stabil, sondern lagern sich sofort von selbst in β-Säuren um; in anderen Fällen sind sie geneigt, in β-Säuren überzugehen, und je nach dem Grade dieser Neigung entstehen neben den α-Säuren verschiedene Mengen β-Säuren (l. c.). Die letzteren bilden die ausschliesslichen Reactionsproducte, wenn die Temperatur auf etwa 150—160° eine Zeit lang gesteigert wird. Sind mehrere Chloratome vorhanden, so bestimmt das in β-Stellung befindliche den zu seiner Stellung symmetrischen Ort für die Sulfogruppe; wie dies folgende Beispiele zeigen:



Weitere Untersuchungen über diesen interessanten Gegenstand sind in Aussicht genommen. Foerster.

Studien über die Constitution von Triderivaten des Naphtalins. IV. Die Constitution der Dahl'schen α-Naphtylamindisulfosäure No. II., 1, 2'-Naphtalindisulfosäure, von H. E. Armstrong und W. P. Wynne (*Proc. Chem. Soc.* 1890, 125). Neben der Säure No. III entsteht nach dem Dahl'schen Patent (*diese Berichte* XXII, Ref. 120) eine zweite Säure No. II beim Sulfoniren von Naphtionsäure. Die aus der Dahl'schen Fabrik bezogene Säure No. II enthielt 20 pCt. einer α-Naphtylamintrisulfosäure, welche bei der Reduction nach der Hydrazinmethode eine Naphtalintrisulfosäure giebt. Das Chlorid derselben krystallisirt aus einem Gemenge von Benzol und Ligroïn in kleinen Prismen vom Schmp. 191°. Die nach der Sandmeyer'schen Reaction aus der Naphtylamintrisulfosäure entstehende Chlornaphtalintrisulfosäure giebt ein Chlorid, welches aus Benzol in kleinen Prismen, und Benzol und Ligroïn in grossen Krystallaggregaten und aus Essigsäure in kleinen Säulen vom Schmp. 215° krystallisirt. α-Naphtylamindisulfosäure No. II giebt bei der Reduction nach der Hydrazinmethode eine neue, die sechste, Naphtalindisulfosäure, welche noch näher zu beschreiben ist. Da dieselbe in das bei 63.5° schmelzende Dichlornaphtalin übergehen kann, so liegt in ihr die 1, 2'-Naphtalindisulfosäure vor. Ihr Chlorid krystallisirt aus Benzol in Prismen, aus Benzol und Ligroïn in Büscheln opaker unregelmässiger Nadeln und aus Essigsäure in glänzenden Platten vom Schmp. 122.5°. Nach der Sandmeyer'schen Reaction geht die Säure No. II in eine Chlordisulfosäure über, deren Chlorid bei 126—127° schmilzt und aus welcher das 1, 4, 3'-Trichlornaphtalin erhalten wird; somit ist die Constitution der Dahl'schen Säure No. II die folgende: $NH_2, (SO_3H)_2 = 1, 4, 3'$.

Foerster.

Studien über die Constitution von Triderivaten des Naphtalins. V. Die Constitution der Schöllkopf'schen α-Naphtylamindisulfosäure, von H. E. Armstrong und W. P. Wynne (*Proc. Chem. Soc.* 1890, 126). Aus der Bildung der Schöllkopf'schen α-Naphtylamindisulfosäure (*diese Berichte* XXII, 3327) durch Nitrirung und darauf folgende Reduction von 1, 4'-Naphtalindisulfosäure erscheint die Constitution jener Säure schon klar gelegt. Zur Bestätigung wurde die Säure einmal nach der Hydrazinmethode in die 1, 4'-Disulfosäure und ein andermal nach der Sandmeyer'schen Reaction in eine Chlordisulfosäure übergeführt, deren Chlorid (Schmp. 182°) bei der Destillation mit PCl_5 das 1, 4, 1'-Trichlornaphtalin (Schmp. 131°) gab; somit hat die Schöllkopf'sche α-Naphtylamindisulfosäure die Constitution $NH_2, (SO_3H)_2 = 1, 4, 1'$.

Foerster.

Studien über die Constitution der Triderivate des Naphtalins. VI. Die Constitution von Cassella's β-Naphtylamin-δ-disulfosäure, von H. E. Armstrong und W. P. Wynne (*Proc.*

Chem. Soc. 1890, 127). Die aus der β-Naphtol-δ-disulfosäure (vergl. *diese Berichte* XXI, Ref. 767) dargestellte β-Naphtylamin-δ-disulfosäure giebt bei der Reduction nach der Hydrazinmethode die 2, 3'-Naphtalindisulfosäure, die β-Disulfosäure von Ebert und Merz. Nach der Sandmeyer'schen Reaction erhält man eine Chlordisulfosäure (Chlorid Schmp. 176°), aus welcher das 2, 3, 2'-Trichlornaphtalin (Schmp. 90°) hervorgeht. Daraus folgt für Cassella's β-Naphtylamin-δ-disulfosäure und die entsprechende β-Naphtolsäure die Constitution $NH_2(OH)$; $(SO_3H)_2 = 2, 3, 2'$. Foerster.

Studien über die Constitution der Triderivate des Naphtalins. VII. Die beim Sulfoniren der isomeren heteronuclealen β-Naphtylamindisulfosäuren entstehenden Disulfosäuren [I. Mittheilung], von H. E. Armstrong und W. P. Wynne (*Proc. Chem. Soc.* 1890, 128). Um die beim Sulfoniren eine Rolle spielenden Gesetzmässigkeiten zu studiren, wurden die β-Naphtylaminsulfosäuren weiter sulfonirt, indem zur Vermeidung von Stellungswechsel die Versuchstemperatur nicht über 20° gesteigert wurde. Liess man die 4fache Menge einer 20procentigen rauchenden Schwefelsäure auf die Sulfosäure einwirken, so bedurfte es sehr verschieden langer Zeiträume, um die Reaction zu Ende zu führen; während die Brönner'sche Säure bereits in 16—20 Stunden sulfonirt ist, ist bei der Badischen Säure die Reaction nach drei Monaten noch nicht ganz vollendet. Die 2, 1'-β-Naphtylamin-α-sulfosäure (Badische Säure) giebt bei der Sulfonirung fast nur die Amidodisulfosäure G (vergl. ein vorhergehendes Referat). Die 2, 4'-β-Naphtylamin-α-disulfosäure giebt 2 Disulfosäuren; die in geringerer Menge entstehende Säure trennt man zuvörderst in Gestalt ihres neutralen Kaliumsalzes (rechtwinklige Platten) ab; die als Hauptproduct entstehende Säure reinigt man dann durch wiederholte Krystallisation ihres sauren Kaliumsalzes (wellige Krystallaggregate). Die diesem Salze entsprechende Säure giebt einerseits 1, 3-Disulfosäure, andererseits eine Chlordisulfosäure, deren Chlorid bei 156° schmilzt und aus welcher das bei 80° schmelzende 1, 3, 3'-Trichlornaphtalin entsteht, damit kommt dieser Säure die Constitution $NH_2, (SO_3H)_2 = 2, 2', 4'$ zu. Das in geringerer Menge auftretende Reactionsproduct giebt eine Chlordisulfosäure, deren Chlorid bei 158° schmilzt und in das 1, 2, 4'-Trichlornaphtalin (Schmp. 78.5°) übergeht; ihm kommt also die Constitution $NH_2, (SO_3H)_2 = 2, 1, 4'$ zu. 2, 3'-β-Naphtylamin-β-sulfosäure (Brönner's Säure) giebt neben 20 pCt. β-Naphtylamindisulfosäure G hauptsächlich eine Säure, deren Kaliumsalz in opaken Aggregaten kurzer, in Wasser schwer löslicher Nadeln krystallisirt; Krystallform und Löslichkeit werden aber durch Anwesenheit kleiner Mengen der Säure G stark verändert, so dass die Vermuthung nahe liegt, dass Forsling (*diese Berichte* XXI, 3496)

beim Erhitzen von Brönner's Säure mit drei bis vier Theilen rauchender Schwefelsäure dieselbe Säure erhalten, aber nicht vollständig gereinigt hat. Die Säure giebt 1, 3'-Disulfosäure und ferner eine Chlordisulfosäure, deren Chlorid bei 124.5—125° schmilzt, und in 1, 2, 3'-Trichlornaphtalin (Schmp. 92°) übergeht; die Constitution der vorliegenden Säure ist also $NH_2,(SO_3H)_2=2, 1, 3'$. 2, 2'-β-Naphtylamin-β-sulfosäure (Baeyer's und Duisberg's δ-Säure) giebt beim Sulfoniren ein Product, welches bisher noch nicht gut hat in seine Bestandtheile zerlegt werden können. Eine der entstehenden Säuren giebt 1, 3'-Disulfosäure, ein Verhalten, welches auffällt, zumal angesichts der sorgfältigen Darstellung an eine Verunreinigung durch Brönner's Säure nicht gut gedacht werden kann. Die diesbezüglichen Versuche werden fortgesetzt. Foerster.

Studien über die Constitution der Triderivate des Naphtalins. VIII. β-Chlornaphtalindisulfosäuren [I. Mittheilung], von H. E. Armstrong und W. P. Wynne (*Proc. Chem. Soc.* 1890, 131). In ähnlicher Weise wie die einzelnen β-Naphtylaminsulfosäuren werden nunmehr auch die β-Chlornaphtalinsulfosäuren auf ihr Verhalten beim weiteren Sulfoniren untersucht, indem ihre Kalisalze mit der theoretischen Menge 20 procentiger rauchender Schwefelsäure eine Stunde lang auf 100° erhitzt und die entstandenen Kalisalze der neuen Säuren dann mit Alkohol vom Kaliumsulfat getrennt wurden. 2, 1'-β-Chlornaphtalin-α-sulfosäure giebt eine Disulfosäure, deren Chlorid (Schmp. 170°) in das 1, 3, 2'-Trichlornaphtalin (Schmp. 113°) übergeht, die also analog der Amidosäure G die Constitution $Cl,(SO_3H)_2 = 2, 1', 3'$ besitzt. 2, 4'-β-Chlornaphtalin-α-sulfosäure giebt eine Disulfosäure, deren Kalisalz in prismatischen Formen krystallisirt, während die Kalisalze der isomeren Säuren in dünnen Nadeln krystallisiren. Das Chlorid der Säure ist dimorph; zumeist krystallisirt es in glänzenden Schuppen, gelegentlich aber auch in prismatischen Formen; beide Modificationen schmelzen bei 156—156.5° und geben ein bei 79° schmelzendes Trichlornaphtalin, welches bisher noch nicht sicher identificirt ist, aber wahrscheinlich die 1, 3, 3'-Verbindung ist. 2, 3'-β-Chlornaphtalin-β-sulfosäure giebt 2 Disulfosäuren, welche am besten durch fractionirte Krystallisation ihrer Kalisalze getrennt werden. Das weniger lösliche von diesen, welches in geringerer Menge entsteht, giebt ein Säurechlorid, welches bei 148° schmilzt und in 1, 3, 2'-Trichlornaphtalin übergeht. Der Säure kommt also die Constitution $Cl,(SO_3H)_2 = 2, 4, 3'$ zu. Die in grösserer Menge entstehende Säure ist identisch mit derjenigen, welche beim weiteren Sulfoniren von 2, 1'-Chlornaphtalinsulfosäure entsteht. 2, 2'-β-Chlornaphtalin-β-sulfosäure giebt eine Säure, deren Chlorid bei 174° schmilzt und in 1, 3, 3'-Trichlornaphtalin (Schmp. 80.5°) übergeht. Die Constitution der Säure ist

also $Cl, (SO_3H)_2 = 2, 4, 2'$. Hier sowohl wie für das vorhergehende Referat muss in Bezug auf Krystallform und Löslichkeitsverhältnisse der erwähnten Sulfosäurechloride auf das Original verwiesen werden.

Foerster.

Ein Vergleich des Einflusses, der durch die Radicale Cl, OH, NH_2 in Naphtalinderivaten bei der Bildung von Disulfosäuren ausgeübt wird, von H. E. Armstrong und W. P. Wynne (*Proc. Chem. Soc.* 1890, 133). Aus einem Vergleich der Resultate der im Vorhergehenden referirten Arbeiten ergeben sich eine Reihe interessanter Gesetzmässigkeiten, deren Einzelheiten im Original nachgesehen werden müssen. Im Allgemeinen zeigt sich eine »unüberwindliche Abneigung« von zwei Sulfogruppen in benachbarter, in Para- oder in Peristellung zu verbleiben; die Verfasser glauben nämlich, dass Sulfogruppen ursprünglich stets an α-Stellungen treten, und dass dann ein Stellungswechsel erfolgt, sei es in Gestalt einfacher isomerer Umlagerung oder dadurch, dass zunächst höhere Sulfosäuren gebildet werden, und aus diesem dann unter dem Einflusse der noch vorhandenen Schwefelsäure durch Abspaltung von bestimmten Sulfogruppen wieder niedere Säuren gebildet werden. Es erscheint nicht unmöglich, dass alle β-Derivate sich beim Sulfoniren ähnlich verhalten, indem sie in geringem Maasse wirken, so wie es Naphtalin selbst thun würde, hauptsächlich aber als Monoderivate, und dass die Structurunterschiede der schliesslichen Producte auf die verschiedene Art zurückzuführen sind, in welcher secundärer Platzwechsel unter den verschiedenen Einflüssen der einzelnen Radicale stattfindet. Aehnliches dürfte auch für die α-Verbindungen Gültigkeit haben. Foerster.

Ueber die Einwirkung von Kali auf 1, 3-Naphtalindisulfosäure, von H. E. Armstrong und W. P. Wynne (*Proc. Chem. Soc.* 1890, 136). Wird 1, 3-Naphtalindisulfosäure (vergl. ein früheres Referat) mit der 3—4fachen Menge Kali einige Stunden auf 280—300° erhitzt, so erhält man ein Trioxynaphtalin. Dasselbe krystallisirt aus Wasser in kleinen Schuppen, aus Petroleumäther in unbestimmten weissen Aggregaten und schmilzt bei 120—121°. Es sublimirt in glänzenden Schuppen und löst sich ausserordentlich leicht in Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Aceton und Benzol und giebt keine charakteristische Reaction mit Eisenchlorid. Foerster.

Studien über die Constitution von Triderivaten des Naphtalins. IX. Andresen's β-Naphtylamindisulfosäure, von H. E. Armstrong und W. P. Wynne (*Proc. Chem. Soc.* 1891, 27). Von den Reductionsproducten der beim Nitriren von 1, 3'-Naphtalindisulfosäure entstehenden Nitrodisulfosäuren (*diese Berichte* XXIII, 77 und 3088) ist die α-Naphtylamin-ε-disulfosäure ihrer Constitution nach

bereits früher aufgeklärt worden. Neben dieser entsteht aber Andresen's β-Naphtylamindisulfosäure. Dieselbe giebt bei der Reduction nach der Hydrazinmethode 1, 3'-Disulfosäure, und nach Sandmeyer's Verfahren entsteht aus ihr dieselbe Chlordisulfosäure, welche beim Sulfoniren von 2, 2'-β-Chlornaphtalinsulfosäure sich bildet. Andresen's Säure hat also die Constitution $NH_2 \cdot (SO_3H)_2 = 2, 4, 2'$. Somit ist sicher nachgewiesen, dass beim Nitriren von 1, 3'-Disulfosäure die Nitrogruppe auch in die β-Stellung getreten ist. Foerster.

Chlor- und Bromderivate des Naphtols und Naphtylamins, von H. E. Armstrong und H. C. Rossiter (*Proc. Chem. Soc.* 1891, 32). Behandelt man Chlor-β-naphtol bei gewöhnlicher Temperatur mit Sulfurylchlorid (vergl. ein vorhergehendes Referat), so werden etwa 30 pCt. der Monochlor- in die Dichlorverbindung umgewandelt. Man trennt beide, nachdem sie mit Wasserdampf abgeblasen sind, indem man sie sulfonirt, das Säuregemisch mit kohlensaurem Kali neutralisirt und die erhaltenen Kalisalze mit siedendem Alkohol auszieht, welcher nur das dichlorsulfosaure Kalium auflöst; bei 210° spaltet verdünnte Schwefelsäure wieder die Sulfogruppe ab, und es resultirt reines 1, 4-Dichlor-β-naphtol. Bei der Herstellung grösserer Mengen von Trichlor-β-ketonaphtalin (*diese Berichte* XXI, 3378) erhält man ein öliges Nebenproduct, das bei längerem Stehen Salzsäure abgiebt und zum Theil fest wird; die sich ausscheidenden Krystalle wurden nach dem Waschen mit Essigsäure aus diesem Lösungsmittel umkrystallisirt und erwiesen sich als ein Trichlor-β-naphtol; da dasselbe bei der Reduction mit Natriumamalgam 1, 4-Dichlor-β-naphtol und bei der Oxydation 1, 2, 3-Chlorphtalsäure giebt, so dürfte es das 1, 4, 4'-Trichlor-β-naphtol sein. Es bildet kurze Nadeln vom Schmp. 157—158°, sein Acetylderivat schmilzt bei 129°. — Beim Sulfoniren von 1-Chlor-, 1, 3- und 1, 4-Dichlor- 1, 3, 4'- und 1, 4, 4'-Trichlor-β-naphtol entsteht stets und mit grösster Leichtigkeit eine von der Schaeffer'schen 2, 3'-β-Naphtolsulfosäure sich ableitende Säure. Aus dem Streben der Sulfogruppe, die 3'-Stellung einzunehmen, erklärt sich auch, dass 3', 1-Dibrom- und Bromchlor-β-naphtol nur schwer sulfonirt werden; dabei entsteht aber kein Derivat der zweiten möglichen β-Säure (Weinberg's β-Säure); es tritt also wieder das Streben nach der Bildung symmetrischer Körper hervor. — Beim Bromiren von Brom- oder Chlor-β-naphtol tritt das Brom in den zweiten Kern und zwar in der 3'-Stellung, wie aus Folgendem hervorgeht: Bromchlornaphtol giebt bei der Destillation mit PCl_5 u. A. 1, 2, 3'-Trichlornaphtalin; bei der Oxydation von Dibrom- und Chlorbromnaphtol entsteht 1, 3, 4-Bromphtalsäure; ferner entsteht beim Bromiren von Chlor-β-acetnaphtalid fast quantitativ ein Bromchloracetnaphtalid (Schmp. 216°), welches ein Bromchlornaphtylamin (Schmp. 119°)

und ein Bromchlornaphtalin (Schmp. 60°) giebt, in welchem das Bromatom die 3'-Stellung einnimmt. Hiermit im Widerspruch würde die Angabe von Smith und Meldola stehen, dass Tetrabrom-β-naphtol bei der Oxydation 1, 2, 3-Bromphtalsäure giebt. Es zeigte sich aber, dass zunächst Tetrabrom-β-naphtol sich schwierig bildet; hauptsächlich entsteht Tribromnaphtol, welches man rein erhält, wenn man das Rohproduct acetylirt und die Acetylverbindungen aus Benzol und Eisessig umkrystallisirt. Das reine Acetyltribrom-β-naphtol schmilzt bei 184° und lässt sich leicht zu dem bei 155—156° schmelzenden Tribrom-β-naphtol verseifen; letzteres giebt bei der Oxydation 1, 3, 4-Bromphtalsäure. — Bei der Oxydation aller Chlor- und Brom-β-naphtole mit Salpetersäure entstehen charakteristische Chinonderivate und schliesslich Phtalsäuren. Permanganat oxydirt oft nicht ganz so weit; so ist z. B. das so erhaltene Hauptproduct der Oxydation von Dibrom-β-naphtol die Säure $C_6H_3Br\begin{array}{l}CH-CO_2H\\ \quad\;\; O\\ CO\end{array}$; dieselbe giebt bei der Destillation Bromphtalsäure.

Foerster.

Ueber Bromderivate des β-Naphtols und die Einwirkung der Salpetersäure auf dieselben sowie auf Benzolderivate überhaupt, von H. E. Armstrong und E. C. Rossiter (*Proc. Chem. Soc.* 1891, 87 und 89). Tribrom-β-naphtol entsteht, wenn man β-Naphtol in dem Dreifachen seines Gewichtes an Essigsäure löst und etwas mehr als drei Moleküle Brom hinzufügt; die Lösung wird heiss, darf aber nicht gekühlt werden. Nach einer Stunde bringt man das Gemisch auf ein Wasserbad, das man schliesslich auf 100° erwärmt. Das Reactionsproduct wird nach dem Umkrystallisiren aus Essigsäure acetylirt, und das aus Essigsäure und Benzol krystallisirte Acetylproduct verseift. Der entstehende Körper bildet glänzende Nadeln vom Schmp. 155°, das Acetylderivat schmilzt bei 184°. — Tetrabrom-β-naphtol entsteht, wenn man β-Naphtol mit dem gleichen Gewicht Essigsäure übergiesst und nun etwas mehr als 4 Moleküle Brom hinzufügt. Die Mischung darf nicht gekühlt werden und wird schliesslich auf dem Wasserbade erhitzt, bis sie gänzlich erstarrt. Durch Acetyliren des Productes und Umkrystallisiren der Acetylverbindung aus einer Mischung von Benzol und Essigsäure reinigt man die Tetrabromverbindung. Das Tetrabrom-β-naphtol bildet dünne, seidenglänzende Nadeln vom Schmp. 172°; das Acetylderivat schmilzt bei 189—190°. Bei vollständiger Oxydation geben Di-, Tri- und Tetrabrom-β-naphtol 1, 3, 4-Bromphtalsäure; unter den Bromirungsproducten konnte keines aufgefunden werden, welches die 1, 2, 3-Bromphtalsäure giebt. — Beim Behandeln mit warmer Salpetersäure geben die Chlor- und Brom-β-naphtole zunächst unbeständige

Zwischenproducte, welche bei vorsichtigem Erhitzen mit Essigsäure in Derivate des β-Naphtochinons übergehen. So giebt Dibrom-β-naphtol: $C_{10}H_6BrO_2$, Schmp. 145° und $C_{10}H_4Br_2O_2$, Schmp. 171°; Tribrom-β-naphtol $C_{10}H_4Br_2O_2$, Schmp. 150°; Tetrabrom-β-naphtol $C_{10}H_3Br_3O_2$, Schmp. 190°. — Fügt man Salpetersäure zu einer Suspension von Dibrom-β-naphtol in Essigsäure, so entsteht anfangs eine klare Lösung, bald aber scheiden sich farblose Krystalle ab, welche sich beim Aufbewahren unter Gelbfärbung zersetzen. Die Möglichkeit, dass in denselben ein Salpetersäureäther des Dibrom-β-naphtols vorliegen könnte, wird dadurch aufgehoben, dass beim Behandeln mit Kali nicht, wie dann zu erwarten gewesen wäre, Dibromnaphtol entsteht, sondern dass sich Monobromnitronaphtol (Schmp. 122°) bildet. In gleicher Weise entsteht aus Brom-β-naphtol, Tribrom-β-naphtol und Tetrabrom-β-naphtol bez. Nitro-β-naphtol (Schmp. 103°), Dibromnitro-β-naphtol (Schmp. 163°) und Tribromnitronaphtol, welches bei 136° unter Zersetzung schmilzt. Aller Wahrscheinlichkeit nach ist das zur Hydroxylgruppe benachbarte α-Bromatom dasjenige, welches durch die Nitrogruppe ersetzt wird. Die Verfasser erklären dies Verhalten so, dass zunächst eine Addition der Elemente der Salpetersäure zu dem Bromnaphtol stattfindet und alsdann unter Abspaltung der Elemente des Wassers eine den Zincke'schen Dichlorketoverbindungen analoge Bromnitroketoverbindung sich bildet:

$$O.(Br) = C(OH) - + HO.NO_2 = - C.(Br)(NO_2) - C(OH)_2 - \\ = - O.(Br)(NO_2) - C.O - + H_2O.$$

Die letztere wird dann durch Alkali in Nitronaphtol verwandelt. Durch die Annahme eines Additionsvorganges bei der Nitrirung kann man viele bisher unerklärte Thatsachen verstehen: Die Entstehung von Nitrophenolen bei der Nitrirung von Kohlenwasserstoffen (*diese Berichte* XVIII, 2670, XXI, 3158) erklärt sich dadurch, dass sich die Elemente der Salpetersäure zu diesen addiren; wird Wasser abgespalten, so entsteht eine Nitroverbindung, wird aber HNO_2 abgespalten, so entsteht ein Phenol. Fügt man ein wasserentziehendes Mittel, wie Schwefelsäure, bei der Reaction hinzu, so vermindert sich die Menge nitroser Dämpfe und die Ausbeute an Nitroverbindungen erhöht sich; die Schwefelsäure wirkt also nicht allein in dem Sinne, dass sie die Concentration der Salpetersäure auf ihrem Betrage erhält, sondern sie giebt der Umsetzung selbst eine bestimmte Richtung. Auch die Thatsache, dass oft Sulfosäuren bei Behandlung mit Salpetersäure durch Ersatz von SO_3H durch NO_2 die entsprechenden Nitroverbin-

dungen gaben, findet an der Hand der obigen Theorie ihre Erklärung:

$$:C(OH).C(SO_3H):+HO.NO_2 = .C.(OH)_2.C(NO_2)(SO_3H).$$
$$= :C(OH).C(NO_2):+HO.SO_3H.$$

Foerster.

Eine neue Methode, Nitroderivate herzustellen, und die Anwendung von Stickstoffdioxyd als Nitrirungsmittel, von H. E. Armstrong und H. C. Rossiter (*Proc. Chem. Soc.* 1891, 91). Ersetzt man bei der im vorhergehenden Referat beschriebenen Darstellung von bromirtem Nitronaphtolen das Alkali durch Schwefelsäure, so vermindert sich die Menge der entstehenden Nebenproducte und die Menge des Nitrokörpers vermehrt sich. In dieser Gestalt scheint das Verfahren von allgemeinerer Anwendbarkeit zu sein. — Stickstoffdioxyd giebt mit ungesättigten Verbindungen verschiedener Art Additionsverbindungen; durch Behandlung derselben mit Alkali und reducirenden Stoffen entstehen Nitroderivate, indem HNO_2 abgespalten wird. So giebt β-Naphtol nach dieser Methode 75 pCt. seines Gewichtes an Nitronaphtol; α-Naphtol verhält sich ähnlich. Das aus Phenol anfangs entstehende Additionsproduct ist sehr unbeständig und zersetzt sich von selbst, indem *o*- und *p*-Nitrophenol entstehen. Diese Reaction soll wie das vorbeschriebene Nitrirungsverfahren noch eingehender untersucht werden. Foerster.

Ueber Sawarrifett, von J. Lewkowitsch (*Proc. Chem. Soc.* 1889, 69). Sawarrinüsse enthalten 63 pCt. eines festen weissen Fettes, dessen Dichte $d\frac{40^0}{15^0} = 0.8981$ ist; der Schmelzpunkt liegt zwischen 29.5° und 35,5°, der Erstarrungspunkt zwischen 23.3° und 29°. Die in dem Fette enthaltenen Säuren schmelzen bei 48.3°—50° und erstarren bei 47°—46°. Die Säurezahlen wie die Jodzahlen des Fettes werden zusammengestellt. Foerster.

Ueber β-Phenylnaphtalin, von Watson Smith (*Proc. Chem. Soc.* 1889, 70). Verfasser hat früher (*diese Berichte* XV, Ref. 365) β-Phenylnaphtalin erhalten, indem er durch eine rothglühende Röhre die Dämpfe von Naphtalin und von Brombenzol hindurchleitete. Später haben Zincke und Breuer (*diese Berichte* XVII, Ref. 573; XX, Ref. 570) durch Condensation von Styrolenalkohol β-Phenylnaphtalin erhalten und daraus ein bei 110° schmelzendes Chinon dargestellt. Dasselbe Chinon hat nun Verfasser aus dem nach seiner Methode gewonnenen Präparate erhalten, während obige Forscher nach ihren Versuchen bezweifelten, dass in demselben, wenn es überhaupt entstände, eine

β-Verbindung vorläge. Bei der Darstellung nach des Verfassers Methode entsteht neben β-Phenylnaphtalin noch Dinaphtyl; nachdem überschüssiges Brombenzol und Naphtalin durch Destillation abgeschieden sind, wird aus dem Rückstande das β-Phenylnaphtalin durch etwas verdünnten Alkohol ausgezogen, in welchem Dinaphtyl nicht löslich ist, und dann sublimirt. So gereinigt, zeigt es den Schmelzpunkt 101°.

Foerster.

β-Methoxynaphtalinsulfosäuren, von J. Percival (*Proc. Chem. Soc.* 1889, 73). Wird β-Methoxynaphtalin mit Chlorsulfonsäure bei gewöhnlicher Temperatur sulfonirt, so entsteht eine kleine Menge einer stabilen, der Schaeffer'schen β-Naphtolsulfosäure entsprechenden Säure neben einer unbeständigen Sulfosäure, welche das einzige Product der Reaction ist, wenn dieselbe auf dem siedenden Wasserbade stattfand. Die unbeständige Säure zersetzt sich schon beim Kochen ihrer wässrigen Lösung unter Abscheidung von β-Methoxynaphtalin; ihr Baryumsalz zersetzt sich beim Eindampfen in Methoxynaphtalin und $BaSO_4$. Brom erzeugt in der Lösung der Säure einen Niederschlag von Tribrom-β-methoxynaphtalin, welches aus Benzol in langen, dünnen Nadeln vom Schmelzpunkt 105° krystallisirt. Alle diesen Eigenschaften kommen der von Armstrong und Amphlett aus β-Aethoxynaphtalin in einer der obigen analogen Reaction erhaltenen unbeständigen β-Aethoxynaphtalinsulfosäure nicht zu. Die Salze der unbeständigen β-Methoxynaphtalinsulfosäure sind leicht löslich; das Kaliumsalz krystallisirt mit $^1/_2\,H_2O$ in Platten, welche zu rundlichen Aggregaten vereinigt sind. Die Salze der beständigen Säuren sind schwer löslich; gleich der entsprechenden Aethoxysäure geht die Säure durch Brom in Brom-β-methoxynaphtalinsulfosäure und schliesslich in Bromoxynaphtochinonsulfosäure über, welche mit der aus der Schaeffer'schen Säure entstehenden identisch ist. Foerster.

Bestimmung des Moleculargewichts von Kohlenhydraten [II. Theil], von H. T. Brown und G. H. Morris (*Proc. Chem. Soc.* 1889, 96). Nach der Gefrierpunktsmethode wurde das Moleculargewicht der Galactose zu 177.0 gefunden (berechnet 180.0); (vergl. *diese Berichte* XX, Ref. 505). Das Molekül des Inulins ist $(C_{12}H_{22}O_{11})_2\,(C_{12}H_{20}O_{10})_4$, also analog dem des Amylodextrins (*diese Berichte* XXI, Ref. 740). Maltodextrin zeigte eine Moleculargrösse entsprechend $C_{12}H_{22}C_{11}\,.\,(C_{12}H_{20}O_{10})_2$. Die Bestimmung des Moleculargewichtes der Stärke stösst auf Schwierigkeiten, da die Gefrierpunktserniedrigung ausserordentlich gering ist; aus ihr würde sich ein Moleculargewicht von 20000 bis 30000 ergeben. Da aber bei der Spaltung der Stärke durch Diastase ein Stillstand eintritt, wenn ein

Fünftel des Gewichtes der Stärke an Dextrin entstanden ist, so vermuthen die Verfasser, dass das Molekül der löslichen Stärke das Fünffache des Moleküls jenes Dextrins sei. Es bestände dann das Stärkemolekül aus vier Amylingruppen, welche um eine fünfte ähnliche Gruppe gelagert sind. Die ersten vier werden zunächst durch die Diastase von der Kerngruppe abgespalten, sind aber unbeständig und gehen alsbald weiter in Maltodextrin und in Maltose über, während die fünfte Gruppe beständiger ist und als Dextrin zurückbleibt. Da das Moleculargewicht dieses Dextrins der Formel $(C_{12}H_{20}O_{10})_{20}$ entspricht, würde das der löslichen Stärke durch die Formel $5(C_{12}H_{20}O_{10})_{20}$ ausgedrückt, also gleich 32400 sein. Gleichzeitig haben die Verfasser festgestellt, dass die verschiedenen Dextrine die gleiche Moleculargrösse besitzen, dass sie also metamer und nicht polymer sind.

Foerster.

Das Einwirkungsproduct des Schwefels auf Colophonium, von G. H. Morris (*Proc. Chem. Soc.* 1889, 102). Der Kohlenwasserstoff, welcher bei der Destillation von Colophonium mit Schwefel entsteht, bildet, aus Benzol, Alkohol etc. krystallisirt, hellgelbe Säulen vom Schmelzpunkt 84°—85°; er siedet ohne Zersetzung oberhalb 360°. Nach der Dampfdichtebestimmung kommt dem Körper die Formel $(C_5H_6)_5$ zu.

Foerster.

Notiz über die Oxydation von Paradiaminen, von R. Meldola und R. E. Evans (*Proc. Chem. Soc.* 1889, 115). Die Oxydation von *p*-Diaminen zu Chinonen ist bisher noch nicht quantitativ verfolgt worden. Verfasser zeigt, dass bei der Oxydation von schwefelsaurem *p*-Phenylendiamin mit Kaliumbichromat der Process quantitativ nach der Gleichung: $C_6H_4(NH_2)_2 + H_2O + O = C_6H_4O_2 + 2NH_3$ verläuft.

Foerster.

Ueber einen gelben Farbstoff bei Schmetterlingen, von F. G. Hopkins (*Proc. Chem. Soc.* 1889, 117). Während der grössere Theil der an Schmetterlingen beobachteten Farben offenbar Ursachen rein physikalischer Natur zuzuschreiben ist, lassen sich doch gelegentlich auch Farbstoffe nachweisen, welche gewisse Färbungen veranlassen. So ist auf den Flügeln des gewöhnlichen Citronenfalters ein gelber Farbstoff gefunden worden, welcher im heissen Wasser verhältnismässig leicht löslich ist, während er in den anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln sich nicht löst. Durch Eindampfen der wässerigen Lösung erhält man den Farbstoff als gelbes, amorphes Pulver, welches saure Eigenschaften besitzt, indem es sich in Alkalien mit intensiv gelber Farbe auflöst und ein wohl definirtes Silbersalz

giebt. Der Körper steht in Beziehung zur Harnsäure: er giebt die Murexidreaction, und bei längerem Kochen mit verdünnter Salzsäure wird Harnsäure abgespalten. Der Verfasser hält es nicht für unwahrscheinlich, dass der Farbstoff ein Condensationsproduct von Harnsäure und Mycamelinsäure darstellt, doch konnten Analysen bisher nicht ausgeführt werden. Foerster.

Ueber die Bildung von Sulfonen beim Sulfoniren von Napthalinderivaten mittels Chlorsulfonsäuren, von W. M. Heller (*Proc. Chem. Soc.* 1889, 121). Sulfonirt man 1.4-Chlorbromnaphtalin oder das entsprechende Dichlor- bezw. Dibromnaphtalin mittels eines Moleküls Chlorsulfonsäure, so entstehen neben verhältnissmässig geringen Mengen der Sulfosäuren die entsprechenden Sulfone. Die Schmelzpunkte der Chloride der so entstehenden Sulfosäuren und der Sulfone sind in der folgenden Uebersicht zusammengestellt, dieselbe bezieht sich auf die obigen α-Verbindungen entsprechenden β-Verbindungen, welche sich jenen analog verhalten:

	Sulfosäurechloride	Sulfone
β-Cl_2	133°	216°
β-Cl . Br	—	224°
β-Br_2	119°	223°

Die Sulfone sind in Benzol fast unlöslich, können aber aus Xylol krystallisirt werden. γ-Dichlornaphtalin (Schmp. 107°) giebt beim Sulfoniren mit SO_3HCl in kleiner Menge eine Verbindung, welche wohl auch ein Sulfon ist. Das entsprechende Chlorbromnaphtalin scheint jedoch nur eine Sulfosäure zu geben, deren Chlorid bei 155° schmilzt. Bei der Sulfonirung mit Chlorsulfonsäure entstehen also in secundärer Reaction neben den Sulfosäuren auch deren Chloride in geringer Menge. Foerster.

Bemerkung über die Hydratation von Nitrilen, von H. E. Armstrong (*Proc. Chem. Soc.* 1889, 122). Während α-Cyannaphtalin sich sulfoniren lässt, ist dies bei dem β-Cyannaphtalin nicht der Fall. Löst man dieses in rauchender Schwefelsäure und giesst die Lösung in Wasser, so wird das Nitril vollständig in β-Naphtoësäureamid verwandelt. In ähnlicher Weise verbindet sich Trichloracetonitril mit Schwefelsäureanhydrid, indem die anfangs nach der Vereinigung dieser beiden Agentien entstehende Flüssigkeit allmählich zu Krystallen erstarrt; durch Wasser wird diese Verbindung vollständig in Trichloracetamid umgewandelt. Aus diesem Befunde schliesst der Verfasser, dass vielleicht jedesmal dem Uebergange aus dem Nitril zum Amid

die Bildung eines Zwischenproductes aus Nitril und Hydratationsmittel vorangehen müsse.

Foerster.

Ueber das Vorhandensein von Salicylsäure in gewissen Liliaceengattungen, von A. B. Griffiths (*Proc. Chem. Soc.* 1889, 122). In den Blättern, Stengeln und Wurzelknollen der Gattungen Tulipa, Yucca und Hyacinthus ist etwa 0.05—0.1 pCt. Salicylsäure enthalten, welche durch Aether den fein zertheilten Pflanzentheilen entzogen wurde.

Foerster.

Acetylcarbinol (Acetal). Vorläufige Mittheilung von W. H. Perkin jun. und J. B. Tingle (*Proc. Chem. Soc.* 1889, 156). Acetylcarbinol wird in folgender Weise rein dargestellt: 25 g Chloraceton lässt man langsam in 200 ccm Wasser tropfen, in denen überschüssiges, frisch gefälltes Baryumcarbonat suspendirt ist, und lässt das Ganze während der Operation heftig kochen. Ist alles Chloraceton gelöst, und hat die Kohlensäureentwickelung aufgehört, so filtrirt man und destillirt das Filtrat. Das Destillat wird nun auf's Neue mit Chloraceton und Baryumcarbonat behandelt u. s. f. und diese Operation so oft wiederholt, bis schliesslich 150 g Chloraceton verarbeitet sind. Die nunmehr resultirende Lösung wird mit Pottasche gesättigt und mindestens 50 mal mit Aether ausgeschüttelt. Der ätherische Auszug wird über geglühter Pottasche getrocknet und dann langsam abgedampft. Es hinterbleibt ein farbloses Oel, aus welchem eine erhebliche Menge einer bei 145—150° siedenden Flüssigkeit durch mehrfaches Fractioniren gewonnen werden kann. In derselben liegt nach Analyse und Dampfdichtebestimmung das reine Acetylcarbinol vor. Dasselbe besitzt einen schwachen, eigenthümlichen Geruch und süssen, aber brennenden Geschmack; mit Wasser ist es mischbar und reducirt in der Kälte bereits Fehling'sche Lösung; mit Phenylhydrazin giebt es das schon von Laubmann (*diese Berichte* XXI, Ref. 98) beschriebene Osazon, denselben Körper, welchen v. Pechmann (*diese Berichte* XX, 2543) aus Nitrosoaceton und aus Methylglyoxal mit Phenylhydrazin erhalten hat.

Foerster.

Untersuchungen über isomeren Stellungswechsel. Halogenderivate des Chinons, von A. R. Ling (*Proc. Chem. Soc.* 1890, 32). Wie Hantzsch und Schniter bereits fanden, entsteht beim Bromiren von *p*-Dichlorchinon *m*-Dichlordibromchinon. Dasselbe entsteht auch beim Chloriren von *p*-Dibromchinon. Bromirt man Diacetyl-*p*-dichlorhydrochinon, gelöst in Tetrachlorkohlenstoff, bei Gegenwart von etwas Jod, so erhält man ein Diacetyldichlorbromhydrochinon, Schmp. 260—270°, welches vielleicht ein Gemenge von

verschiedenen Isomeren ist. *m*-Dichlorbromchinon entsteht neben *p*-Dichlorbromchinon beim Bromiren von *p*-Dichlorchinon. Ersteres bildet gelbe Tafeln, welche unscharf schmelzen (175—180°) und giebt mit Kali Chlorbromanilsäure. Das entsprechende Hydrochinon krystallisirt aus siedendem Chloroform in weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 135°, welche auch in heissem Wasser leicht löslich sind; sein Diacetylderivat krystallisirt aus Alkohol in weissen Nadeln vom Schmp. 174—180°. *p*-Dichlorbromchinon ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln leichter löslich als die Metaverbindung, schmilzt bei 158—159° und giebt mit Kali Chloranilsäure. *p*-Dichlorbromhydrochinon krystallisirt + 1 H_2O aus Wasser in langen, durchsichtigen Nadeln vom Schmp. 124—126°; die wasserfreie Substanz, aus Chloroform umkrystallisirt, schmilzt bei 135.5°. Sein Diacetylderivat krystallisirt aus heissem Spiritus in seidenglänzenden Nadeln vom Schmp. 158—159°.

Foerster.

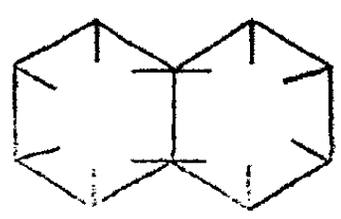
Ueber Benedikt's Acetylwerthe, von J. Lewkowitsch (*Proc. Chem. Soc.* 1890, 72 und 91). Die von Benedikt angegebene Methode (*diese Berichte* XX, Ref. 233) zur Bestimmung von Oxysäuren in Fetten giebt auch bei Säuren, welche keine Oxygruppe enthalten, wie der Oelsäure, der Caprin-, Laurin-, Palmitin-, Stearin- und Cerotinsäure Acetylzahlen von hohem Betrage, während dieselben in diesem Falle gleich Null sein sollten. Der Grund dafür ist einfach der, dass Essigsäureanhydrid diese Säuren in ihre Anhydride verwandelt. Löst man nun die Reactionsproducte in Alkohol und fügt Kali hinzu, um die Säurezahl zu finden, so wird nur ein bestimmter, für die einzelnen Fälle verschiedener Betrag der Anhydride zersetzt; eine vollständige Zersetzung des Anhydrids findet dann bei energischer Verseifung statt. Der aus der Differenz dieser »Verseifungszahl« und der oben bestimmten »Säurezahl« sich ergebende »Acetylwerth« hat also nach dem Gesagten keinerlei Bedeutung.

Foerster.

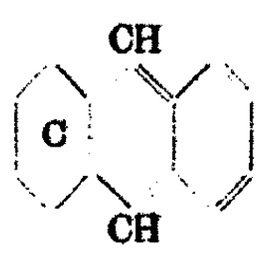
Ueber die Oxydation von Terpentinöl im Sonnenlicht, von H. E. Armstrong (*Proc. Chem. Soc.* 1890, 99). Nach Sobrero entsteht, wenn bei Gegenwart von feuchter Luft Terpentin den Sonnenstrahlen ausgesetzt wird, eine krystallisirte Substanz von der Formel $C_{10}H_{18}O_2$, welche beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in ein gleichzeitig nach Campher und Terpentin riechendes Oel übergeht. Verfasser bestätigt die Versuche Sobreros. Die feste Substanz, das Sobrerol, krystallisirt aus Alkohol in monosymmetrischen Prismen, welche Hemiëdrie zeigen. In Wasser, Benzol, Chloroform und Ligroïn ist es nur wenig löslich; es schmilzt bei etwa 150°; eine 5 pro-

centige alkoholische Lösung des aus französischem Terpentin bereiteten Körpers zeigt eine Drehung von etwas über +150°; stellt man die Substanz aus amerikanischem Terpentinöl dar, so zeigt sie gleich grosse, aber entgegengesetzte Drehung. Es liegt in dem Körper wahrscheinlich ein Glycol vor, deshalb könnte man in dem durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure entstehenden Oele, dem Sobreron, eine pinakolinartige Verbindung vermuthen. Dies erwies sich aber als unrichtig; denn der Körper zeigte sich identisch mit dem von Wallach und Otto (*diese Berichte* XXII, Ref. 802) entdeckten Pinol, welchem ja eine ketonartige Constitution nicht zukommt. Foerster.

Die Structur der ringförmigen Kohlenwasserstoffe, von H. E. Armstrong (*Proc. Chem. Soc.* 1890, 101). Verfasser giebt seiner Ansicht Ausdruck, dass die centrischen Affinitäten im Benzol nicht eigentlich gegen den Mittelpunkt gerichtet seien, sondern vielmehr einen Kreis schlössen, so dass also das Benzol dann durch einen doppelten Ring darzustellen wäre. Erleidet der innere Ring eine Unterbrechung, dadurch, dass Additionsverbindungen entstehen, so kann er natürlich nicht mehr bestehen, und diejenigen Kohlenstoffatome, deren freie Bindungen dabei nicht gesättigt werden, binden sich unter einander dann durch Aethylenbindung. Das Naphtalin ist nach dem Verfasser durch das Symbol



auszudrücken; dasselbe enthält die Annahme, dass eine Affinität nach zwei Richtungen wirken kann, indem die beiden Ringen gemeinsamen Kohlenstoffatome in ihrem Einfluss auf beide Ringe dargestellt sind, ohne dass, wie es in Bamberger's Symbol geschieht, die gegenseitige Bindung dieser beiden Kohlenstoffe aufgehoben wäre. Auf diese Weise erhält die Thatsache eine sinnbildliche Darstellung, dass ein Radical in dem einen Kern den anderen Kern beeinflusst. Dem Anthracen kommt nach dem Verfasser die Formel



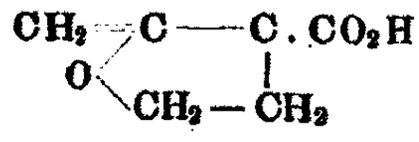
zu, in welchem der mit C bezeichnete Ring einen centrischen Benzolring darstellen soll; die Formel wird symmetrisch für das Anthrachinon, in welchem zwei centrische Benzolringe durch die beiden CO-Gruppen verbunden anzunehmen sind. Im Phenantren werden zwei seitliche centrische Benzolkerne durch einen Kern verbunden, in welchem zwei Kohlenstoffe durch Aethylenbindung vereinigt sind. In den höher condensirten Kohlenwasserstoffen, z. B. im Pyren, werden die Aethylenbindungen immer mehr in den Vordergrund treten, so dass sich deren Formeln den durch das Kekulé'sche Schema gegebenen immer mehr nähern.

Foerster.

$\alpha\alpha'$-Dimethyl-$\alpha\alpha'$-diacetylpentan, von F. St. Kipping und J. E. Mackenzie (*Proc. Chem. Soc.* 1890, 116). Methylacetessigäther mit Trimethylenbromid und Natriumalkoholat in absolut alkoholischer Lösung behandelt, giebt $\alpha\alpha'$-Dimethyl-$\alpha\alpha'$-diacetylpimelinsäureäthylester, ein unter 60 mm Druck bei etwa 250° siedendes, farbloses Oel. Beim Verseifen mit alkoholischem Kali entstehen daraus folgende drei Producte, deren Mengenverhältniss nach der Concentration des Kalis und der Art der Ausführung der Verseifung wechselt: 1. $\alpha\alpha'$-Dimethyl-$\alpha\alpha'$-diacetylpentan, Sdp. 198—201° bei 112 mm Druck; das entsprechende Dioxim krystallisirt aus einer Mischung von Benzol und Ligroïn in Nadeln vom Schmp. 95—96°; 2. $\alpha\alpha'$-Dimethylpimelinsäure krystallisirt aus Petroleumäther in farblosen Krystallen vom Schmp. 74—75°, welche in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich sind. Der Aethyläther dieser Säure entsteht in reichlicher Menge, wenn die Reaction von Methylacetessigäther auf Trimethylenbromid und Natriumalkoholat bei Gegenwart von etwas Wasser vor sich geht, Sdp. 190—191°; 3. $\alpha\omega$-Dimethyl-ω-acetylcapronsäure, dickes, farbloses Oel, welches bei 60 mm Druck bei 218—220° siedet (vergl. *diese Berichte* XXIII, Ref. 249).

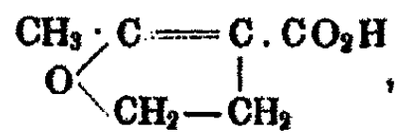
Foerster.

Acetyltrimethylencarbonsäure, von T. R. Marshall und W. H. Perkin jun. (*Proc. Chem. Soc.* 1890, 137). Die bei der Einwirkung von Aethylenbromid auf Natracetessigester und Verseifung des anfänglich entstandenen Esters sich bildende Verbindung wurde früher als Acetyltrimethylencarbonsäure bezeichnet, bis Lipp (*diese Berichte* XXII, 1210) für dieselbe die Formel



als die richtigere aufstellte. Die Säure giebt nun aber mit Hydroxylamin ein Oxim vom Schmp. 145°; bei der Reduction mit Natriumamalgam entsteht α-Aethyl-β-oxybuttersäure; ein Tropfen alkalische

Permanganatlösung wird durch die Säure nicht entfärbt, woraus wohl folgen dürfte, dass sie keine ungesättigte Verbindung ist. Gleich der Säure reagirt das aus ihr entstehende Acetyltrimethylen mit Hydroxylamin. Bei der Reduction giebt es Methylpropylcarbinol; daneben entsteht Dimethyldipropylglykol. Rauchende Bromwasserstoffsäure verwandelt Acetyltrimethylen schon bei gewöhnlicher Temperatur quantitativ in Acetopropylbromid, ein Verhalten, welches mit der Lipp'schen Formel unvereinbar scheint. Bei der Reaction von Aethylenbromid auf Natracetessigester entsteht stets in kleiner Menge gelegentlich auch als einziges Reactionsproduct Methyldehydropentoncarbonsäure,



welche aus Benzol in grossen, anscheinend monoklinen Prismen vom Schmp. 150° krystallisirt. Dieselbe reagirt nicht mit Hydroxylamin; ihre alkalische Lösung entfärbt einen Tropfen Permanganat augenblicklich; mit Wasser giebt sie Acetopropylalkohol, bei der Destillation Methyldehydropentan, Sdp. 82°, $d_{15°} = 0.9107$. Aus diesen Versuchsergebnissen ziehen die Verfasser den Schluss, dass ihre Acetyltrimethylencarbonsäure in der That eine gesättigte Ketonsäure ist, und dass sie nicht nach der Lipp'schen Formel zusammengesetzt sein kann. Foerster.

Halogene und das asymmetrische Kohlenstoffatom, von F. H. Easterfield (*Proc. Chem. Soc.* 1890, 151). Versuche, welche in der Absicht unternommen waren, Analoga zu Le Bell's activem Amyljodid zu liefern, schlugen fehl. Aus activer Mandelsäure wurde durch Erhitzen derselben mit Bromwasserstoffsäure auf eine 50° nicht übersteigende Temperatur Phenylbromessigsäure dargestellt; dieselbe erwies sich als inactiv und liess sich auch nicht mit Hülfe von Alkaloïdsalzen spalten. Foerster.

Ueber die Oxydationsproducte der Harnsäure, von C. Martignon (*Compt. rend.* 112, 1263—1266). Für Allantoïn bezw. Alloxan bezw. Alloxanthin beträgt die Verbrennungswärme + 413.8 bezw. + 278.5 bezw. + 568.5, die Bildungswärme 170.4 bezw. 236.7 bezw. 513.1, und die Lösungswärme — 7.5 bezw. je nach dem Wassergehalt: + 4.1, — 4.2, — 9 bezw. — 9 cal. Gabriel.

Die Einwirkung des Natriumbenzylates auf Camphocarbonsäureester, verläuft nach J. Minguin (*Compt. rend.* 112, 1454—1455) durchaus analog derjenigen des Natriumalkoholates; man erhält nämlich nach der Gleichung:

$$C_8H_{14}<\begin{matrix}CH.CO_2C_2H_5\\CO\end{matrix} + 2C_7H_7.OH$$

$$= C_2H_6O + C_8H_{14}<\begin{matrix}CH_2.CO_2C_7H_7\\CO_2C_7H_7,\end{matrix}$$

hydrocamphocarbonsaures Benzyl, welches den Sdp. 260—290° bei 1 cm Druck und die Drehung $\alpha_D = +35^0 5'$ (in Alkohol) zeigt. Als Nebenproduct tritt der saure Ester, $CO_2H.C_8H_{14}.CH_2.CO_2C_7H_7$, auf, welcher bei 250—257° unter 1 cm Druck übergeht und $\alpha_D = 52^0 62'$ (in Alkohol) besitzt. Gabriel.

Einwirkung der Natriumalkoholate auf Campher; neue Darstellungsweise der Alkylcampher, von A. Haller (*Compt. rend.* 112, 1490—1494). Werden 5 g Campher mit einer Lösung von 0.75 g Natrium in 30 ccm absolutem Alkohol 24 Stunden lang im Rohr auf 200° erhitzt, so erhält man neben Wasserstoff ein in hexagonalen Krystallen (Schmp. 208—210°) anschiessendes Gemisch von Rechtsborneol und β-Linksborneol. — Wendet man statt des Aethylates Natriumpropylat, bezw. -i-butylat bezw. -amylat an, so bildet sich gleichfalls Borneol und zwar um so weniger, je höher das Moleculargewicht des angewandten Alkohols ist, während gleichzeitig in zunehmender Menge Nebenproducte entstehen, die ihrer Zusammensetzung nach Gemische von alkylirten Camphern und alkylirten Borneolen darstellen. — Aus + Campher und Natriumbenzylat erhielt man durch 24stündiges Erhitzen auf 220—225° ein Product, aus welchem sich eine bei 220—225° unter 70 mm Druck übergehende Fraction isoliren lässt; aus letzterer scheidet sich beim Abkühlen Rechts-Benzylcampher, $C_8H_{14}<\begin{matrix}CH.C_7H_7\\CO\end{matrix}$, vom Schmp. 51—52° aus. Dieselbe Verbindung entsteht (neben Benzylborneol) aus Natriumcampher und Benzylchlorid und bildet sich ferner, wenn man Benzalcampher, $C_8H_{14}<\begin{matrix}C=C_7C_6\\CO\end{matrix}$, (aus Natriumcampher und Benzaldehyd, [vergl. das folgende Referat]) mit Natriumamalgam reducirt. Benzylcamphoroxim, $C_8H_4<\begin{matrix}CHC_7H_7\\C:NOH\end{matrix}$, aus Benzylcampher und Chlorzinkhydroxylamin nebst etwas Alkohol, tritt in flachen Prismen vom Schmp. 127—128° auf. Links-Benzylcampher, Schmp. 50 bis 52°, wird in analoger Weise aus Linkscampher und Natriumbenzylat bezw. durch Reduction der Benzalverbindung bereitet. — Rechts- und Links-Benzylborneol, $C_8H_{14}<\begin{matrix}CH_2\\CHO.C_7H_7\end{matrix}$ treten neben den Benzylcamphern auf, wenn man + oder — Jodcampher

mit Benzylchlorid behandelt, und entstehen auch aus + oder — Natriumborneol und Benzylchlorid; sie sieden bei 215—216° (70 mm) und riechen nach bitteren Mandeln. Gabriel.

Verbindungen der Campher mit Aldehyden. Ueber eine neue Bildungsweise der Alkylcampher, von A. Haller (*Compt. rend.* 118, 22—26); (vergl. vorangehendes Referat.) Wenn man in 150 g Rechts-Campher und 400 g trockenem Toluol 15 g Natrium unter Erhitzen löst, das Ganze erkalten lässt, die über den Krystallen des Natriumcamphers stehende Flüssigkeit abgiesst, mit wenig Benzol abwäscht und dann 100 g Toluol und 105 g Benzaldehyd zusetzt, so erhitzt sich das Gemisch. Man rührt es beständig durch und wäscht es mit Wasser. In der Oelschicht ist ausser dem Toluol noch Campher, Borneol, Borneolbenzoat und schliesslich Rechts-Benzalcampher enthalten, welcher nach der Gleichung:

$$C_{10}H_{14}<\begin{matrix}CHNa\\ \vdots\\ CO\end{matrix} + C_6H_5.COH = NaOH + C_6H_4<\begin{matrix}C=CHC_6H_5\\ \vdots\\ CO\end{matrix}$$

entstanden ist. Letzterer schmilzt bei 95—96°. Der Links-Benzalcampher besitzt bis auf die entgegengesetzte Drehung dieselben Eigenschaften wie die Rechtsverbindung; der Trauben-Benzalcampher (aus gleichen Theilen + und — Verbindung) schmilzt aber schon bei 78° und wird zu inactivem Benzylcampher (Sdp. 199° bei 27 mm) reducirt. — In analoger Weise werden aus den entsprechenden Aldehyden dargestellt: 1. Cuminalcampher, $C_{20}H_{26}O$, in langen Prismen vom Sdp. 230—237° (30 mm) und vom Schmp. 62°; reducirbar zu Cuminylcampher, $C_{20}H_{28}O$ (Sdp. 225—230° [28 mm]); 2. Cinnamalcampher, $C_{19}H_{22}O$ (Sdp. 280—290°) [50 mm]); 3. Methylsalicylalcampher, vom Schmp. 92—94°, reducirbar zu Methylsaligenylcampher, in rhombischen Platten vom Schmp. 49°; 4. Aethylsalicylalcampher, in rhombischen Tafeln vom Schmp. 65°, reducirbar zu Aethylsaligenylcampher in Prismen von demselben Schmelzpunkt. Gabriel.

Ueber Tetrajodkohlenstoff, von Henri Moissan (*Compt. rend.* 118, 19—22). Das kürzlich (*diese Berichte* XXIV, Ref. 387) beschriebene Bortrijodid ist ein kräftiges Jodirungsmittel, wie beispielsweise die folgenden Reactionen zeigen. 1. Bringt man das Jodid in Chloroform, so entsteht zunächst eine Lösung; diese erstarrt zu einem Brei und letzterer verschwindet nach einigen Tagen, indem Jodoformkrystalle und Borchloriddämpfe auftreten: $CHCl_3 + BJ_3 = CHJ_3 + BCl_3$. 2. Wird eine Lösung von Borjodid in Schwefelkohlenstoff mit Phosphor versetzt, so fällt ein röthliches Pulver nieder, welches beim Erhitzen im Vacuum etwas Phosphor und Jodphosphonium verliert, während Borphosphor als farbloses, bei Rothgluth unschmelz-

bares Pulver zurückbleibt. 3. Aus Borjodid und Tetrachlorkohlenstoff entstehen unter starker Wärmeentwickelung Borchlorid und Gustavson's Kohlenstofftetrajodid. Letzteres sublimirt zwischen 90 bis 100° im Vacuum in rubinähnlichen Krystallen, wird bei 140° im Wasserstoffstrom zu Jodoform reducirt, durch Chlor in Kohlenstofftetrachlorid verwandelt, durch Sauerstoff resp. Schwefel resp. Chlor- und Jodwasserstoff in der Wärme, ferner durch Phosphor, Alkalimetalle, Silber, Quecksilber und Chromsäurelösung in der Kälte angegriffen, und setzt sich mit Fluorsilber zu Kohlenstofftetrafluorid und Jodsilber um. Gabriel.

Die Oxydation der Azokörper führt nach Charles Lauth (*Compt. rend.* 112, 1512—1514) in der Kälte zu einer Spaltung, indem Diazoverbindungen und Chinonderivate entstehen; als Oxydationsmittel wurde Bleisuperoxyd nebst Schwefelsäure angewandt. Die Reaction verläuft z. B. bei dem Benzolazonaphtol wie folgt:

$$C_6H_5 . N_2 . C_{10}H_6 . OH + 3\,H_2SO_4 + 2\,PbO_2$$
$$= C_6H_5 . N_2 . SO_4H + C_{10}H_6O_2 + 2\,PbSO_4 + 3\,H_2O.$$

Gabriel.

Ueber Alkyl-, Benzoyl- und *o*-Toluylcyancampher, von A. Haller (*Compt. rend.* 118, 55—59). Die Alkylverbindungen $C_{10}H_{14}<^{CR(CN)}_{CO}$ werden bereitet, indem man Cyancampher mit etwas mehr als der äquimolecularen Menge Jodalkyl am Rückflusskühler erwärmt, ein Molekül Alkali in wässeriger Lösung hinzufügt, einige Stunden lang kocht, und die Oelschicht mit Kali auswäscht, in Aether löst, trocknet und im Vacuum destillirt. Der Methylcyancampher siedet bei 170—180° [36 mm], und hat in Toluol $[\alpha]_D = +107^0 69'$; Aethylcyancampher destillirt bei 163—165° [21 mm] und hat $[\alpha]_D = +120^0 71'$; Propylcyancampher bildet Nadeln vom Schmp. 46°, vom Sdp. 140—150° [20 mm] und $[\alpha]_D = +126^0 16'$; Benzylcyancampher tritt in Krystallen auf, schmilzt bei 58—59° und hat $[\alpha]_D = +93^0 62'$; *o*-Nitrobenzylcyancampher, feine Nadeln, schmilzt bei 104—105° und hat $[\alpha]_D = +68^0 37'$. — Zur Bereitung der entsprechenden Acidylverbindungen wird eine Mischung von Alkohol und Natriumcyancampher allmählich mit dem betreffenden Säurechlorid, welches mit dem 2—3-fachen Volumen Aether verdünnt ist, zusammengebracht, wobei man jegliche Erwärmung vermeidet; dann erst wird die Reaction durch Erwärmen zu Ende geführt. Benzoylcyancampher bildet kleine, rechtwinklige Tafeln vom Schmp. 105°, *o*-Toluylcyancampher derbe, grössere Krystalle. Gabriel.

Einwirkung des Borfluorids auf Nitrile, von G. Patein (*Compt. rend.* **118**, 85—87). Im Anschluss an die Untersuchungen Landolph's (*Compt. rend.* **85**, **86**, **96**), denen zufolge Borfluorid sich mit Aldehyden, Ketonen etc. verbindet, hat Verfasser das Verhalten des Fluorids gegen Nitrile studirt und folgende Verbindungen erhalten: $CH_3CN.BF_3$ in farblosen, an der Luft rauchenden, zerfliesslichen Krystallen, welche im geschlossenen Rohre bei 120° schmelzen und sublimiren. — $C_6H_5.CN, BF_3$ und $C_6H_5CH_2CN.BF_3$ zeigen ein ähnliches Verhalten wie die vorige Verbindung, schmelzen aber unter vorangehendem, theilweisem Zerfall. $HCN.BF_3$ ist sehr unbeständig und äusserst flüchtig. Gabriel.

Schmelzpunkt von Gemischen zweier organischer Körper (Kohlenwasserstoffe), von Léo Vignon (*Compt. rend.* **118**, 133 bis 136). Das Gemisch zweier Kohlenwasserstoffe (Naphtalin, Diphenyl, Anthracen, Phenanthren, Triphenylmethan) zeigt einen Schmelzpunkt, welcher mit dem Mittel aus den Schmelzpunkten beider Componenten nicht zusammenfällt. Nähere Angaben über die Gemische in verschiedenen Verhältnissen siehe im Original. Gabriel.

Untersuchung der festen Oxydationsproducte der trocknenden Oele, von Ach. Livache (*Compt. rend.* **118**, 136—139). Verfasser hat das Verhalten des festen Oxydationsproductes trocknender Oele, welches nach Cloëz resp. Mulder aus fetten Säuren und einem unlöslichen Körper (Linoxin) besteht, gegen Lösungsmittel geprüft. Es zeigte sich, dass die Substanz beim Verreiben mit Benzol zum Theil in Lösung geht, während eine aufgeschwollene, durchsichtige Masse ungelöst bleibt. Letztere stellt nach dem Trocknen ein elastisches, zwischen den Fingern zerreibbares Product dar, während durch Verdunsten der braunen Lösung eine feste, klebrige, niedrig schmelzende Masse verbleibt. Das Oxydationsproduct ist also in seinem Verhalten dem Kautschuk ähnlich. Benutzt man statt des Benzols ein Mineralöl, so geht nur wenig in Lösung; die Masse lässt sich zwar ebenfalls leicht pulverisiren, aber die aus der Flüssigkeit abgeschiedenen Flocken bilden einen grauweissen Niederschlag, der sich leicht zusammenballt. Verfasser verbreitet sich schliesslich über die technische Bedeutung seiner Beobachtungen. Gabriel.

Ueber die Wirkungsweise des Buttersäureformentes bei der Umwandlung der Stärke in Dextrin, von A. Villiers (*Compt. rend.* **118**, 144—145). Bei der Fortsetzung seiner Versuche (vergl. *diese Berichte* XXIV, 272, 319) hat Verfasser gefunden, dass bei der Umwandlung der Stärke in Dextrin durch Buttersäureferment sich aus letzterem wohl ein lösliches Product abscheidet, welches jene Umwandlung bei Abwesenheit eines jeglichen organischen Fermentes zu bewirken vermag. Gabriel.

Ueber Parabansäure und Oxalursäure, von W. C. Martignon (*Compt. rend.* 118, 198—200). Die beiden Säuren haben die Verbrennungswärme + 212.7 bezw. + 211 und die Bildungswärme 139.2 resp. 209.9 cal. Die Lösungswärme der Parabansäure bei 20° (1/20 Mol. pro L.) ist — 5.1 cal. Hiernach ergiebt sich:

$$C_2H_2O_4\,(\text{fest}) + CO(NH_2)_2\,(\text{fest}) = \underset{\text{Parabansäure}}{C_3O_3N_2H_2\,(\text{fest})} + 2H_2O\,(\text{fest}) \ldots\ldots + 2.2\ \text{cal.}$$

$$C_2H_2O_4\,(\text{fest}) + CO(NH_2)_2\,(\text{fest}) = C_3O_4N_2H_4 + H_2O\,(\text{fest}) \ldots\ldots + 2.5\ \text{cal.}$$

$$C_3O_3N_2H_2 + H_2O\,(\text{fest}) = C_3H_4N_2O_4 \ldots\ldots + 0.3\ \text{cal.}$$

$$C_3O_3N_2H_2\,(\text{fest}) + 2KOH\,(\text{gel.}) = C_2O_4K_2\,(\text{gel.}) + CO(NH_2)_2\,(\text{gel.}) \ldots\ldots + 24.4\ \text{cal.}$$

$$C_3O_4N_2H_4\,(\text{fest}) + KOH\,(\text{fest}) = C_3O_4KN_2H_3\,(\text{fest}) + H_2O\,(\text{fest}) \ldots\ldots + 30.2\ \text{cal.}$$

Gabriel.

Eine Umwandlung von Gallussäure und Tannin in Benzoësäure, hat Ch. Er. Guignet (*Compt. rend.* 118, 200—201) durch Reduction mit Ammoniak und Zinkstaub oder mit Zink und verdünnter Schwefelsäure bewerkstelligt. Gabriel.

Ueber Polymere der Ricinolsäure, von Scheurer-Kestner (*Compt. rend.* 118, 201—203). Wird Ricinusöl durch Wasser bei 150° verseift, so erhält man neben Glycerin ein Gemisch von Ricinolsäure $C_{18}H_{34}O_3$ und Diricinolsäure $C_{36}H_{66}O_5$, *indem unter dem Einfluss der* Hitze die Ricinolsäure sich theilweise in letztere verwandelt. Durch stärkeres Erhitzen kann man schliesslich zur Tetra- und Pentaricinolsäure gelangen. Diricinolsäure geht, wenn man sie mit wässerigem Alkali höher als auf 100° erhitzt, in Ricinolsäure zurück. Ricinolsäure und Diricinolsäure lösen sich in Essigsäure, die complexeren Producte nur in Benzol. Gabriel.

Ueber die Brodgährung, von Léon Boutroux (*Compt. rend.* 118, 203—206). Gestützt auf seine Beobachtungen gelangt Verfasser zu der Ansicht, dass die Brodgährung wesentlich auf einer normalen geistigen Gährung des im Mehl präexistirenden Zuckers beruht. Gabriel.

Zur Kenntniss der Terpene und der ätherischen Oele, von O. Wallach [17. Abhandlung], (*Lieb. Ann.* 264, 1—32). I. Verhalten des Pinens gegen Brom. Pinen nimmt unter momentaner Entfärbung 2 Atome Brom auf, fügt man mehr Brom hinzu, so verschwindet seine Farbe mehr oder minder schnell, bis schliesslich 4 Atome Brom verbraucht sind; es findet aber nicht blos Addition, sondern auch Substitution des Halogens statt, und zwar kann man,

selbst bei guter Kühlung, schon in den ersten Stadien der Einwirkung des Broms Bromwasserstoff bemerken. — Wird das aus 1 Mol. Pinen und 2 Atomen Brom erhaltene Product mit alkoholischem Kali behandelt und dann mit Wasserdampf destillirt, so erhält man ein complexes Gemenge, welches wesentlich aus Camphen (aus Pinenbromhydrat entstanden), unzersetztem Pinenbromhydrat, Cymol (?) und Pinendibromid $C_{10}H_{16}Br_2$ besteht. Die Ausbeute an letzterem beträgt nur 7 pCt. des angewandten reinen Pinens oder Terpentinöls. Das Dibromid ist sehr schwer in Alkohol, leichter in Essigester und Chloroform löslich, bildet sechseckige Krystalle, schmilzt bei 169 bis 170°, sublimirt im Vacuum ohne vorangehende Schmelzung, ist beständig gegen alkoholisches Kali, wird dagegen, wenn man es (10 g) mit Anilin (10 g) 2 Stunden auf 180° erhitzt, in Cymol (1 g) verwandelt.

II. Verhalten der gebromten Derivate der Limonen- bez. Dipenten-Reihe. + Limonentetrabromid (Schmp. 104 bis 105°) (100 g) wird mit einer Lösung von 15 g Natrium in 200 ccm absolutem Alkohol 6—7 Stunden lang gekocht und dann mit Dampf destillirt; dabei geht ein Monobromid $C_{10}H_{13}Br$ über, welches zwischen 140—145° (13—15 mm) siedet, die Dichte 1.217 bei 20° besitzt, rechts dreht und durch Addition von Bromwasserstoff (in Eisessig) übergeht in Dipententetrabromid $C_{10}H_{16}Br_4$ (inactiv). — Wird + Limonentetrabromid mit dem gleichen Gewichte Anilin zunächst 5 Stunden auf dem Wasserbade, dann auf freiem Feuer am Rückflusskühler erhitzt, und schliesslich nach Zusatz von Eisessig mit Dampf destillirt, so geht in geringen Mengen ein Gemisch von Kohlenwasserstoffen über, in welchem sich monoalkylirte Benzole (Propylbenzol?) und Cymol nachweisen lassen.

Um festzustellen, ob die bekannten Tetrabromide $C_{10}H_{16}Br_4$ oder Isomere derselben sich aus den bekannten Hydrobromiden $C_{10}H_{16}.2HBr$ und Brom bereiten lassen, wurde Dipentendihydrobromid mit Brom zusammengebracht; es bildete sich jedoch kein Tetrabromid, sondern ein Tribromid $C_{10}H_{17}Br_3$ vom Schmp. 109—110°, welches kleine Blättchen darstellt und durch Kochen mit einer Lösung von Natrium in Alkohol in einen dem Benzol isomeren, ungesättigten Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{14}$ übergeht. Letzterer siedet bei 183°, hat $d_{20°} = 0.863$, $n_D = 1.49693$ und liefert mit Brom in Eisessig (und etwas Alkohol) versetzt zwei Bromide $C_{10}H_{14}Br_4$; das eine bildet asymmetrische Krystalle (Messung) vom Schmp. 154—155°, das andere ist in Essigester leichter löslich als jenes und schmilzt bei 103—104°. Gabriel.

Ueber Strychnin, von Julius Tafel (*Lieb. Ann.* 264, 33—84; vgl. *diese Berichte* XXIII, 2735). Die vorliegende Untersuchung hat zu folgenden Ergebnissen geführt: 1. Die Hydrate des Strychnins

sind isomere Imidosäuren. 2. Das Strychnin selbst ist das innere Anhydrid einer dieser Imidosäuren, der Strychninsäure. 3. Die Methylirungsproducte des Strychnins, Methyl- und Dimethylstrychnin, sind betaïnartige Derivate derselben Strychninsäure. 4. In der Gruppe $-CO.N=$ des Strychnins haftet der Stickstoff mit einer Valenz an einem Benzolkern.

I. Strychninsäure $(C_{20}H_{22}ON)\begin{cases}NH\\COOH\end{cases}$. Man erhält dieses Hydrat des Strychnins (Loebisch und Schoop) frei von Isostrychninsäure, wenn man 10 Th. Strychnin mit einem Th. Natrium und 10 Th. Alkohol im verschlossenen Gefässe 12 Stunden lang auf 50—55° erwärmt, dann mit 200 Th. Wasser versetzt, den Alkohol verjagt, unverändertes Strychnin abfiltrirt und die Lösung mit Essigsäure schwach ansäuert. Lufttrocken enthält die Säure $4H_2O$, welche sie im Vacuum völlig verliert, während die Isosäure unter diesen Umständen $1H_2O$ zurückhält. Die Strychninsäure verliert im Wasserstoffstrome schon bei 170°, völlig bei 190° Wasser und verwandelt sich in Strychnin[1]). — Strychninsäurenitrosamin $(C_{20}H_{22}ON)(CO_2H)N.NO$: sein Chlorhydrat $C_{21}H_{26}N_3O_5Cl$ krystallisirt in gelben, drüsenförmig vereinten Prismen und giebt die Liebermann'sche Reaction. — Jodmethylstrychninsäure $\begin{matrix}J\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!N:(C_{20}H_{22}O)\begin{cases}CO_2H\\NH\end{cases}$, H_2O fällt als zähes, bald krystallinisch erstarrendes Harz aus, wenn man ihr Natronsalz (aus strychninsaurem Natron und Jodmethyl) mit Essigsäure versetzt. Die Säure verwandelt sich durch längeres Kochen mit Wasser oder kurzes Erwärmen mit verdünnten Säuren in Strychninjodmethylat $\begin{matrix}CH_3\\J\end{matrix}\!\!>\!N:(C_{20}H_{22}O)\begin{cases}CO\\NH\end{cases}$, H_2O, welches im Vacuum $1H_2O$ verliert. — Jodmethylmethylstrychninsäure $\begin{matrix}CH_3\\J\end{matrix}\!\!>\!N:(C_{20}H_{22}O)\begin{cases}COOH\\NCH_3\end{cases}$, H_2O entsteht aus Dimethylstrychnin durch Fällen mit jodfreier Jodwasserstoffsäure, ferner (neben ihrem Ester) durch Erhitzen des jodmethylstrychninsauren Natrons in methylalkoholischer Lösung mit Jodmethyl, endlich durch Verseifung ihres Esters. Sie wird bei 130° im Wasserstoffstrom wasserfrei, löst sich in 15—16 Th. Wasser von 100°, krystallisirt in Nädelchen; ihr Methylester (s. oben) $C_{24}H_{31}N_2O_3J$ krystallisirt aus kochendem Wasser in Nadeln.

[1]) Der in *diesen Berichten* XXIII, 2738 angegebene Schmelzpunkt 215° kommt nicht der Strychninsäure, sondern der wasserfreien Isostrychninsäure zu.

II. Methylstrychnin $NH:(C_{20}H_{22}O)\begin{matrix}NCH_3\\ \diagup\!\!\diagdown O\\ CO\end{matrix} + 4\,H_2O$ entsteht durch Umlagerung aus dem Strychninmethylhydroxyd beim Erwärmen oder längeren Stehen mit Wasser, ist sehr giftig, dreht links, liefert eine Nitroverbindung (gelbliche Kryställchen), wird durch Kochen mit alkoholischem Natron nach der Gleichung $C_{22}H_{26}N_2O_3 + C_2H_5OH = H_2O + C_{24}H_{30}N_2O_3$ umgesetzt zu einer Verbindung $C_{24}H_{30}N_2O_3$, welche aus siedendem Alkohol in Nadeln vom Schmp. 158° anschiesst. Aus Jodmethyl und Methylstrychnin entsteht bei 100° ein Gemisch zweier Jodmethylate, aus welchem mit Silbersulfat und Baryt viel Methylstrychnin neben Dimethylstrychnin sich isoliren lässt. — Dimethylstrychnin $CH_3.N:(C_{20}H_{22}O)\begin{matrix}N.CH_3\\ \diagup\!\!\diagdown O\\ CO\end{matrix} + 6\,H_2O$ entsteht aus Jodmethylmethylstrychninsäure und Silberoxyd, oder aus dem entsprechenden Sulfat und Baryt oder durch Erhitzen der Lösung von Methylstrychninsäure-methylester-methylhydroxyd (unter Austritt von Holzgeist). Aus Amylnitrit und Dimethylstrychnin in alkoholischer Salzsäure erhält man ein Nitrosoderivat $C_{23}H_{29}N_3O_4Cl_2$ als sattgelbes, an der Luft zerfliessliches Pulver.

III. Isostrychninsäure $(C_{20}H_{22}ON)\begin{matrix}CO_2H\\ \diagup\!\!\diagdown\\ NH\end{matrix} + 1\,H_2O$ wird durch Erhitzen von Strychnin (100 g) mit Barythydrat (150 g) und Wasser (800 g) auf 135—140° erhalten; sie wird bei 135° wasserfrei, nimmt an der Luft wieder $1\,H_2O$ auf, bildet mikroskopische Nädelchen, löst sich schwerer in Wasser als die Strychninsäure, bleibt beim Kochen mit verdünnter Salzsäure unverändert, ist giftig, liefert ein Jodhydrat $C_{21}H_{26}N_2O_4HJ.H_2O$ in Prismen, welche an der Luft 1 Mol. H_2O, und bei 110° (im Wasserstoffstrome) ein zweites Mol. H_2O verlieren. Salzsaures Isostrychninsäure nitrosamin $C_{21}H_{34}N_3O_4Cl.2\,H_2O$ krystallisirt aus Alkohol. — Jodmethylisostrychninsäure $\begin{matrix}CH_3\\ \diagup\!\!\diagdown\\ J\end{matrix}N:(C_{20}H_{22}O)\begin{matrix}COOH\\ \diagup\!\!\diagdown\\ NH\end{matrix}$ fällt aus dem Natronsalz $C_{22}H_{28}N_2O_4NaJ$ durch Ansäuern als Krystallpulver und löst sich in ca. 23 Th. kochenden Wassers; ihr Natronsalz wird durch Jodmethyl und Holzgeist bei 100° in Jodmethylmethylisostrychninsäure $\begin{matrix}CH_3\\ \diagup\!\!\diagdown\\ J\end{matrix}N:(C_{20}H_{22}O)\begin{matrix}CO_2H\\ \diagup\!\!\diagdown\\ N.CH_3\end{matrix}$, H_2O (bei 130° wasserfrei) und deren Methylester verwandelt; letztere löst sich in 10—11 Th. siedenden Wassers und schmilzt bei 270—275° unter Gasentwicklung; ihr Methylester (s. vorher) krystallisirt mit $2\,H_2O$, welche im Vacuum entweichen, löst sich in 35—37 Th. kochenden

Wassers, bildet dünne biegsame Nadeln und giebt mit Chlorsilber geschüttelt das Chlormethylat $C_{24}H_{31}N_2O_3Cl.2H_2O$. — Isomethylstrychnin $NH:(C_{20}H_{22}O)\begin{cases}N.CH_3\\ CO\end{cases}O + 7H_2O$ wird aus jodmethylisostrychninsaurem Silber durch Erwärmen mit Wasser erhalten (indem Jodsilber austritt), krystallisirt aus heissem Wasser in Nädelchen und liefert ein Nitrosamin. — Isodimethylstrychnin $NCH_3:(C_{20}H_{22}O)\begin{cases}N.CH_3\\ CO\end{cases}O.3H_2O$ entsteht aus dem Silbersalz der Jodmethylmethylisostrychninsäure oder dem Methylhydroxyd des Methylisostrychninsäuremethylesters durch Abgabe von Jodsilber bezw. Holzgeist, krystallisirt aus heissem Wasser und verliert $1H_2O$ im Vacuum über Schwefelsäure, die beiden anderen im Wasserstoffstrome bei 110°.

Die genetischen Beziehungen der beschriebenen Verbindungen sind in einer der Abhandlung beigegebenen Tabelle übersichtlich zusammengestellt (vergl. *diese Berichte* XXIII, 2731). Gabriel.

Beobachtungen vermischten Inhalts, von Victor Meyer (*Lieb. Ann.* **264**, 116—129). 1. Ueber chemische Verschiedenheit bei stereochemisch-isomeren Ketoximen. Die niedriger schmelzenden Oxime sind erheblich stärker sauer als die hochschmelzenden: wenn man nämlich das betreffende Keton mit 3 Mol. salzsaurem Hydroxylamin und 9 Mol. Natron behandelt und die alkalische Lösung mit viel Wasser versetzt, so fällt das hochschmelzende nahezu rein aus, während das niedrigschmelzende erst durch Ansäuern niedergeschlagen wird.

2. Das Oxim des Chlorals entsteht in guter Ausbeute, wenn man ein Gemisch von 4 Mol. Hydroxylaminchlorhydrat und 1 Mol. Chloralhydrat mit wenig Wasser durchtränkt und dann gelinde erwärmt. Es scheidet sich ein Oel aus, welches man mit Wasser wäscht und durch Eis zum Erstarren bringt; das neue Oxim $C_2Cl_2NOH_2$ schmilzt bei 39—40°, siedet in kleinen Mengen unzersetzt und wird durch Alkalilauge stürmisch zersetzt, indem neben einem Harze Blausäure, Salzsäure und Kohlensäure entstehen.

3. Zur Kenntniss des Acetoxims. Das Benzolsulfonsäurederivat des Acetoxims (mittelst Benzolsulfochlorids bereitet) wird aus ätherischer Lösung durch Ligroïn in Nadeln vom Schmp. 52—53° gefällt, welche sich bei 128° plötzlich mit explosionsartiger Heftigkeit zersetzen, wobei ausser Kohlensäure und Stickstoff hauptsächlich Benzolsulfosäure und deren Ammoniumsalz, sowie kleine Mengen einer pyridinartig riechenden Base auftreten.

4. Wismuthbromid, aus fein gepulvertem Metall und Brom durch mehrtägiges Stehenlassen bereitet, ist orangegelb, krystallinisch,

liefert tiefrothen Dampf, siedet bei 453°, während das Chlorid bei 435—441° kocht.

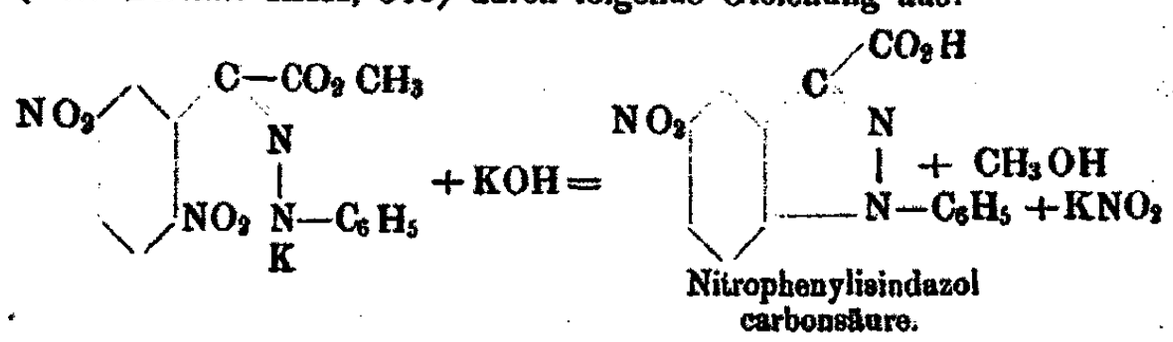
5. Rhodanbenzyl reagirt mit einer alkoholischen Lösung von Natriumäthylat und Chlorbenzyl nach der Gleichung $C_7H_7SCN + 2\,NaOH + C_7H_7Cl = NaCl + NaCN + H_2O + (C_7H_7)_2S + O$, d. h. unter Bildung von Schwefelbenzyl: der Sauerstoff wird natürlich nicht frei, sondern oxydirt einen Theil der Substanz.

6. Beständigkeit des Hydroxylamins. Wird salzsaures Hydroxylamin mit starker Kalilauge destillirt, so ist im Destillat Hydroxylamin nachweisbar. Als das Chlorhydrat 6 Minuten lang mit starker Kalilauge gekocht war, reducirte die Flüssigkeit noch sehr stark Fehling'sche Lösung.

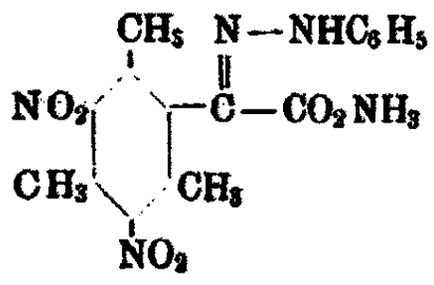
7. Beobachtung an Dynamit. Man sollte meinen, dass jeder Explosionskörper für sich selbst auch der beste Explosionserreger sein müsse, da die Explosionswelle keines anderen Körpers seiner eignen in gleichem Maasse ähnlich sein kann: Verfasser beobachtete aber merkwürdigerweise, als er Dynamit durch ein tief in die Dynamitmasse eingedrücktes Zündhütchen zur Explosion brachte, dass ein erheblicher Theil des Sprengstoffs unzersetzt umher gestreut wurde.

Gabriel.

Ueber die Abkömmlinge des Dinitrophenylessigesters, von Max Dittrich und Victor Meyer (*Lieb. Ann.* 264, 129—149). Das aus dem *o-p*-Dinitrophenylessigester und Diazobenzolchlorid entstehende Hydrazon liefert ein tiefblaues Kaliumsalz, welches durch Verseifung der Estergruppe und Abspaltung einer Nitrogruppe in ein gelbes Kaliumsalz übergeht; diesen Uebergang drückte V. Meyer (*diese Berichte* XXII, 319) durch folgende Gleichung aus:



Verfasser haben nun geprüft, ob entsprechende Dinitrosäuren, welche keine Nitrogruppe in Orthostellung enthalten, der Reaction unzugänglich sind. Zu dem Ende haben sie ein Analogon des obigen Dinitrophenylessigesterhydrazons, nämlich das Hydrazon des Dinitromesitylglyoxylsäuremethylesters



bereitet, und es hat sich ergeben, dass letzterer durch kochendes Alkali zwar verseift wird, aber, wie erwartet wurde, der oben erwähnten Reaction ganz unzugänglich ist.

Der neue Ester ist auf folgendem Wege bereitet worden: Mesitylmethylketon $(CH_3)_3C_6H_2 . COCH_3$, aus Mesitylen, Acetylchlorid und Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstofflösung bereitet, siedete bei 235—236°, wurde durch Oxydation mittelst alkalischer Permanganatlösung (nach Glücksmann, *diese Berichte* XXIII, 648) zu Mesitylglyoxylsäure $(CH_3)_3 . C_6H_2 . CO . CO_2H$ oxydirt, welche aus Schwefelkohlenstoff in würfelähnlichen Krystallen anschiesst und unter vorangehendem Erweichen bei 112—115° schmilzt. Sie wird durch Jodwasserstoff und Phosphor reducirt zu Mesitylessigsäure $(CH_3)_3C_6H_2CH_2CO_2H$ (aus heissem Wasser in Nädelchen vom Schmp. 166—167°), welche eine Dinitrosäure $C_{11}H_{12}N_2O_6$ liefert, die in Nädelchen vom Schmp. 243° (aus verdünntem Alkohol) anschiesst und einen Methylester $C_6(CH_3)_3(NO_2)_2(CH_2CO_2CH_3)$ (Blättchen vom Schmp. 140—141° aus Alkohol) liefert. Letzterer lässt sich nicht mit Diazobenzolchlorid combiniren: man erhält aber das gewünschte Hydrazon, wenn man Mesitylglyoxylsäure nitrirt, die entstandene Dinitrosäure[1]) $C_6(CH_3)_3(NO_2)_2COCO_2H$ (aus heissem Wasser in Nädelchen vom Schmp. 178—180°) in den Methylester (aus Alkohol in Nadeln vom Schmp. 158—160°) verwandelt und letzteren durch Phenylhydrazin in das Hydrazon des Dinitromesitylglyoxylsäuremethylestes $C_6(CH_3)_3(NO_2)_2C : (N_2HC_6H_5) . CO_2CH_3$ verwandelt, welcher aus Alkohol in gelben Nädelchen anschiesst und unter vorherigem Erweichen bei 197—198° schmilzt. —

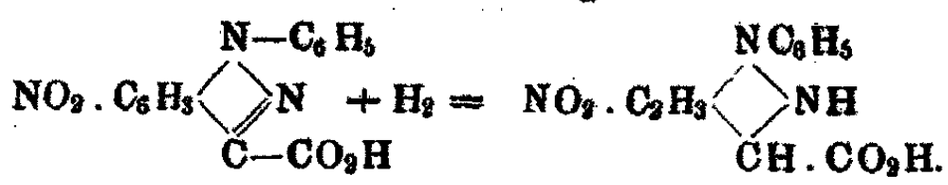
Aus der mit der Mesitylglyoxylsäure isomeren Pseudocumylglyoxylsäure $C_6H_2(CH_3)_3COCO_2H$ (1 : 2 : 4 : 5), welche Nadeln vom Schmp. 75° bildet und durch Oxydation von Pseudocuminylmethylketon $C_6H_2(CH_3)_3 . COCH_3$ (Sdp. 249—252°) entsteht, müsste durch Dinitriren eine Säure hervorgehen, welche 1 NO_2 in Orthostellung zu $(CO . CO_2H)$ enthält: die Einführung zweier Nitrogruppen gelang aber nicht.

Gabriel.

Ueber die Einwirkung von Zinnchlorür auf Nitrophenylindazolcarbonsäure, von L. Schulhöfer (*Lieb. Ann.* 264, 149—152). Das einzige Mittel, die genannte Säure (vergl. *diese Berichte* XXI, 1307; auch das vorangeh. Ref.) zu reduciren, ist die Anwendung von alkoholischem Zinnchlorür in der Wärme: die dabei entstandene Lösung wird verdünnt und mit Schwefelwasserstoff behandelt, worauf sich aus dem Filtrat bei genügender Concentration weisse, aus heissem

[1]) Das aus dieser Säure selber bereitete Hydrazon bildet gelbe Nädelchen, welche bei 202° unter Zerfall schmelzen.

Wasser krystallisirbare Nädelchen vom Schmp. 235° abscheiden, welche nicht die Formel der entsprechenden Amidoverbindung besitzen, sondern nach der Formel $C_{14}H_{11}N_3O_4$ zusammengesetzt sind; die Reaction ist demnach muthmaasslich wie folgt verlaufen:



Gabriel.

Ueber Oxime unsymmetrischer Ketone, von A. Schäfer (*Lieb. Ann.* 264, 152—160). Verfasser vermochte nicht aus Brenztraubensäure, Lävulinsäure, Acetophenon und Methyldesoxybenzoïn, wohl aber aus *p*-Brombenzophenon und Benzoylanisol zwei isomere Oxime darzustellen. Unsymmetrische Ketone können also isomere Oxime bilden (vergl. Auwers und V. Meyer, sowie Hantzsch, *diese Berichte* XXIII und XXIV).

1. *p*-Brombenzophenon vom Schmp. 81.5—82° (1 Mol.) wird mit 3 Mol. salzsaurem Hydroxylamin und 9 Mol. Natron in wässerig-alkoholischer Lösung stehen gelassen (bis eine mit Wasser verdünnte Probe auf Natronzusatz klar erscheint), dann wird mit verdünnter Salzsäure genau neutralisirt, worauf das Oxim, $C_{13}H_{10}NOBr$ (Blättchen vom Schmp. 165—166°), ausfällt; letzteres bildet ein Acetylderivat (Schmp. 160.5°) und einen Benzyläther (Schmp. 89 bis 90°). Das zweite, niedrig schmelzende Oxim, welches bei 107° zu schmelzen beginnt und bei 110—111° völlig klar ist, entsteht, wenn man 1 Mol. Keton in 90proc. Alkohol mit 3 Mol. Hydroxylaminchlorhydrat und 9 Mol. Natron in conc. wässeriger Lösung einige Stunden stehen lässt (bis eine mit Wasser verdünnte Probe auf Natronzusatz klar erscheint), dann mit Salzsäure genau neutralisirt, nach 2 Stunden abfiltrirt und das Filtrat in einer Schaale einige Tage sich selbst überlässt: nach 4—5 Tagen hat sich alles niedrig schmelzende Oxim abgesetzt. Letzteres wird durch Erwärmen mit Alkohol mehr oder minder völlig in das hochschmelzende Oxim verwandelt, und giebt ein Acetylproduct (121°) und einen Benzyläther (99—100°).

2. Benzoylanisol (*p*-Methoxylbenzophenon) giebt zwei Oxime, und zwar vom Schmp. 138—140° bezw. 115—116°, deren Acetylderivate bei 133—135° bezw. 52—53° und deren Benzyläther bei 59—60.5° resp. 73—74° schmelzen (vergl. Hantzsch, *diese Berichte* XXIV, 53).

Gabriel.

Ueber Oxime halogenirter Benzophenone, von Eduard Hoffmann (*Lieb. Ann.* 264, 160—169). Die vorliegende Abhandlung zeigt, dass die bei unsymmetrischen halogenirten Benzophenonen auf-

tretende Raumisomerie des Oxims (vergl. vorangeh. Abhdlg.) bei den symmetrischen fehlt.

m-Dibrombenzophenon, welches durch Bromiren von Benzophenon entsteht und nach Versuchen von V. Meyer und seinen Schülern (*diese Berichte* XXIII, 609) nur ein Oxim liefert, ist in der That symmetrisch, denn es lässt sich mit Beckmann'scher Mischung in Brombenzoyl-*m*-bromanilin vom Schmp. 146° umlagern, welches durch alkoholisches Kali bei 100° in *m*-Brombenzoësäure und *m*-Bromanilin zerfällt.

p-Dibrombenzophenon, durch 1—2tägiges Erhitzen auf dem Wasserbade aus einem Gemisch von Brombenzol, *p*-Brombenzoylchlorid (Sdp. 134° [33 mm] Schmp. 43—44°), Aluminiumchlorid und Schwefelkohlenstoff entstehend, schmilzt bei 172—173° (Blättchen) und liefert nur ein Oxim, welches bei 142° sintert, bei 145° erweicht und bei 149—150° schmilzt.

p-Dijodbenzophenon (Schmp. 233—234°, Blättchen), liefert ein Oxim vom Schmp. 171—173°.

p-Jodbenzophenon, analog dem vorangehenden Keton mittelst *p*-Jodbenzoylchlorids (Nadeln vom Schmp. 77—78°) bereitet, schmilzt bei 102—103° und liefert 2 Oxime, welche bei 178° und bei 132—134° schmelzen und von denen ersteres durch Erhitzen auf etwa 145° in letzteres übergeht. Gabriel.

Ueber das *m*-Brombenzophenon und seine Oxime, von Werner Kottenhahn (*Lieb. Ann.* 264, 170—174). *m*-Brombenzophenon vom Schmp. 77°, aus *m*-Brombenzoylchlorid (Sdp. 239°) und Benzol bereitet, giebt ein bei ca. 154° schmelzendes Gemisch zweier Oxime, welche sich durch ihre verschiedene Acidität (siehe V. Meyer, das 5. vorangehende Referat) trennen lassen in ein α-Oxim (farblose Prismen vom Schmp. 168°) und ein β-Oxim (weingelbe würfelähnliche Krystalle vom Schmp. 134°). Letzteres geht bei 150° (in 2 Tagen) in ersteres über. Aus dem α- [resp. β-Oxim] entsteht ein Acetylester vom Schmp. 89.5° [bezw. 78—79°], ein Benzylester vom Schmp. 73° [bezw. 77°] und durch die Beckmann'sche Umlagerung *m*-Brombenzoylanilid vom Schmp. 137° [bezw. Benzoyl-*m*-bromanilid vom Schmp. 120°]. Gabriel.

Ueber das symmetrische *p*-Dichlorbenzophenon und seine Oxime, von M. Dittrich (*Lieb. Ann.* 264, 174—178). Die genannte Dichlorverbindung, aus Chlorbenzol und *p*-Chlorbenzoylchlorid (Schmp. 16°) erhalten, bildet Blättchen vom Schmp. 144—145°, liefert nur ein Oxim (vergl. die vorangehenden Referate) in Nädelchen, welche bei 133° erweichen und bei 135° schmelzen, und wird durch Schwefelsäure in *p*-Chlorbenzoyl-*p*-chloranilid vom Schmp. 207—208° umgelagert. Gabriel.

Ueber das »Diphenylfurazan« und einige Derivate der Oxime, von F. D. Dodge (*Lieb. Ann.* 264, 178—187). Das von Auwers und V. Meyer (*diese Berichte* XXI, 810) aus Benzildioxim durch Wasserabspaltung erhältliche Diphenylfurazan, $C_6H_5.\begin{matrix}C & — & C\\ \ddot{N} & & \ddot{N}\end{matrix}.C_6H_5$ / $N.O.N$, krystallisirt rhombisch, schmilzt bei 94°, destillirt in kleinen Proben theils unzersetzt, theils unter Zerfall in Benzonitril und Phenylisocyanat, und lagert sich durch längeres Erhitzen zum Theil in Dibenzenylazoxim, $C_6H_5.C\overset{N}{\underset{N.O}{<\!\!>}}C.C_6H_5$ um. Diphenylfurazan wird durch Salpeterschwefelsäure in ein bei 218—220° schmelzendes Dinitroderivat verwandelt.

Wirkung des Phosphorpentasulfids auf einige Oxime: Benzophenonoxim wird in geschwefeltes Benzanilid verwandelt und Acetoxim in ein Ammoniumsalz, $PS(OH)(ONH_4)$ (zweifachsaures monothiophosphorsaures Ammonium), übergeführt, welches aus Wasser in grossen Prismen anschiesst und bei 146—150° schmilzt.

Gabriel.

Zur Kenntniss des Diphenylenoxyds, von P. Galewsky (*Lieb. Ann.* 264, 187—193). Verfasser hat gefunden, dass die Indifferenz des Xanthons, $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\O\end{matrix}>C_6H_4$, gegen Hydroxylamin und Phenylhydrazin (*diese Berichte* XVII, 807) nicht etwa durch die Gruppe $.C_6H_4.O.C_6H_4.$ verursacht sein kann, da das aus dem Diphenylenoxyd erhältliche Keton, $\begin{matrix}CH_3.CO.C_6H_4\\ \dot{C}_6H_4\end{matrix}>O$ (Acetyldiphenylenoxyd), mit den genannten Agentien reagirt. — Zur Darstellung des genannten Ketons wird Diphenylenoxyd (Schmp. 86—87°, Sdp. 282.5—283°) in Schwefelkohlenstoff mit Aluminiumchlorid und Acetylchlorid behandelt; das gewonnene Acetyldiphenylenoxyd krystallisirt aus verdünntem Alkohol in Nadeln vom Schmp. 80—81°, liefert ein Oxim in Blättchen oder Nadeln vom Schmp. 145—146° und ein Hydrazon in gelbbraunen Prismen, welche bei 132—133° unter Bräunung und Zerfall schmelzen.

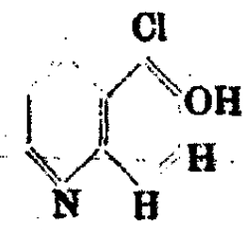
Diamidodiphenylenoxyd schmilzt bei 188° und krystallisirt aus Alkohol in gelben Nadeln. — Hydrazinhydrat und Xanthon wirken bei 150° fast gar nicht aufeinander ein. Gabriel.

Ueber die Einwirkung von Chlor auf Oxychinoline, von Th. Zincke (*Lieb. Ann.* 264, 196—228). [I. Mittheilung.]

1. Chlor und B-1-Oxychinolin (*o*-Oxychinolin), von A. Hedebrand; siehe *diese Berichte* XXI, 2977.

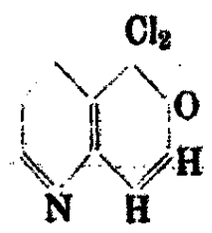
2. Chlor und B-3-Oxychinolin (*p*-Oxychinolin), von Th. Zincke und H. Müller. Die Reaction verläuft in derselben Weise wie beim β-Naphtol: aus letzterem entstehen Chlor-β-naphtol, ein Ketochlorid, $C_{10}H_6Cl_2O$, und schliesslich ein Ketochlorid des Tetrahydronaphtalins (*diese Berichte* XXI, 3378, 3540; XXII, 1024); aus dem *p*-Oxychinolin bilden sich:

I



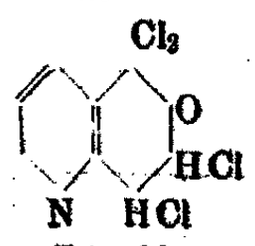
Chlor-B-3-oxychinolin

II



Dichlor-B-3-Ketochinolin

III



Tetrachlor-B-3-Ketohydrochinolin

II liess sich nicht isoliren.

I und III entstehen neben einander, wenn man Chlor in eine kalt gehaltene Lösung von Oxychinolin in 10 Th. Eisessig einleitet. Die Trennung beider ist leicht: man saugt die chlorhaltige Flüssigkeit ab, wäscht den krystallinischen Rückstand mit Eisessig und übergiesst ihn mit Wasser, wobei das Chlorhydrat von I in Lösung geht, während III ungelöst bleibt.

B-4-3-Chloroxychinolin (= I) bildet Nadeln (aus Alkohol) vom Schmp. 198°, sublimirt bei höherer Temperatur, liefert die Derivate: $(C_9NH_5Cl.OH)HCl$, in gelben Krystallen, welche über 200° sich zersetzen, $(C_9NH_5ClOH)_2H_2PtCl_6 + 2H_2O$, in Nädelchen, $(C_9NH_5Cl.OH)_2H_2SO_4$, als Pulver und $C_9NH_5ClO.C_2H_3O$, in Nadeln vom Schmp. 102°.

B-2,4,3-Dichloroxychinolin, $C_6H_3N<\begin{matrix}CCl:C(OH)\\CH:CCl\end{matrix}$, wird am bequemsten aus III durch Kochen mit Wasser und Natriumbisulfit bereitet, bildet Nadeln vom Schmp. 217° (aus Alkohol), sublimirt bei höherer Temperatur und liefert ein Chlorhydrat (mit $2H_2O$) in Körnern, ein wasserfreies Platinsalz und ein Acetylderivat in Nadeln vom Schmp. 130° (aus Alkohol).

B-1,2,4,3-Trichloroxychinolin, $C_6H_3N<\begin{matrix}CCl:C(OH)\\CCl:CCl\end{matrix}$, entsteht beim Kochen des Tetrachlorketochinolins (s. unten) mit Wasser unter Zusatz von Natriumbisulfit, krystallisirt aus Benzol oder Alkohol in Nadeln vom Schmp. 244° und giebt ein Chlorhydrat ($+ 1H_2O$) in Prismen und ein Acetylderivat in Nadeln, welche bei 130° sintern und bei 139° schmelzen.

B-2, 4, 3-Trichlorketochinolin, $C_6H_3N<\begin{matrix}CCl_2.CO\\CH:CCl\end{matrix}$, wird erhalten durch Erhitzen des Tetrachlorketohydrochinolins mit Wasser und schiesst aus Aetherbenzin in Krystallen vom Schmp. 105—106° an; sein Chlorhydrat zersetzt sich schon beim Liegen an der Luft.

B-1, 2, 4, 3-Anilidodichloroxychinolin,

$$C_6H_3N<\begin{matrix}CCl=C(OH)\\C(NHC_6H_5):CCl\end{matrix},$$

entsteht in 2 Formen (Phenol- und Ketonform?), wenn man Anilin mit dem vorher genannten Trichlorketochinolin in Alkohol zusammenbringt; beide Formen — die eine bildet farblose Nadeln, die andere orangefarbene bis granatrothe, fast schwarze würfelähnliche Krystalle — schmelzen bei 154°; ihr Chlorhydrat krystallisirt in bräunlichen Prismen, ihre Acetylverbindung in gelben Blättchen vom Schmp. 170°.

B-1, 2, 4, 3-Tetrachlorketochinolin, $C_6H_3N<\begin{matrix}CCl_2.CO\\CCl:CCl\end{matrix}$, entsteht aus Chlor und Trichloroxy- oder (zweckmässiger) Trichlorketo- oder Dichloroxychinolin, tritt in hellgelben Tafeln vom Schmp. 82—83° (aus Benzin) auf, ist nur schwach basisch und giebt bei der Behandlung mit Anilin zwei Producte, nämlich: 1. B-1, 2, 4, 3-Anilidotrichlorketochinolin, $C_6H_3N<\begin{matrix}CCl_2=CO\\C(NHC_6H_5):CCl\end{matrix}$ (aus Eisessig in bräunlichgelben Prismen, welche bei 200—202° unter Schäumen und Dunkelfärbung schmelzen), 2. B-2, 3, 4, 1-Monochloranilidochinolinanilid, $C_6H_3N<\begin{matrix}CO=CNHC_6H_5\\C(NC_6H_5).CCl\end{matrix}$, in *dunkel granatrothen Blättchen oder Nadeln* (aus Alkohol oder Eisessig), welche bei 180° unter Dunkelfärbung und Zerfall schmelzen und sich umsetzen a) durch Kochen mit verdünnter Natronlauge und etwas Alkohol zu B-2, 3, 4, 1-Chloroxychinolinchinonanilid, $C_6H_3N<\begin{matrix}CO=C.(OH)\\C(NC_6H_5).CCl\end{matrix}$ (tiefrothe, metallglänzende Krystalle vom Schmp. 195°), b) durch Kochen mit salzsäurehaltigem Alkohol zu B-2, 3, 1, 4-Chloroxychinolinchinon, $C_6H_3N<\begin{matrix}CO.C(OH)\\CO.C.Cl\end{matrix}$ (dunkelrothbraune Nädelchen, welche bei 280° unter Zerfall schmelzen und noch basische Natur besitzen.

B-1, 2, 4, 3-Tetrachlorketo-1, 2-hydrochinolinhydrat, $C_6H_3N<\begin{matrix}CCl_2.CO\\CHCl.CHCl\end{matrix}$, H_2O, das Endproduct der Einwirkung von Chlor auf *p*-Oxychinolin (= III; siehe oben), ist hellgelb, körnig-krystallinisch, bräunt sich gegen 180°, schmilzt unter Zerfall gegen 200° und besitzt keine basischen Eigenschaften. Gabriel.

Ueber Hydroxylävulinsäure und Acetacrylsäure, von Ludwig Wolff (*Lieb. Ann.* 264, 229—260). Bei der Einwirkung von Soda auf Bromlävulinsäure, $CH_3 . CO . CHBr . CH_2 . CO_2H$, entstehen β-Hydroxylävulinsäure, $CH_3 . CO . CH(OH) . CH_2 . CO_2H$, und Acetacrylsäure, $CH_3 . CO . CH : CH . CO_2H$. Verfasser hat die Darstellung und das Verhalten derselben bereits in *diesen Berichten* XX, 425 beschrieben und über das Verhalten der Bromlävulinsäure gegen Anilin und Ammoniak Mittheilungen gemacht (*diese Berichte* XXI, 123, 3360). — Aus der vorliegenden Abhandlung sei zur Ergänzung der früheren Angaben Folgendes angeführt.

I. β-Hydroxylävulinsäure, $C_5H_8O_4$, verwandelt sich beim längeren Verweilen im Exsiccator oder durch Erhitzen auf 150° in ihr Lactid, $C_{10}H_{12}O_6$, welches schwer in Wasser lösliche Nadeln darstellt, bei 238° erweicht und um 240° unter Gasentwickelung schmilzt. Die Säure wird 1. in alkoholischer oder ätherischer Lösung durch Phenylhydrazin übergeführt in Diacetylosazon:

$$CH_3 . CO . CH(OH) . CH_2 . CO_2H + 2\,C_6H_5N_2H_3$$
$$= CH_3 . C(:N_2HC_6H_5) . C(:N_2HC_6H_5) . CH_3 + 2\,H_2O + CO_2 + H_2,$$

und 2. durch Hydroxylamin verwandelt in Isonitrosohydroxyvaleriansäure (β-Ketoximmilchsäure) $CH_3 . C(:NOH) . CH(OH) . CH_2 . CO_2H$, welche aus Wasser in Prismen oder Tafeln anschiesst, bei 145° unter Kohlensäureentwickelung schmilzt, die krystallisirten Salze $(C_5H_8NO_4)_2Ca + 1$ (oder $1^1/_2$?)H_2O und $C_5H_8NO_4Ag$ liefert und beim Schmelzen complex zerfällt, indem u. A. Tetramethylpyrazin $C_4N_2(CH_3)_4$ und eine Verbindung desselben mit Diacetyldioxim auftritt.

II. β-Acetylacrylsäure, $CH_3COCHCHCO_2H$ (theilweise gemeinsam mit V. v. Karpiuski bearbeitet), wird zweckmässiger bereitet, indem man Bromlävulinsäure unter Ausschluss des Wassers mit trockenem Natriumacetat auf 100° erhitzt (90 pCt. Ausbeute). Ihr Aethylester siedet bei 206—207° und hat $d_{0°} = 1.057$.

Die Acetacrylsäure liefert

1. mit Hydroxylamin: β-Ketoximacrylsäure, $CH_3 . C(:NOH) . CH : CH . CO_2H$ in blumenkohlartigen, krystallinischen Massen, welche bei 204° sich bräunen und bei 206° unter Schäumen schmelzen ($[C_5H_6NO_3]_2Ba$, Täfelchen); 2. mit Phenylhydrazin: Phenylhydrazonacetacrylsäure, $CH_3 . C(:N_2HC_6H_5) . CH : CH . CO_2H$, in gelben Nadeln (vergl. Decker, *diese Berichte* XXI, 2937), welche rasch erhitzt bei 160° unter Gasentwickelung schmilzt und unter Wasserabspaltung anscheinend in Ach's Phenylmethylpyridazon, $C_{11}H_{10}N_2O$ (*diese Berichte* XXII, Ref. 673) übergeht; 3. mit Barytwasser: Aceton, Oxalsäure und eine zweibasische Säure, $C_9H_8O_5$ (Warzen vom Schmp. 207°); 4. mit Natriumamalgam: Lävulinsäure, Valero-

lacton und *n*-Valeriansäure; 5. mit Bromwasserstoff: α-Bromlävulinsäure, $CH_3 . CO . CH_2 . CHBr . CO_2H$, in Täfelchen vom Schmp. 79—80° (aus Schwefelkohlenstoff) und Dibromlävulinsäure vom Schmp. 114—115°.

Die α-Bromlävulinsäure wird durch kochendes Wasser oder Alkalicarbonat in α-Hydroxylävulinsäure, $CH_3 CO CH_2 CH (OH) CO_2H$ verwandelt, welche aus Chloroform oder Wasser in Nadeln anschiesst, die bei 100° sintern, bei 103—104° schmelzen und bei 100° in das Lactid, $C_{10}H_{12}O_6$ (salmiakähnliche Nadeln, bei 263° unter Bräunung schmelzend) übergehen. Gabriel.

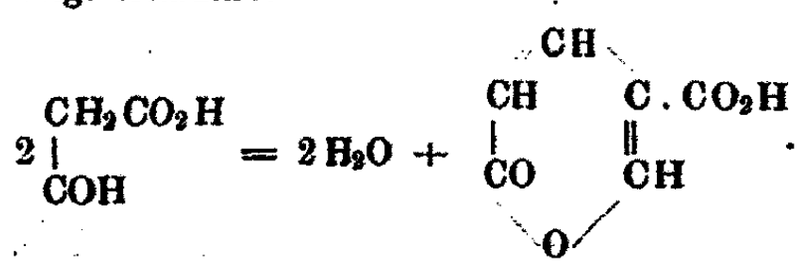
Ueber Spaltungsproducte der α-Oxysäuren, von H. von Pechmann [IV. Abhandlung] (*Lieb. Ann.* 264, 261—309), (vergl. die früheren Arbeiten in *diesen Berichten* XXIV, Ref. 119). Ueber die Cumalinsäure und das Cumalin, die Muttersubstanz des Cumarins. Aus älteren und neueren Arbeiten über Glieder der Milchsäurereihe konnte die Regel abgeleitet werden, dass unter gewissen Bedingungen die α-Oxysäuren sich in Ameisensäure und einen Aldehyd oder ein Keton spalten lassen (vergl. z. B. die Ueberführung der Citronensäure in Acetondicarbonsäure loc. cit.). Die vorliegende Untersuchung zeigt, dass die Aepfelsäure jener Regel folgt.

Aus dieser Säure entsteht nämlich durch concentrirte Schwefelsäure gemäss der Gleichung:

$$\begin{array}{l} CH_2 . COOH \\ | \\ CH(OH)CO_2H \end{array} = \begin{array}{l} CH_2 . COOH \\ | \\ CHO \end{array} + HCOOH.$$

Der Halbaldehyd der Malonsäure, welcher aber unter den Versuchsbedingungen sich sofort zu Cumalinsäure (*diese Berichte* XVII, 936) und zum kleinsten Theil (ca. 1 pCt.) in Trimesinsäure (*diese Berichte* XX, 537, 2930) condensirt.

Bereits auf Grund seiner früheren Untersuchungen (*diese Berichte* XVII, 929, 1646); XVIII, 317) hatte Verfasser die Bildung der Cumalinsäure aus dem Halbaldehyd der Malonsäure (= Formylessigsäure) wie folgt formulirt:



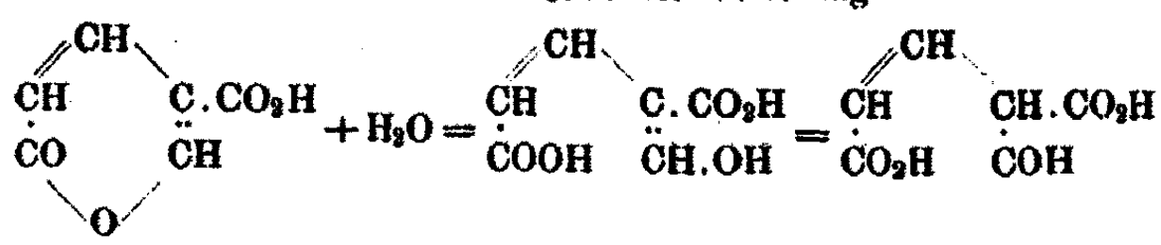
Durch die vorliegende Abhandlung ist neues Beweismaterial für diese Constitutionsformel erbracht worden.

Die wichtigsten Resultate sind folgende:

1. Der Ester der Formylessigsäure (W. Wislicenus, *diese Berichte* XX, 2930) geht durch Vitriolöl in Cumalinsäure (und durch Condensation mit Resorcin in Umbelliferon) über: Die intermediäre Entstehung der Formylessigsäure bei Bereitung der Cumalinsäure aus Aepfelsäure ist also so gut wie bewiesen.

2. Aus Cumalinsäure kann wieder Formylessigsäure regenerirt und als Oxim (β-Nitrosopropionsäure) oder als Condensationsproduct (Trimesinsäure $C_9H_6O_6$) gefasst werden (s. unten).

3. Die Cumalinsäure ist eine einbasische Säure und ein δ-Lacton, welches durch Wasseraufnahme nach der Gleichung

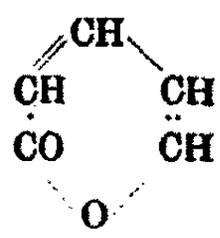


in Formylglutaconsäure übergeht: letztere liess sich nicht isoliren, aber an ihren Spaltungsproducten erkennen, denn sie liefert als β-Ketosäure

a) bei der Ketonspaltung: CO_2 und Crotonaldehyd $CH_3.CH{:}CH.COH$ (durch Umlagerung aus primär entstandenem $CH_2:CH.CH_2.COH$);

b) bei der Säurespaltung: HCO_2H und Glutaconsäure $CO_2H.CH:CH.CH_2.CO_2H$ (s. unten).

5. Die Cumalinsäure, d. i. die Monocarbonsäure des Cumalins lässt sich (durch Destillation ihres Quecksilberoxydsalzes im Wasserstoffstrome) in Kohlensäure und Cumalin



zerlegen (s. unten).

6. Nach Constitution und Eigenschaften ist letzteres als Muttersubstanz der Cumarine zu betrachten.

Aus dem experimentellen Teile der Arbeit sei Folgendes angeführt:

I. Cumalinsäure. Die ausführlich mitgetheilte Darstellung aus Aepfelsäure ergiebt etwa 80 pCt. der theoretischen Ausbeute. Die Säure wird bei 200° röthlich, schmilzt bei 205—210° unter theilweisem Zerfall, löst sich wenig in kaltem, besser in heissem Wasser (unter partiellem Zerfall), liefert bei der Oxydation nicht Fumarsäure (entgegen der älteren Angabe in *diesen Berichten* XVII, 938), lässt sich sicher nachweisen durch das Anil (*diese Berichte* XVII, 2392),

und liefert die krystallisirten Salze $(C_6H_3O_4)_2Mg + 6aq$, $(C_6H_3O_4)_2Zn + 6aq$, $(C_6H_3O_4)_2Ba + 2aq$, den Methylester $C_7H_6O_4$ (Schmp. 73—74°, Sdp. 250—260°), den Aethylester $C_8H_8O_4$ (Schmp. 36°, Sdp. 262—265°) und das Chlorid $C_5H_3O_2 . COCl$, einen krystallinischen Kuchen vom Sdp. ca. 180° bei 80 mm.

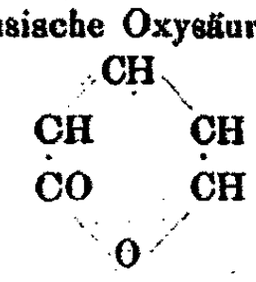
II. Spaltungen der Cumalinsäure: a) *zu Derivaten bezw. Condensationsproducten der Formylessigsäure.*

1. β-Nitrosopropionsäure, $CH(NOH) . CH_2 . CO_2H$, wird erhalten, wenn man je 20 g Cumalinsäure und salzsaures Hydroxylamin in 100 ccm Wasser mit 140—145 ccm Natronlauge (1 : 5) unter Kühlung versetzt und dann auf dem Wasserbade erwärmt, bis (nach 10—20 Minuten) man aus einer angesäuerten Probe durch Aether eine in Nädelchen krystallisirende Substanz extrahiren kann. Durch 20malige Extraction gewinnt aus der angesäuerten Mischung die Nitrosopropionsäure, welche bei 117—118° unter plötzlichem Aufschäumen schmilzt, ein Acetylproduct in Prismen vom Schmp. 144—145° liefert, durch kochende verdünnte Schwefelsäure in $NH_3O + CO_2 + CH_3COH$ zerlegt und durch Natriumamalgam und Kohlensäure (v. Baeyer) zu β-Alanin reducirt wird.

2. Trimesinsäuremonomethylester, $C_6H_3(CO_2H)_2(CO_2CH_3) + 1H_2O$, entsteht, wenn man Cumalinsäuremethylester in Kalilauge löst, oder in wässrigem Alkohol mit Baryumcarbonat einige Stunden lang erwärmt, oder mit Wasser mehrere Tage lang stehen lässt; der neue Ester fällt aus kochendem Wasser als Krystallpulver vom Schmp. 205—208°, wird bei 105° wasserfrei, und giebt verseift die Trimesinsäure $C_6H_3(COOH)_3$ vom Schmp. 345—350°, deren Aethyl- resp. Methylester bei 133° resp. 144° schmelzen.

b) *zu Spaltungsproducten der Formylglutaconsäure:* Die Ketonspaltung (zu Crotonaldehyd) wird durch kochende verdünnte Schwefelsäure oder bequemer durch Erhitzen mit Wasser im Einschlussrohr, vorgenommen. Die Säurespaltung (zu Glutaconsäure) wird durch Kochen des cumalinsauren Magnesiums mit Baryumhydrat bewerkstelligt.

III. Cumalin, $C_5H_4O_2$, (s. oben) ist ein Oel, färbt sich an der Luft dunkel, riecht cumarinähnlich, siedet unzersetzt bei 120° und 30 mm, unter geringem Zerfall bei 206—209° und 717 mm, hat $d^{19.5°}_{4°} = 1.20006$, ist der einfachste Vertreter ungesättigter fetter δ-Lactone, ist gegen Alkali- und Baryumcarbonat beständig (wie das Cumarin) und wird durch Alkalien unter Wasseraufnahme in eine einbasische Oxysäure:



$$+ H_2O = CO_2H . CH : CH . CH : CH . OH$$

verwandelt, welche wahrscheinlich in eine Aldehydsäure $CO_2H.CH:CH.CH_2.CO_2H$ übergeht, aus der dann (wie bei ihrer Entstehung aus Cumalinsäure, s. oben), Kohlensäure und Crotonaldehyd hervorgeht.

Gabriel.

Verhalten des Dimethylpiperidins und verwandter Basen gegen Chlorwasserstoff, von G. Merling (*Lieb. Ann.* 264, 310—351). Das sogenannte Dimethylpiperidin, $C_7H_{15}N$, welches nach A. W. v. Hofmann durch Destillation aus Dimethylpiperidinammoniumhydrat entsteht und durch Destillation im Salzsäurestrome gespalten wird in Chlormethyl und das ebenfalls tertiäre Methylpiperidin, ist

nach v. Hofmann: nach Ladenburg:

$$CH_2<\begin{matrix}CH_2.CH(CH_3)\\CH_2.CH_2\end{matrix}>NCH_3 \quad , \quad CH_2:CH.CH_2.CH_2.CH_2.N(CH_3)_2$$

zu formuliren. Die Rückbildung von Methylpiperidin aus dieser Base kann man nach Roser (*diese Berichte* XIX, 1601) unter Benutzung der zweiten Formel im Sinne folgender Gleichungen erklären:

$$CH_2:CHCH_2CH_2CH_2N(CH_3) + 2HCl = CH_2Cl(CH_2)_4N(CH_3)_2HCl$$
$$= CH_2<\begin{matrix}CH_2.CH_2\\CH_2.CH_2\end{matrix}>N(CH_3)_2Cl + HCl$$
$$= CH_2<\begin{matrix}CH_2.CH_2\\CH_2.CH_2\end{matrix}>NCH_3 + CH_3Cl + HCl.$$

Verfasser zeigt nun in vorliegender Abhandlung, dass in der That Roser's Erwartungen entsprechend Chlorwasserstoff addirt wird, dass diese Addition aber wie folgt verläuft:

$$\underset{\text{sog. Dimethylpiperidin}}{CH_2:CH(CH_2)_3N(CH_3)_2} + 2HCl = \underset{\text{salzs. Hydrochlordimethylpiperidin}}{CH_3.CHCl.(CH_2)_3.N(CH_3)_2HCl};$$

die durch Natronlauge frei gemachte Hydrochlorbase lagert sich beim Erwärmen um in

$$\begin{matrix}CH_2.CH(CH_3)\\CH_2.CH_2\end{matrix}>N(CH_3)_2Cl$$

Dimethyl-α-methylpyrrolidinammoniumchlorid

und letzteres zerfällt beim Erwärmen in

$$CH_3Cl + \begin{matrix}CH_2.CH(CH_3)\\CH_2.CH_2\end{matrix}>NCH_3$$

Methyl-α-methylpyrrolidin.

(Hofmann's Dimethylpiperidin ist also als Butylallylcarbindimethylamin und sein Methylpiperidin als Methyl-α-methylpyrrolidin aufzufassen.)

Zur weiteren Bestätigung des angegebenen Reactionsverlaufs hat Verfasser 2 Basen von ähnlicher Constitution wie v. Hofmann's Dimethylpiperidin, nämlich

Butallylmethylcarbinamin, $CH_2:CH.(CH_2)_2.CH(CH_3)NH_2$, und Butallylmethylcarbindimethylamin, $CH_2:CH(CH_2)_2CH(CH_3)N(CH_3)_2$, auf ihr Verhalten gegen Salzsäure geprüft und unter analogen Bedingungen in der That ebenfalls Pyrrolidinbasen nämlich

$$\begin{matrix} CH_2 . CH(CH_3) \\ CH_2 . CH(CH_3) \end{matrix}\!\!>NH \quad \text{resp.} \quad \begin{matrix} CH_2 . CH(CH_3) \\ CH_2 . CH(CH_3) \end{matrix}\!\!>NCH_3$$

$\alpha\alpha_1$-Dimethylpyrrolidin Methyl-$\alpha\alpha_1$-methylpyrrolidin

erhalten.

Im Anschluss hieran versuchte Verfasser Ladenburg's α-Pipecolin nach Hofmann's Methode abzubauen, erhielt jedoch bei der Destillation des Dimethyl-α-pipecolinammoniumoxydhydrates $CH_2<\begin{matrix} CH_2 . CH(CH_3) \\ CH_2 . CH_2 \end{matrix}\!\!>N(CH_3)_2OH$ statt des erwarteten Butallylcarbindimethylamins (s. Formel oben) das isomere Pentallylcarbindimethylamin, $CH_2:CH.(CH_2)_4.N(CH_3)_2$; das Chlorhydrat dieser Base addirt ebenfalls Chlorwasserstoff, aber die daraus isolirte freie Hydrochlorbase erleidet schwieriger als die Salzsäureadditionsproducte der vorgenannten 3 ungesättigten Basen die Umwandlung in ein Ammoniumchlorid; aus letzterem gewinnt man Methyl-α-pipecolin, $CH_2<\begin{matrix} CH_2 . CH(CH_3) \\ CH_2 . CH_2 \end{matrix}\!\!>NCH_3$.

Aus dem experimentellen Theile der Abhandlung sei Folgendes angeführt:

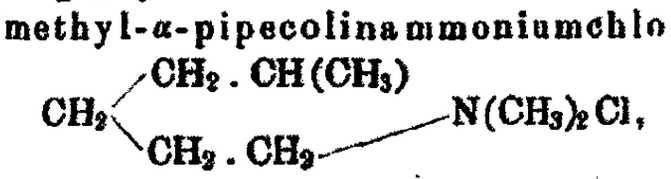
I. Chlorwasserstoff und v. Hofmann's Dimethylpiperidin (Butallylcarbindimethylamin) vereinigen sich bei 130—160° (oder bei Anwendung von gesättigter, wässriger Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur) zu salzsaurem Hydrochlordimethylpiperidin, einem krystallinisch erstarrenden Syrup (Goldsalz $C_5H_{10}ClN(CH_3)_2HAuCl_4$, goldgelbe Blätter); die daraus mit Natronlauge abgeschiedene und mit Aether ausgezogene Hydrochlorbase erstarrt, wenn man den Aether auf dem Wasserbade verjagt, unter freiwilliger Erwärmung auf 150° zu einer Krystallmasse von Dimethyl-α-methylpyrrolidinammoniumchlorid (Salze daraus: $(C_7H_{16}NCl)_2PtCl_4$ orangerothe Octaëder, $C_7H_{16}NCl.AuCl_3$ goldgelbe Nadeln, $C_7H_{16}NJ$ farblose Würfel und Octaëder). Das Chlorid zerfällt durch stärkeres Erhitzen ohne zu schmelzen in CH_3Cl und Methyl-α-methylpyrrolidin, welches mit Wasser sich mischt, piperidinähnlich riecht, bei 96—97° siedet, $d_{15} = 0.799$ zeigt und dessen Platin- resp. Goldsalz gegen 225° resp. 215—217° unter Zerfall schmelzen. Zum Vergleich wurde das isomere Methylpiperidin (durch Destillation von Dimethylpiperidinammoniumchlorid) bereitet, welches bei 106—107° siedete, $d_{15} = 0.821$ besass und dessen Platin- resp. Goldsalz bei 210—212° resp. 225° unter Gasentwicklung schmolz.

II. Zur Darstellung des Butallylmethylcarbinamins, $CH_2:CH(CH_2)_2CH(CH_3).NH_2$, wurde Allylaceton (Sdp. 128—135°) in das Phenylhydrazon verwandelt und dieses in nahezu siedender, alkoholisch-wässriger Lösung mit Natriumamalgam reducirt; das gleichzeitig entstandene Anilin wurde aus dem mit Schwefelsäure neutralisirten Gemisch beider Basen mit Aether ausgezogen. Die neue Base $C_6H_{13}N$ ist mit Wasser mischbar, siedet bei 117—118°, hat $d_{15°} = 0.779$, giebt krystallisirte Salze und mit Jodmethyl und methylalkoholischem Kali das Ammoniumjodid $C_6H_{11}N(CH_3)_3J$ in Prismen vom Schmp. 199—200°. Letzteres liefert das entsprechende Chlorid, eine zerfliessliche Krystallmasse, welche, bei 150—180° getrocknet, durch stärkeres Erhitzen zerfällt in Chlormethyl und Butallylmethylcarbindimethylamin, $CH_2:CH(CH_2)_2CH(CH_3)N(CH_3)_2$; dasselbe ist nicht mit Wasser mischbar, riecht piperidinartig, siedet bei 138—140°, hat $d_{15°} = 0.780$ und liefert ein krystallisirtes Gold- und Platinsalz.

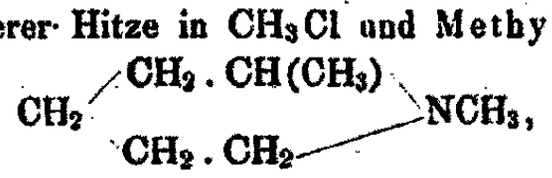
III. Hydrochlorbutallylmethylcarbinamin, $CH_3.CHCl.(CH_2)_2CH(CH_3)NH_2$, entsteht analog der sub I genannten Hydrochlorbase, giebt krystallisirtes Gold-, Platin- und salzsaures Salz und liefert beim Erhitzen im Wasserbade das Chlorhydrat von $\alpha\alpha'$-Dimethylpyrrolidin (*diese Berichte* XXII, 1859; XXIII, 1547).

IV. Hydrochlorbutallylmethylcarbindimethylamin, $CH_3.CHCl.(CH_2)_2CH(CH_3).N(CH_3)_2$, analog der vorangehenden Chlorverbindung bereitet, bildet ein krystallisirtes Chlorhydrat, ein Platin- und Goldsalz vom Schmp. 91—93° bezw. 76—77° und verwandelt sich auf dem Wasserbade in Dimethyl-$\alpha\alpha'$-pyrrolidinammoniumchlorid (Krystallmasse), welches bei stärkerer Hitze ohne zu schmelzen in Chlormethyl und Tafel's 1-2-5-Trimethylpyrrolidin (l. c.) zerfällt.

V. Abbau des α-Pipecolins nach Hofmann's Methode. Aus Dimethyl-α-pipecolinammoniumjodid (Krystalle) wurde das entsprechende Oxydhydrat und aus diesem durch Erhitzen Pentallylcarbindimethylamin, $C_8H_{17}N$ (Sdp. 143—143.5°), $d_{15°} = 0.767$ bereitet, dessen Chlorhydrat bei 180° durch Chlorwasserstoff in salzsaures Hydrochlorpentallylcarbamindimethylamin übergeht; die daraus abgeschiedene ölige Hydrochlorbase verwandelt sich bei 120° in krystallisirtes Dimethyl-α-pipecolinammoniumchlorid,



welches bei stärkerer Hitze in CH_3Cl und Methyl-α-pipecolin,



(Sdp. 126—128°; $d_{15°} = 0.826$, Platinsalz vom Schmp. 180—185°) zerfällt.

VI. Abbau des Pentallylcarbindimethylamins zum Kohlenwasserstoff. Wird die genannte Base durch Jodmethyl in das Jodmethylat $C_8H_7N.CH_3J$ (Blättchen vom Schmp. 126—129°), dies durch Silberoxyd in das Oxydhydrat übergeführt und die Lösung des letzteren eingeengt und schliesslich auf 160° erhitzt, so erhält man Wasser, Trimethylamin, Diallyl, C_6H_{10}, (Sdp. 60—61°, $d_{15°} = 0.697$) und ein mit letzterem Isomeres vom Sdp. 80—83° und $d_{15°} = 0.727$, welches von kalter Chromsäure nicht angegriffen wird und ein Tetrabromid vom Schmp. 160—162° (Blätter) liefert. Die Bildung des Diallyls erklärt sich am einfachsten nach der Gleichung

$$CH_2:CH.(CH_2)_4.N(CH_3)_3OH = H_2O + (CH_3)_3N + (CH_2:CH.CH_2-)_2$$

VII. Der Abbau des Butallylcarbindimethylamins wurde auf demselben Wege, wie sub VI angegeben, vorgenommen und ergab dieselben Kohlenwasserstoffe.

Gabriel.

Berichtigung, von W. Kleeberg (*Lieb. Ann.* 264, 351). Die vom Verfasser beschriebene Verbindung des Formaldehyds mit Gallussäure (*diese Berichte* XXIV, 525) hat bereits Baeyer (*diese Berichte* V, 1094) dargestellt.

Gabriel.

Ueber die Orientirungsfolge bei der Substitution mehrfach substituirter Benzolderivate; 1. Sulfonirung des *o*-Toluidins, von A. Claus und Fr. Immel (*Lieb. Ann.* 265, 67—87). Durch Sulfonirung in der Kälte[1]) mit stark rauchender Schwefelsäure erhält man neben nicht unbeträchtlichen Mengen der *m*-Sulfosäure $C_6H_3(NH_2)(CH_3)(SO_3H)$ (1:2:5) die bekannte *p*-Sulfosäure (1:2:4). Aus letzterer entsteht durch Brom in Eisessig die *o*-Brom-*o*-toluidin-*p*-sulfosäure $C_6NH_2.CH_3.H.SO_3H.H.Br + H_2O$ in glänzenden Nadeln (Barytsalz $[C_7H_7BrNSO_3]_2Ba + 3H_2O$), welche 1. in Wasser durch Brom verwandelt wird in *o*-*p*-Dibrom-*o*-toluidin, $C_6.NH_2.CH_3.H.Br.H.Br$, vom Schmp. 50° (dessen Platinsalz mit $1^1/_2H_2O$ krystallisirt und bei 220° zu zerfallen beginnt) und 2. durch Salzsäure bei 120—130° übergeht in *o*-Brom-*o*-toluidin $C_6.NH_2.CH_3.H_3.Br$.

Die obengenannte *m*-Sulfosäure wird durch ihr leichter lösliches Barytsalz $(C_7H_8NSO_3)_2Ba + 2^1/_2H_2O$ von der gleichzeitig entstandenen *p*-Säure getrennt, krystallisirt aus Wasser in Nadeln

[1]) In der Wärme entsteht nur die *p*-Sulfosäure; ihre Menge ist um so geringer, je sorgfältiger man beim Sulfoniren kühlt.

mit 1 Mol. H_2O, liefert ein Natriumsalz mit $3H_2O$, ein Kalksalz mit $6H_2O$ (auf 1 Ca) und wird durch Brom übergeführt in Hayduck's *o*-*p*-Dibrom-*o*-toluidin-*a*-*m*-Sulfosäure $C_6 . NH_2 . CH_3 . H . Br . SO_3H . Br + H_2O$ (Nadeln, aus Wasser), deren Baryumsalz $8^1/_2 H_2O$ (auf 1 Ba) enthält. Diese Säure giebt, wenn man NH_2 über die Diazoverbindung durch Brom ersetzt, *o*-Di-*m*-tribromtoluol-*p*-sulfosäure, aus welcher durch Elimation von SO_3H *o*-Di-*m*-tribromtoluol (Schmp. 53°) hervorgeht. — Annähernd ähnlich wie bei dem *o*-Toluidin liegen die Verhältnisse bei der Sulfonirung des *p*-Toluidins: in der Kälte wird überwiegend *p*-Toluidin-*m*-sulfosäure ($NH_2 : SO_3H = 1 : 3$) neben wenig *o*-Sulfonsäure gewonnen, während bei höherer Temperatur sich das Verhältniss in gewissem Grade zu Gunsten der letzteren ändert; die erhältliche *p*-Toluidin-*m*-sulfosäure ($+ 1H_2O$) giebt in wässriger Lösung mit Brom gekocht Di-*o*-*m*-tribrom-*p*-toluidin (83°); die *p*-Toluidin-*o*-sulfonsäure ($+ ^1/_2H_2O$) bildet ein Bleisalz ($+ 2H_2O$), welches schwerer löslich ist als das Salz der *p*-Sulfosäure. — Aus Anilin wurde durch Sulfoniren mit rauchender Schwefelsäure in der Kälte ausschliesslich *p*-Sulfosäure gewonnen. — Sulfonirt man *o*-Bromanilin in derselben Weise, wie es für *o*-Toluidin angegeben worden ist, in der Kälte, so erhält man anscheinend ausschliesslich 2-Bromanilin-5-sulfosäure, die also in ihrer Constitution der *o*-Toluidin-*m*-sulfosäure entspricht.

2. Sulfonirung des *p*-Chlornitrobenzols und des *p*-Chloranilins, von Ad. Claus und Chr. Mann (*Lieb. Ann.* 265, 87—95). Aus *p*-Chlornitrobenzol erhält man durch Sulfoniren unter allen Umständen ausschliesslich *o*-Chlor-*a*-*m*-nitrobenzolsulfosäure $C_6Cl . SO_3H . H . NO_2 . H_2 + 2H_2O$, welche aus Wasser in asymmetrischen Krystallen (Messung) anschiesst, die krystallisirten Salze $C_6H_3ClNSO_5 . NH_4 + H_2O$, $C_6H_3ClNSO_5 . K$, $C_6H_3ClNSO_5 . Na + H_2O$, $(C_6H_3ClNSO_5)_2Ba$, $(C_6H_3ClNSO_5)_2Ca + 8H_2O$, $(C_6H_3ClNSO_5)_2Cu + 5H_2O$ und $(C_6H_3ClNSO_5)_2Pb + 7H_2O$, ferner ein Chlorid (89—90°) und ein Amid (185—186°) bildet und sich zur entsprechenden *p*-Chloranilin-*m*-sulfosäure (Nadeln) reduciren lässt, deren Barytsalz (Nadeln) mit $6H_2O$ krystallisirt. — Aus *p*-Chloranilin wird durch Sulfoniren die zuletzt genannte Sulfosäure und ausserdem die leichter lösliche *p*-Chloranilin-*o*-sulfosäure $C_6H_6ClNSO_3 + 2H_2O$ in prismatischen Nadeln erhalten, deren Natriumsalz mit $2H_2O$ und deren Amid in Blättchen vom Schmp. 159° krystallisirt.

Sulfonirung des *m*-Chlornitrobenzols und des *m*-Chloranilins, von Ad. Claus und H. Bopp (*Lieb. Ann.* 265, 95—107). Die bei Bearbeitung dieses Themas früher von Allert, sowie von

Post und Meyer (*diese Berichte* XIV, 1434, 1605) erhaltenen Körper sind hinsichtlich ihrer Constitution nahezu vollkommen undefinirt. Verfasser haben diese Lücke ausgefüllt:

Die *α*-Säure von Post und Meyer ist *m*-Chlor-*m*-nitrobenzolsulfosäure (ihr Amid hat den Schmp. 164—165°), denn sie giebt, wenn man sie zur Amidosäure reducirt hat, nach Eliminirung von NH_3 *m*-Chlorbenzolsulfosäure; überdies gelangt man zur selben *m*-Säure, wenn die Chloramidosäure zur Amidobenzolsulfosäure reducirt und in dieser Cl für NH_2 nach Sandmeyer eingeführt wird. — In analoger Weise ist die Constitution der übrigen Säuren ermittelt worden, nämlich:

o-Chlor-*o*-nitrobenzolsulfosäure, das zweite Product bei Sulfonirung des *m*-Chlornitrobenzols, deren Chlorid bei 180° schmilzt. Aus *m*-Chloranilin entstehen: 1. *m*-Chloranilin-*α*-*o*-sulfosäure, $C_6.SO_3H.NH_2.H.Cl.H_2$ (Post und Meyer); 2. *m*-Chloranilin-*p*-sulfosäure, $C_6.SO_3H.Cl.H.NH_2.H_2$, welche, leichter löslich als jene, nicht rein gewonnen worden ist; ausserdem treten unter Umständen vielleicht noch die *m*-Sulfonsäure und die Mesosulfonsäure auf.

Gabriel.

Untersuchungen über Azole [Fortsetzung]; (vergl. *diese Berichte* XXIII, Ref. 736). 14. Ueber Nitrosoverbindungen der Thiazolreihe, von Eduard Näf (*Lieb. Ann.* 265, 108—128). Die sogenannten Amidothiazole verhalten sich gegen Salpetrigsäure als tautomere Verbindungen im Sinne der beiden Formeln

$$\text{(I)}\ \begin{array}{l} CH\text{——}S \\ |\qquad\ \ | \\ CH.N:C.NH_2 \end{array} \quad \text{und} \quad \text{(II)}\ \begin{array}{l} CH\text{———}S \\ \|\qquad\ \ | \\ CH.NH.C:NH \end{array}$$

(vergl. Traumann, *diese Berichte* XXII, Ref. 19, Wohmann, *diese Berichte* XXIII, Ref. 739).

Formel II stellt die begünstigtere Atomgruppirung dar; denn durch Einwirkung von Alkyljodiden werden zwei monalkylirte Basen gewonnen, die sich nur von II ableiten lassen (s. auch unten). Durch Salpetrigsäure erhält man, wie früher (l. c.) mitgetheilt, »Diazothiazolhydrate«, die sich aber auch als Nitrosoimidothiazoline verhalten. Verfasser hat den einfachsten Körper dieser Reihe ziemlich rein dargestellt, und ferner die Einwirkung der Salpetrigsäure auf die monoalkylirten Amidothiazole studirt. Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind folgende:

I. Das aus Amidothiazolnitrat und Salpetrigsäure bei 10° entstehende Diazothiazolhydrat, $C_2H_2 \langle {S \atop N} \rangle C.N:NOH$, oder *μ*-

Nitrosoimidothiazolin, $C_2H_2\begin{matrix}S\\NH\end{matrix}>C:N.NO$ (vergl. Schatzmann l. c.) ist amorph, orangeroth, löslich in Alkohol, nicht in Wasser, verkohlt allmählich beim langsamen und verpufft durch schnelles Erhitzen bei 140°.

II. Die beiden vom Amidothiazol sich ableitenden Methylbasen sind: 1. *μ*-Imido-*n*-methylthiazolin, $C_2H_2\begin{matrix}S\\N(CH_3)\end{matrix}>C:NH$, ein stark alkalisches Oel, dessen Jodhydrat (Blätter vom Schmp. 175°) aus Jodmethyl und Amidothiazol bei 130° entsteht, und dessen Chlorhydrat bei 97° schmilzt. 2. *μ*-Methylimidothiazolin,

$$C_2H_2\begin{matrix}S\\NH\end{matrix}>C:NCH_3,$$

ein sehr allmählich erstarrendes, hygroskopisches Oel, welches aus Monomethylthioharnstoff und Dichloräther nach der Gleichung

$$C_4H_8Cl_2O + C_2H_6N_2S = 2\,HCl + C_2H_6O + C_4H_6N_2S$$

entsteht, und dessen Chlorhydrat bei 79—80° schmilzt. Durch weitere Methylirung der beiden Isomeren gewinnt man ein und dasselbe Dimethylimidothiazolin, $C_2H_2\begin{matrix}S\\N(CH_3)\end{matrix}>C:NCH_3$ (Oel; Chlorhydrat vom Schmp. 222°), welches ausserdem auch aus symmetrischem Dimethylthioharnstoff und Dichloräther erhalten werden kann. Durch Erhitzen mit Salzsäure wird aus der Base (1) Ammoniak, aus der Base (2) Methylamin abgespalten. Durch Salpetrigsäure erhält man aus den beiden isomeren Monomethylbasen 2 isomere Nitrosobasen, nämlich: *μ*-Nitroso-*n*-methylimidothiazolin,

$$C_2H_2\begin{matrix}S\\N(CH_3)\end{matrix}>C:N.NO,$$

goldgelbe Blätter, welche bei 161° unter Verpuffung schmelzen und durch Zinkstaub und Eisessig zum entsprechenden *n*-Methylthiazolinhydrazin (grünes Oel; Chlorhydrat in hellgelben Nädelchen) reducirt wird; und *n*-Nitroso-*μ*-methylimidothiazolin,

$$C_2H_2\begin{matrix}S\\N(NO)\end{matrix}>C:NCH_3,$$

in gelblich weissen Nadeln von Acetamidgeruch, welches, langsam erhitzt, bei 140° unter Zerfall schmilzt, rasch erhitzt, zwischen 110 und 120° verpufft, durch Reduction kein Hydrazin liefert und durch Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure unter Wasseraustritt eine Anhydrobase, das Thiazoltriazol, $CH\begin{matrix}S-C=N\\CH-N-N\end{matrix}>CH$, liefert: das

Chlorhydrat der Base: $C_4N_3H_3S.HCl + 2H_2O$ bildet Krystallnadeln, welche sich bei 130° bräunen und bei 210—220° schmelzen; das Bromhydrat, $C_4N_3H_3S.HBr + 2H_2O$, wird ebenfalls bei 130—140° wasserfrei, bräunt sich allmählich (schneller bei 140°) und verkohlt bei höherem Erhitzen; das freie Triazol wird durch Pottasche aus den Salzen flockig abgeschieden und war nicht rein zu gewinnen.

μ-Phenylimidothiazolin, $C_2H_2\begin{cases}S\\NH\end{cases}C:NC_6H_5$, aus Dichloräther und Phenylthioharnstoff, bildet weisse Nadeln vom Schmp. 124° und giebt ein Nitrosoderivat, $C_9H_7SN_2.NO$ (gelbliche Krystalle vom Schmp. 58°); letzteres liefert, wie zu erwarten, keine Anhydrobase.

Diphenylimidothiazolin, $C_2H_2\begin{cases}S\\N(C_6H_5)\end{cases}C:NC_6H_5$, aus Dichloräther und Diphenylthioharnstoff, bildet körnige Krystalle vom Schmp. 105°.

Gabriel.

Zur Kenntniss der Amidine, von W. Lossen (*Lieb. Ann.* 265, 129—178). Da sich ergeben hat, dass Benzenylamidin gegen Salpetrigsäure ein unerwartetes Verhalten zeigt, nämlich in neutraler Lösung ein beständiges Nitrit, dagegen mit freier Salpetrigsäure Benzenyldioxytetrazotsäure liefert (*diese Berichte* XXIV, Ref. 392)) da andererseits die Amidine zu den Amidoximen in derselben Beziehung stehen wie Ammoniak zu Hydroxylamin, so hat Verfasser in vorliegender Untersuchung folgende Fragen in's Auge gefasst:

1. Welche Amidine bilden Dioxytetrazotsäuren ($X.CN_4O_2H$)?
2. Welche Amidine liefern beständige Nitrite?
3. Welche Uebereinstimmung und welche Verschiedenheit sind zwischen Amidinen und Amidoximen zu constatiren?

Die Untersuchung führt zu folgenden Ergebnissen:

1. Dioxytetrazotsäuren entstehen nur aus solchen nicht substituirten Amidinen, welche den unveränderten Rest $C\begin{cases}NH\\NH_2\end{cases}$ enthalten. (Dies harmonirt mit der l. c. für jene Säuren aufgestellten Constitutionsformel $R.C\begin{cases}N.NO\\N:N.OH\end{cases}$).

2. Nicht substituirte Amidine liefern beständige Nitrite. Die substituirten Amidine, in welchen der Wasserstoff der Gruppe N_2H_3 ganz oder theilweise durch Alkyl ersetzt ist, verhalten sich gegen Salpetrigsäure verschiedenartig: aus äthylirten Amidinen entstehen beständige Nitrite, Phenylbenzenylamidin giebt ein unbeständiges

Nitrit, symmetrisches Diphenylbenzenylamidin verbindet sich gar nicht mit Salpetrigsäure, unsymmetrisches wird durch letztere zersetzt; demnach verbinden sich stark basische Amidine unverändert mit der Salpetrigsäure.

3. Die Uebereinstimmung im Verhalten von Amidinen und Amidoximen findet durch vorliegende Untersuchung neue Bestätigung: dies zeigt sich in der gleichartigen Einwirkung von Anilin einerseits und von Hydroxylamin andrerseits auf salzsauren Benzimidoäther (Bildung von $C_6H_5 . C(NC_6H_5)OC_2H_5$ und $C_6H_5C(NC_6H_5)NH_2$ resp. von $C_6H_5C(N . OH)OC_2H_5$ resp. $C_6H_5C(NOH)NH_2$. Dagegen lässt sich die mit aromatischen Monaminen ausführbare Reaction:

$$C_6H_5 . C\begin{matrix}\diagup NH \\ \diagdown OC_2H_5\end{matrix}, HCl + 2NH_2C_6H_5 = NH_4Cl_2 + C_2H_6O + C_6H_5 . C\begin{matrix}\diagup NC_6H_5 \\ \diagdown NHC_6H_5\end{matrix}$$

nicht in analoger Weise mit Hydroxylamin bewerkstelligen.

Das Benzenyläthoximchlorid $C_6H_5 . CCl : NOC_2H_5$ (*diese Berichte* XVIII, 735) ist das Analogon der Imidochloride, aber beständiger als letztere.

In derselben Beziehung wie die Amidine zu den Amidoximen stehen der Formel nach die Imidoäther $R . C(:NH)OR$, zu den Alkylhydroxamsäuren $R . C(:NOH) . OR$; und in der That zeigt sich zwischen diesen beiden Körperklassen Unterschied und Uebereinstimmung in charakteristischer Weise:

$$C_6H_5 . C(:NOH)(OC_2H_5), HCl = C_2H_5Cl + C_6H_5 . C(:NOH)OH$$

$$C_6H_5 . C(:NH)(OC_2H_5), HCl = C_2H_5Cl + C_6H_5 . C(:NH)(OH)\,^{1)}$$
$$= C_2H_5Cl + C_6H_5 . CO . NH_2.$$

Aus dem experimentellen Theil der Arbeit seien folgende Einzelheiten angeführt.

1. *Benzenylamidin*, von Franz Mierau (S. 130—134). Verfasser beschreibt die krystallisirten Salze: $(C_7H_8N_2)_2H_2SO_4 + H_2O$, $C_7H_8N_2 . HCO_2H + H_2O$, $C_7H_8N_2 . C_2H_4O_2$ (monoklin), $C_7H_8N_2 . HNO_2 + H_2O$ (monoklin).

2. *Monophenylbenzamidin*, $C_6H_5 . CN_2H_2C_6H_5$, von Max Kobbert (S. 134 — 142). Die von Bernthsen aus Anilinchlorhydrat und Benzonitril (oder Thiobenzamid) dargestellte Base (Schmp. 112°) wird auch erhalten aus salzsaurem Benzimidoäther und Anilin nach der Gleichung:

$$C_6H_5C(:NH)(OC_2H_5), HCl + NH_2C_6H_5 = C_6H_5 . C(NC_6H_5)(OC_2H_5)$$
$$+ NH_4Cl = C_6H_5 . C(:NC_6H_5)(NH_2), HCl + C_2H_6O.$$

---

[1]) Diese Formel des Benzamids scheint übrigens nicht ganz ausgeschlossen (Tafel und Enoch, diese Berichte XXIII, 103, 1550).

Das Nitrit der Base zerfällt beim Einengen der Lösung unter Bildung von Benzanilid.

3. *Monophenylbenzimidoäther*, von Max Kobbert (S. 142—144), $C_6H_5.C(NC_6H_5)(OC_2H_5)$, ein Oel, wird durch Salzsäure in Chloräthyl und Benzanilid, durch Phosphorpentachlorid in Benzanilidchlorid und Chloräthyl verwandelt.

4. *m-Nitrobenzimidoätherbenzenylamidin*, zeigen nach Max Neubert (S. 144—154), dasselbe Verhalten wie die nicht nitrirten Verbindungen. Es wurden bereitet der salzsaure Imidoäther und sein Platinsalz, ferner das salzsaure, schwefelsaure und salpetrigsaure Amidin. Letztere Base wird durch Benzoylchlorid in *m*-Nitrobenzoylbenzamid, durch Jodäthyl in ein Jodäthylat, durch Hydroxylamin in *m*-Nitrobenzenylamidoxim verwandelt und durch Anilin in Monophenyl-*m*-nitrobenzimidoäther (gelbe Prismen vom Schmp. 55—56°) und Monophenyl-*m*-nitrobenzamidin (gelbe Prismen vom Schmp. 72—73°) übergeführt. (Letztere Base entsteht auch bei 150—200° aus *m*-Nitrobenzonitril und Anilinchlorhydrat).

5. *Verhalten der beiden Diphenylamidine gegen Salpetrigsäure*, von Max Kobbert (S. 155—158). Die symmetrische Base $C_6H_5.C(NC_6H_5)NHC_6H_5$ (Schmp. 144°) bleibt unangegriffen und verbindet sich nicht mit der Säure, die unsymmetrische $C_6H_5.C(:NH).N(C_6H_5)_2$ (Schmp. 54°) wird durch die Säure in Diphenylbenzamid $C_6H_5.CO.N(C_6H_5)_2$ verwandelt.

6. *Aethylirte Benzenylamidine*, von Max Kobbert (S. 158—164). Aethylbenzenylamidin, aus Aethylamin und salzsaurem Benzimidäther bereitet, bildet ein krystallisirtes Chlorhydrat, Chloroplatinat, Nitrat und Nitrit (Schmp. 122°), die Base ist auch in saurer Lösung bei Gegenwart von Salpetrigsäure beständig, liefert eine Benzoylverbindung vom Schmp. 88° und giebt mit Jodäthyl zweifach und dreifach äthylirte Base.

7. *Nitrite einiger andern Amidine* haben Clemens Lossen, C. Kirschnick, G. Grabowski und F. Mierau (S. 166—170) dargestellt, nämlich: Phenäthenylamidinnitrit, Acetamidinnitrit (Schmp. 148° unter Gasentwickelung), Propionamidinnitrit (Schmp. 116°), *p*-Tolenylamidinnitrit (Schmp. 133°), Isophtalamidinnitrit $C_8H_{10}N_4.2HNO_2$, Succinimidinnitrit $C_4H_7N_3.HNO_2 + 1^1/_2H_2O$ und Guanidinnitrit. Gabriel.

Ueber einige Benzolsulfamide und gemischte secundäre Amine, von O. Hinsberg (*Lieb. Ann.* 265, 178—192). Zur Darstellung der Benzolsulfonalkylamide bringt man ein Amin mit Benzolsulfonchlorid und Alkalilauge zusammen (vergl. *diese Berichte* XXIII, 2962). Die auf diesem Wege erhältlichen Körper der Formel $C_6H_5.$

$SO_2 . NHR$ bilden mit Alkalien leicht lösliche Salze $C_6H_5 . SO_2 . NKR$, welche sich mit Alkylhalogeniden zu Benzolsulfamiden secundärer Basen umsetzen: letztere können alsdann durch Erhitzen mit Salzsäure auf 150° aus dem Amid abgespalten werden. Nach diesem Verfahren sind folgende Körper gewonnen worden:

Benzolsulfonmethyläthylamid, ein Oel, welches bei 50 mm fast unzersetzt destillirt und bei der Zerlegung Aethylmethylamin (Sdp. 33—34°) ergiebt, dessen Chlorhydrat bei 126—130° schmilzt.

Benzolsulfonpiperidin schmilzt bei 93—94° (Prismen).

Benzolsulfonbenzylamin (Nadeln vom Schmp. 88°) liefert ein Methylproduct (Schmp. 94°) und aus diesem wird Methylbenzylamin (Sdp. 184°) gewonnen.

Benzolsulfon-*o*-toluidid (Nadeln vom Schmp. 125—126°).

Benzolsulfon-*p*-phenetidin $C_6H_5 . SO_2 . NH . C_6H_4 . OC_2H_5$ (Nadeln, Schmp. 142°) giebt ein Methylderivat (Schmp. 79°) und wird in Sodalösung durch Jod zu Dibenzolsulfondiphenetidin $C_{28}H_{28}N_2S_2O_6$ (Nädelchen, Schmp. 168°) oxydirt, welches ein Kaliumsalz $C_{28}H_{27}N_2S_2O_6R$, und ein Monobenzoylproduct (Schmp. 158°) liefert und anscheinend die Formel

$$C_6H_5 . SO_2 . N\begin{matrix} H \\ C_2H_5O \end{matrix}\!\!> C_6H_4 . N < \begin{matrix} SO_2C_6H_5 \\ C_6H_4 . OC_2H_5 \end{matrix}$$

besitzt. Dibenzolsulfon-*p*-phenylendiamin $C_6H_4 . (NHSO_2C_6H_5)_2$ (Blättchen vom Schmp. 247°) liefert ein Diäthylproduct (Nädelchen vom Schmp. 197°), aus welchem durch Abspalten der 2 Gruppen $C_6H_5SO_2$ und Acetyliren Diacetyldiäthyl-*p*-phenylendiamin (Nadeln, Schmp. 186—187°) bereitet wird. Aus Dibenzolsulfon-*o*-toluylendiamin (Blättchen vom Schmp. 178—179°) entsteht ein Diäthylderivat, welches + ½ Mol. Alkohol krystallisirt (Schmp. ca. 117°; alkoholfrei Schmp. ca. 70°) und bei der Verseifung Diäthyl-*p*-toluylendiamin (Sdp. 265°) liefert. Gabriel.

Ueber die Darstellung der *α*- und *β*-Pyridylmilchsäure aus *α*-Picolin, von Alfred Einhorn (*Lieb. Ann.* 265, 208—238). Ist im Wesentlichen bereits von dem Verfasser in *diesen Berichten* XX, 1592 und XXII, 219 mitgetheilt. Gabriel.

Ueber intramoleculare Umlagerung der Aether einiger Isoaldoxime, von Robert Behrend (*Lieb. Ann.* 265, 238—246). Bei der Einwirkung von Natriumäthylat und Benzylchlorid auf *β*-*p*-Nitrobenzaldoxim lagert sich, wie bereits früher (*diese Berichte* XXIV, Ref. 529) vermuthet worden ist, unter dem Einflusse des Natriumäthylates der zunächst in normaler Weise entstandene Benzyläther des Iso-*p*-nitrobenzaldoxims theilweise in den *p*-Nitrobenzyläther des Isobenzaldoxims um. — Wenn man nämlich reines Benzyliso-*p*-nitro-

benzaldoxim (Schmp. 118°) unter geeigneten Bedingungen mit sehr wenig Natriumäthylat in Alkohol zusammenbringt, so geht es fast völlig in die bei 93—94° schmelzende Doppelverbindung von Benzyliso-*p*-nitrobenzaldoxim (I) und *p*-Nitrobenzylisobenzaldoxim (II) über; eine völlige Umwandlung von I in II gelingt nicht, weil der Process, allerdings viel langsamer, auch in umgekehrter Richtung verläuft. — In analoger Weise wird aus dem Benzyliso-*m*-nitrobenzaldoxim (*diese Berichte* XXIII, 2174) das isomere *m*-Nitrobenzylisobenzaldoxim (Schmp. 114—115°) gewonnen; dieser Process ist nicht umkehrbar. Benzylisoanisaldoxim (107.5°—108.5°) lässt sich nicht umlagern. Gabriel.

Ueber die Zersetzung der Brenzweinsäure beim Erhitzen auf höhere Temperatur, von A. Claus (*Lieb. Ann.* 265, 247—253). Bei Wiederholung seiner Versuche hat Verfasser in Uebereinstimmung mit Wisbar (*diese Berichte* XXIV, Ref. 309) gefunden, dass beim Erhitzen der genannten Säure keine Buttersäure auftritt. Wohl aber bildet sich unter bestimmten Bedingungen Kohlensäure, welche aus dem zuvor entstandenen Brenzweinsäureanhydrid hervorgeht. Gabriel.

Zur Condensation der Anilbrenztraubensäure, von Carl Böttinger (*Lieb. Ann.* 265, 253—256). Bei der Umwandlung von Anilbrenztraubensäure $C_6N_5N:C(CH_3).CO_2H$ in Aniluvitoninsäure (Methylchinolincarbonsäure) mittelst concentrirter Schwefelsäure tritt in kleiner Menge ein alkaliunlöslicher Körper $C_{17}H_{16}N_2O$ (Schmp. 194—195°) auf; letzterer ist identisch mit dem nach Lazarus (*diese Berichte* XVII, 996) aus Anilin und Brenztraubensäure bei höherer Temperatur entstehenden Product und bildet das zweite Glied der von Döbner (*diese Berichte* XXI, Ref. 12 ff.) nach dem Schema:

$$R.COH + CH_3.CO.CO_2H + 2C_6H_5.NH_2 - 3H_2O$$

erhaltenen Körperreihe. — Die früher (l. c.) aufgestellte Formel $C_{14}H_{16}N_2O$ ist also zu streichen, und der von Lazarus aus *p*-Toluidin und Brenztraubensäure bereitete Körper dementsprechend $C_{19}H_{20}N_2O$ (statt $C_{16}H_{20}N_2O$) zu formuliren. Gabriel.

Die krystallographischen Kennzeichen des Aconitins aus Aconitum napellus, von A. Tutton (*Chem. Soc.* 1891, I, 288—290). Das Aconitin (siehe *diese Berichte* XXIV, Ref. 395) krystallisirt in, meist beiderseits zugespitzten, Prismen des rhombischen Systems; $a:b:c = 0.5456:1:0.3885$. Die Prismen haben durch grosse Ausbildung des Brachypinacoïds eine Neigung zum Uebergang in die Tafelform. Schotten.

Molecularrefraction und -Dispersion verschiedener Substanzen, von B. J. Gladstone (*Chem. Soc.* 1891, I, 290—301) ist im Original einzusehen. Schotten.

Ueber Citraconfluoresceïn, von J. T. Hewitt (*Chem. Soc.* 1891, I, 301—305). Erwärmt man 10 Th. Citraconsäureanhydrid mit 20 Th. Resorcin und 5 Th. Schwefelsäure eine halbe Stunde auf dem Wasserbad, behandelt dann mit Wasser, extrahirt das vom Wasser nicht Gelöste mit Alkohol und lässt die alkalische Lösung über Schwefelsäure verdunsten, so erhält man eine rothe glasige Masse von der Zusammensetzung $C_{17}H_{12}O_5 . 4H_2O$. Sie löst sich leicht in Alkohol, wenig in Wasser, beide Male mit gelbbrauner Farbe und grüner Fluorescenz. In Alkalien löst sie sich mit purpurrother Farbe und dunkelgrüner Fluorescenz. Die alkalische Lösung wird bei der Behandlung mit Zinkspähnen entfärbt, die Farbe wird dann durch schwache Oxydationsmittel, wie Ferricyankalium wiederhergestellt. Die Analysen der, wie das Citraconfluoresceïn selbst, nur im amorphen Zustand erhaltenen Salze mit Calcium, Silber und Blei bestätigen die oben gegebene Formel $C_{17}H_{12}O_5$. Verfasser hält die Fluoresceïnbildung für charakteristisch für Anhydride vom Typus $\begin{matrix} R.CO \diagdown \\ | \quad O \\ R.CO \end{matrix}$; sie würde demnach die Annahme bestätigen, dass die Citraconsäure ein wahres Homologon der Maleïnsäure ist, welche ebenfalls mit Resorcin ein Fluoresceïn liefert (*diese Berichte* XVII, 1598). Schotten.

Ueber die Oxydation des Mannits mit Salpetersäure. — *d*-Mannozuckersäure, von F. H. Easterfield (*Chem. Soc.* 1891, I, 306—310). Bei der Oxydation des Mannits mit Salpetersäure, spec. Gewicht 1.15, entsteht neben Oxalsäure die *d*-Mannozuckersäure (Wirthle, Dissertation, Erlangen 1890). Das Lacton dieser Säure krystallisirt, wie am angegebenen Orte nicht erwähnt ist, mit zwei Molekülen Wasser, welche im Vacuum über Schwefelsäure entweichen. Schotten.

Ueber die Natur der Terpentinöle, einschliesslich des Oels von Pinus Khasyana, von H. Armstrong (*Chem. Soc.* 1891, I, 311—315). Nach Verfasser existiren nur zwei Terpene, das vorzugsweise im amerikanischen Terpentinöl und noch reichlicher in dem Oel von Britisch Burmah aus Pinus Khasyana enthaltene Dextroterebenthen und das vorzugsweise im französischen Terpentinöl enthaltene Lävoterebenthen. Aus den Kohlenwasserstoffen entstehen bei der Oxydation an der Luft die rechts- bezw. linksdrehenden krystallisirten Sobrerole, welche bei der Destillation mit Säuren

in das inactive Sobreron, Wallach's Pinol, übergehen, welches seinerseits in inactives Sobrerol, Wallach's Pinolhydrat, übergeführt werden kann. Sobrerol scheint auch natürlich vorzukommen.

Schotten.

Ueber Sobrerol, ein Product der Oxydation von Terebenthen (Terpentinöl) im Sonnenlicht, von H. Armstrong und W. J. Pope (*Chem. Soc.* 1891, I, 315—320). Die beiden optisch activen Sobrerole, Schmp. 150°, krystallisiren in enantiomorphen hemiëdrischen Formen des monosymmetrischen Systems, $a : b : c = 2.4113 : 1 : 0.8531$; $\beta = 83^0\,38'$; und zwar aus Alkohol in tafelartigen, bis zu 3 cm langen Krystallen, aus Wasser in kurzen Prismen. Das durch Auskrystallisiren aus einer alkoholischen Lösung gleicher Gewichtstheile Dextro- und Lävosobrerol gewonnene, bei 130.5—131° schmelzende, inactive Sobrerol erscheint in flachen Tafeln des orthorhombischen Systems, $a : b : c = 2.4242 : 1 : 0.8268$. Die Krystalle des activen und des inactiven Sobrerols besitzen nach Habitus, Axenverhältniss und optischen Eigenschaften eine bei derartigen Modificationen ungewöhnliche Aehnlichkeit.

Schotten.

Ueber einige Verbindungen der Dextrose mit den Oxyden des Nickels, Chroms und Eisens, von A. Chapman (*Chem. Soc.* 1891, I, 323—326). Beim Versetzen alkoholischer Dextroselösungen mit stark ammoniakalischen Lösungen von Nickeloxyd, Chromoxyd oder Eisenoxyd, in letzterem Fall mit Hülfe eines Zusatzes von Dextrose hergestellt, entstehen amorphe Fällungen, welche im Vacuum über Schwefelsäure bis zum constanten Gewicht getrocknet die folgenden Zusammensetzungen zeigen: $C_6H_{12}O_6 . 2NiO . 3H_2O$; $C_6H_{12}O_6 . Cr_2O_3 . 4H_2O$; $2C_6H_{12}O_6 . 3Fe_2O_3 . 3H_2O$. Eine entsprechende Zinkverbindung hat der Verfasser früher (*diese Berichte* XXII, Ref. 747) beschrieben.

Schotten

Ueber die Einwirkung von Essigsäure auf Phenylthiocarbimid, von J. C. Cain und J. B. Cohen (*Chem. Soc.* 1891, I, 327 bis 329). Wird Phenylsenföl mit Eisessig mit oder ohne einen kleinen Zusatz von Wasser mehrere Stunden auf 170° erhitzt, so entsteht neben Kohlensäure und Schwefelwasserstoff Acetanilid; bleibt aber die Temperatur unter 140°, so resultirt neben Schwefelwasserstoff und Kohlensäure Diphenylharnstoff. Mit Wasser allein auf etwa 140° erhitzt zerfällt das Phenylsenföl unter Bildung von Diphenylthioharnstoff, während nach dem Erhitzen auf 170° nur noch Anilin zu finden ist. Diphenylthioharnstoff geht beim Erhitzen mit Essigsäure auf 130—140° in Diphenylharnstoff über. Vergl. auch *diese Berichte* XIV, 445.

Schotten.

Ueber Thioacetessigester, von Ch. Sprague (*Chem. Soc.* 1891, I, 329—343). Die Untersuchungen des Verfassers bestätigen für den Thioacetessigester die von von Buchka (*diese Berichte* XVIII, 209)

aufgestellte und neuerdings (*diese Berichte* XXII, Ref. 680) auch von Schönbrodt anerkannte Constitutionsformel. Wenn Phenylhydrazin (2 Mol.) auf Thioacetessigester (1 Mol.) in Gegenwart von Eisessig bei gewöhnlicher Temperatur einwirkt, so entsteht (*diese Ber.* XXIII, 847) in erster Linie Thiophenylmethylpyrazolon, $C_{20}H_{18}N_4SO_2$, neben Wasser und Alkohol. Derselbe Körper bildet sich bei der Einwirkung von Schwefeldichlorid auf Phenylmethylpyrazolon. Er krystallisirt aus Alkohol und aus Aceton mit 1 Mol. des Lösungsmittels. Beim Erhitzen zersetzt er sich bei 182—183°. Neben dem Thiophenylmethylpyrazolon finden sich unter den Producten der in Rede stehenden Reaction drei Körper, welche durch die Einwirkung von Phenylhydrazin auf jenes Pyrazolon entstehen, und zwar Knorr's Phenylmethylpyrazolonazobenzol, Phenylmethylpyrazolonbisulfid, $C_{20}H_{18}N_4S_2O_2$ und Knorr's Bisphenylmethylpyrazolon. Wie Phenylhydrazin, so wirkt auch *p*-Tolylhydrazin auf Thioacetessigester. Von den Producten der Einwirkung des *α*-Naphtylhydrazin wurde nur das *α*-Naphtylmethylpyrazolonketo-*α*-naphtylhydrazon, $C_{24}H_{18}N_4O$, Schmp. 220°, rein dargestellt. Schotten.

Notizen über Azoderivate des *β*-Naphtylamins, von R. Meldola und F. Hughes (*Chem. Soc.* 1891, I, 372—383). Die Autoren haben die Untersuchung zu dem Zweck unternommen, um zu entscheiden, ob in den in Rede stehenden Verbindungen eine Amid- oder aber zwei Imidgruppen enthalten seien, sind zu einem abschliessenden Resultat indessen nicht gelangt. Dargestellt wurden gegenwärtig die folgenden Verbindungen: *o*-Nitrobenzolazo-*β*-naphtylamin aus diazotirtem *o*-Nitroanilin und *β*-Naphtylamin; dessen Acetylverbindung und die isomeren Acetylverbindungen des *p*- und *m*-Nitrobenzolazo-*β*-naphtylamins; *o*-Nitrobenzolazo-*β*-naphtol durch Behandlung des entsprechenden Amins mit salpetriger Säure; die Pseudazimide durch Oxydation der drei isomeren Nitrobenzolazo-*β*-naphtylamine mit Chromsäure in Eisessiglösung. Während diese Oxydation gegen das Vorhandensein einer Amidgruppe zu sprechen scheint, spricht dafür besonders die bereits (*diese Berichte* XXIII, Ref. 501) erörterte Bildung von Triazinen. Schotten.

Ueber einige neue Additionsproducte des Thiocarbamids, welche seine Constitution aufklären, von E. Reynolds (*Chem. Soc.* 1891, I, 383—395). Verfasser hat seine früher (*diese Berichte* XXII, Ref. 228) mitgetheilten Versuche mit dem nachstehenden Resultat ergänzt und weiter ausgedehnt. Thiocarbamid vereinigt sich mit Ammoniumbromid, -jodid und -chlorid bei der Temperatur des siedenden Alkohols und bildet Verbindungen vom Typus $(H_4N_2CS)_4 H_4NR^1$; Verbindungen mit weniger als vier Molekülen Schwefelharn-

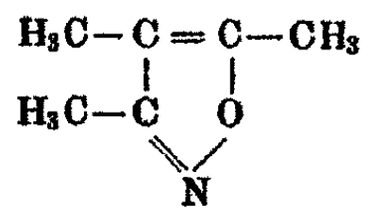
stoff auf ein Molekül Ammoniumsalz bilden sich unter den gewählten Bedingungen nicht. Ferner konnten Verbindungen von Ammoniumbromid mit einfach und zweifach substituirtem Thiocarbamid nicht erhalten werden. Mit Tetraäthylammoniumbromid und -jodid verbindet sich Thiocarbamid zu gut krystallisirenden Körpern vom Typus $(H_4N_2CS)_2Ae_2NR^1$; Körper mit mehr als zwei Molekülen Thiocarbamid wurden aber nicht erhalten. Mit Diäthylammoniumbromid verbindet sich Thiocarbamid zu dem Körper $(H_4N_2CS)_3Ae_2H_2NBr$; mit Triäthylammoniumbromid zu $(H_4N_2CS)_3Ae_3HNBr$ und $(H_4N_2CS)_2Ae_3HNBr$; mit Methylammoniumbromid zu $(H_4N_2CS)_4MeH_3NBr$, während mit Aethylammoniumbromid eine Verbindung nicht hergestellt werden konnte; vielmehr entsteht beim Erhitzen von 4 Mol. Thiocarbamid mit 1 Mol. Aethylammoniumbromid und Alkohol auf 135° Aether und das oben genannte Tetrathiocarbamidammoniumbromid. Die aufgefundenen Regelmässigkeiten veranlassen den Verfasser, den geschwefelten Harnstoff als Imidverbindung, also unsymmetrisch gebaut, aufzufassen. Die Begründung für diese Auffassung möge indess im Original nachgelesen werden. Schotten.

Ueber die Einwirkung des Essigsäureanhydrids auf substituirte Thiocarbamide und über eine verbesserte Methode der Darstellung aromatischer Thiocarbimide, von E. Werner (*Chem. Soc.* 1891, I, 396—410). Bei der Einwirkung des Essigsäureanhydrids auf symmetrisch zweifach substituirte aromatische Schwefelharnstoffe entsteht kein acetylsubstituirter Harnstoff. Vielmehr zerfällt Diphenylthiocarbamid bei 5 Minuten langem Erhitzen mit dem gleichen Gewicht Anhydrid auf den Siedepunkt des letzteren glatt in Phenylsenföl, Acetanilid und Essigsäure und erst bei fortgesetztem Erhitzen entsteht aus dem Senföl und der Essigsäure Acetanilid und Kohlenoxysulfid. Wie das Diphenylcarbamid verhalten sich auch die Ditolyl- und Dixylylthiocarbamide. Hingegen entsteht beim Erhitzen von Dibenzylthiocarbamid (Schmp. 146°) mit dem etwa gleichen Gewicht Essigsäureanhydrid zunächst mit beinahe der theoretischen Ausbeute Acetyldibenzylthiocarbamid, Schmp. 93°), bei weiterem Erhitzen nur ganz geringe Mengen von Benzylsenföl und bei noch fortgesetztem Erhitzen als Endproducte Acetylbenzylamin und Kohlenoxysulfid. Bei der Einwirkung des Essigsäureanhydrids auf Diäthylthiocarbamid scheint auch zunächst ein Acetylderivat zu entstehen, nachher ist Aethylsenföl in einer Menge von nicht ganz 50 pCt. der theoretisch möglichen nachweisbar. — Der Schmelzpunkt des nebenher dargestellten Acetylmonobenzylthiocarbamids liegt bei 129—130°. Im Gegensatz zu dem Dibenzylderivat wird es in alkoholischer Lösung durch alkalische Bleilösung leicht entschwefelt. Schotten.

Ueber die Einwirkung von Alkalien auf die Nitroverbindungen der Paraffinreihe und die Bildung von Isoxazolon, von W. Dunstan und T. S. Dymond (*Chem. Soc.* 1891, I, 410—433). Wässerige Kohlensäure und ätzende Alkalien wirken schon in der Kälte auf Nitroäthan unter Bildung von Natrium- bezw. Kaliumnitroäthan und Kohlensäure. Beim Erwärmen mit Alkalien und ebenso beim Erhitzen mit Ammoniak im Rohr zerfällt das Nitroäthan im Sinne der Gleichung:

$$4\,C_2H_5 . NO_2 = 3\,H_2O + 2\,HNO_2 + CH_3 . CN + C_6H_9NO$$

in Wasser, salpetrige Säure, Acetonitril und Trimethylisoxazol, C_6H_9NO. Beim Einleiten von trockenem Ammoniak in eine ätherische Lösung von Nitroäthan entsteht das bisher noch nicht dargestellte Ammoniumnitroäthan in Form tafelartiger Krystalle. Die Structur des Nitroäthans und die Existenz einer tautomeren, bei den vorliegenden Reactionen in Betracht kommenden Verbindung wollen die Autoren erst nach Ausführung weiterer Untersuchungen erörtern. Das Trimethylisoxazol,



welches sich auch durch die Einwirkung von Hydroxylamin auf Methylacetylaceton darstellen lässt, ist bei gewöhnlicher Temperatur eine farblose, aromatisch riechende Flüssigkeit; Sdp. 171° corr.; Gefrierpunkt 3.5° corr.; spec. Gew. 0.986 bei 15°; magnetische Rotation = 6.792; Molecularrefraction 50.8; Moleculardispersion 2.92; Drehungsvermögen = 0. Trimethylisoxazol vereinigt sich mit Quecksilberchlorid, mit Goldchlorid und mit Chlorwasserstoff zu krystallisirten, mit Cl_2 und mit Br_2 zu öligen Verbindungen. Es löst sich sehr wenig in Wasser, reichlich in Säuren, bläut aber Lacmus nicht. Bei der Oxydation mit Permanganat liefert es Essigsäure, mit Salpetersäure Essigsäure und Oxalsäure; bei der Destillation über Zinkstaub Acetonitril; bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure Ammoniumacetat und scheinbar secundären Butylalkohol. Natriumamalgam reducirt das Trimethylisoxazol in wässeriger, wie in alkoholischer Lösung zu Trimethylisoxazoldihydrid, $C_6H_{11}NO$; farblose in Alkohol, Aether und Chloroform lösliche, bei 110° schmelzende Krystalle. Mit Wasser im Rohr erhitzt, zerfällt das Dihydrid in Ammoniumacetat und Methyläthylketon. — Auf Nitromethan scheinen Alkalien in derselben Weise einzuwirken und z. B. unter Bildung von salpetriger Säure, Blausäure und dem Isoxazol, C_3H_3NO. In derselben Weise verläuft auch die Einwirkung auf primäres und secundäres Nitropropan. Das aus dem primären Nitropropan dargestellte Tri-

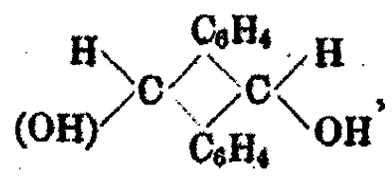
äthylisoxazol, $C_9H_{15}NO$, ist eine Flüssigkeit, Sdp. 214° corr., spec. Gew. 0.9382 bei 15°, welche bisher nicht erstarrte, welche auch mit Quecksilberchlorid und mit Goldchlorid Verbindungen nicht einzugehen scheint (vergl. auch Sokolow, *diese Berichte* XXI, Ref. 616). Schotten.

Neue Untersuchungen über die knallsauren Salze, von H. N. Warren (*Chem. News* 64, 28). Bei der Elektrolyse knallsauren Kupfers fanden sich in der entkupferten Lösung reichliche Mengen Blausäure, Ammoniak und knallsaures Ammoniak. — Lässt man über Knallsilber, welches mit Petroleum angefeuchtet ist, Fluorsilicium streichen, so bildet sich Fluorsilber und ein Gas, welches in Berührung mit einer Flamme explodirt. Schertel.

Ueber Diäthylamidocapronsäure, von C. Duvillier (*Bull. soc. chim.* [3] 6, 90—92). Zur Darstellung der Diäthylamidocapronsäure lässt man überschüssiges Diäthylamin auf normale α-Bromcapronsäure in concentrirter wässeriger Lösung wirken. Aus dem Reactionsproduct wird durch Behandeln mit Baryumhydrat und Zersetzung des Barytsalzes die Säure gewonnen, welche zur Reinigung in das Kupfersalz übergeführt wird. Aus der Lösung desselben erhält man durch Abdampfen in niedriger Temperatur das dunkelviolette diäthylamidocapronsaure Kupfer nebst einer geringen Menge eines grünen Salzes. Die Diäthylamidocapronsäure ist sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Stark concentrirte Lösungen erstarren zu krystallischen Massen. Bei der Destillation wird sie zersetzt. Das Chlorhydrat bildet einen Syrup; das Chloroplatinat krystallisirt aus sehr concentrirten Lösungen in klinorhombischen Prismen, welche 1 Mol. Krystallwasser halten. — Das grüne Kupfersalz, welches neben dem violetten sich ausscheidet, ist das Salz der Oxycapronsäure, welche als secundäres Product erscheint (vergl. auch *diese Berichte* XXIII, Ref. 406). Schertel.

Ueber Hydroxanthranol, von C. E. Linebarger (*Bull. soc. chim.* [3] 6, 92—94). Man lässt nach der von C. Bach (*diese Berichte* XXIII, 1568a) gegebenen Vorschrift 3 Theile Anthrachinon mit 5 Theilen Natron, 10 Theilen Zinkstaub und 50 Theilen Wasser drei Stunden lang kochen, fügt dann 2 Theile Benzylchlorid in kleinen Antheilen hinzu und unterhält das Kochen sechs Stunden lang. Man filtrirt und behandelt den mit Wasser ausgewaschenen Rückstand mit verdünntem Alkohol. Die alkoholische Lösung liefert nach dem Verdampfen Krystalle, welche nochmals aus Alkohol krystallisirt und zuletzt in Benzol gelöst werden. Aus dieser Lösung scheiden sich nach einigen Tagen kleine Prismen aus, welche bei 60—64° schmelzen, in Wasser unlöslich sind, mit Alkohol, Benzol und Chloroform aber

fluorescirende Lösungen geben. Bei der Oxydation mittels Chromsäure in Eisessig bildet die Verbindung Anthrachinon, bei der Reduction mit Jodwasserstoff und rothem Phosphor Benzylanthracen. Die Analyse führt zu der Formel $C_{21}H_{18}O_2$. Verfasser betrachtet die Verbindung als Hydroxanthranol,



in welcher ein Atom Wasserstoff durch Benzyl ersetzt ist. Die Gegenwart zweier Hydroxylgruppen im Benzylhydroxanthranol wird erwiesen durch die Bildung eines Diacetates, welches in kleinen Tafeln krystallisirt, welche das Licht mit grünlicher Farbe reflectiren und bei 126° schmelzen. — Die Reaction des Anthrachinons mit Benzylchlorid nimmt also einen anderen Verlauf als die mit Benzylbromid (siehe Levi, *diese Berichte* XVIII, 2152 und Bach, l. c.).

Schertel.

Ueber die Reactionen der Xylose und Arabinose, von Tollens (*Bull. soc. chim.* [3] 6, 161). Es wird nachgewiesen, dass die von Bertrand veröffentlichten Farbenreactionen der Xylose mit Orcin und Phloroglucin durch die Arbeiten von Wheeler und Tollens (*diese Berichte* XXII, 1046a, *Lieb. Ann.* 254, 314) und Allen und Tollens (*Lieb. Ann.* 260, 304) bereits bekannt waren.

Schertel.

Constitution des Caprylaldehydes, von A. Béhal (*Bull. soc. chim.* [3] 6, 131—137). In der Litteratur findet sich über den Caprylaldehyd die Angabe, dass er Silbernitrat reducire und durch Oxydation in Caprylsäure verwandelt werde. Um diese Angabe zu prüfen, wurden nach vier verschiedenen Methoden Verbindungen der Formel $C_8H_{16}O$ dargestellt: 1. Durch Destillation der Ricinusölseife; 2. durch Oxydation von Caprylalkohol, welcher durch Destillation von Ricinusölseife in Gegenwart von Alkali gewonnen wurde; 3. durch Reaction von Oenanthylchlorid auf Zinkmethyl; 4. durch Wasseraufnahme in das Capryliden (siehe *diese Berichte* XX, Ref. 467). Die sämmtlichen Producte besitzen denselben Geruch und sieden bei 171 bis 172°. Die Dichtigkeit der nach den beiden ersten Methoden gewonnenen Verbindungen ist 0.8331 bezw. 0.8337, der nach dem dritten und vierten Verfahren dargestellten gleich 0.8399 gefunden worden; der geringe Unterschied ist durch einen geringen Gehalt an Caprylalkohol in den ersteren verursacht. Keines der Producte vermag ammoniakalisches Silbernitrat aus alkoholischer Lösung zu reduciren. Bei der Oxydation mit Chromsäure liefert keine der Proben Caprylsäure, sondern nur Essigsäure und Capronsäure. Alle diese

Körper sind sonach Acetone. Die aus ihnen entstehende Capronsäure wurde identisch mit der von Lieben und Rossi aus normalem Cyanamyl dargestellten erfunden. Sonach ist also der sogenannte Caprylaldehyd normales Methylhexylketon; diesem Ketone entspricht auch der Caprylalkohol. Schertel.

Untersuchungen über die aromatischen Oxyketone, von P. Crépieux (*Bull. soc. chim.* [3] 6, 151—161). Diese Arbeit ist im Anschlusse an die Arbeiten von Nencki (*diese Berichte* XIV, 1578b) A. Goldzweig und A. Kaiser (*diese Berichte* XXIV, Ref. 265) und Frey und Horowitz (*diese Berichte* XXIV, Ref. 266) unternommen worden. 20 g Chlorzink und 50 g Eisessig werden in einem Kolben unter Erwärmen gelöst und darauf mit 10 g Resacetophenon versetzt, welches rasch mit tiefrother Färbung aufgenommen wird. Sobald dieses geschehen, fügt man in kleinen Portionen 10 g Phosphoroxychlorid hinzu, worauf eine Reaction mit Entwickelung von Salzsäure eintritt, welche man bei 140—150° eine halbe Stunde unterhält. Das Reactionsproduct wird in Wasser gegossen und aus kochendem Wasser oder verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Es besteht aus Resodiacetophenon,

$$C_6H_3<\begin{matrix}(OH)_2\\CO\,CH_3\end{matrix} + CH_3COOH = C_6H_2<\begin{matrix}(OH)_2\\(CO\,CH_3)_2\end{matrix} + H_2O.$$

Dasselbe schmilzt bei 180°, giebt in reinem Zustande mit Alkalien farblose Lösungen und erleidet in denselben selbst durch Kochen keine Zersetzungen. Es vereinigt sich leicht mit Phenylhydrazin zu einer krystallischen gelben Verbindung, die bei 231° zu einer braunen Masse schmilzt und deren Zusammensetzung zu beweisen scheint, dass der Körper zwei Ketongruppen enthält. Das vom Verf. dargestellte Hydrazon des Resacetophenons bildet lange, blassgelbe Nadeln, welche bei 158° schmelzen und in den gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht löslich sind. Lässt man Essigsäure und Chlorzink in Gegenwart von Phosphoroxychlorid auf Gallacetophenon wirken, so erhält man einen Körper, der bei 207—209° schmilzt und wie Gallacetophenon mit tiefgrüner Farbe in Alkalien sich löst. Es treten bei der Reaction zwei Acetylgruppen in das Gallacetophenon, die eine davon an Stelle des Wasserstoffes die andere für ein Hydroxyl,

$$C_6H_2<\begin{matrix}(OH)_3\\CO\,CH_3\end{matrix} + 2CH_3CO_2H = C_6H<\begin{matrix}(OH)_2\\O\,CO\,CH_3\\(COCH_3)_2\end{matrix} + 2H_2O.$$

Die Moleculargewichtsbestimmung nach Raoult scheint diese Formel zu bestätigen, indem sie 241 ergab (Theorie 252). Die dreifach acetylirte Substanz verbindet sich mit Phenylhydrazin zu einer bei 265° schmelzenden in allen Lösungsmitteln unlöslichen Verbindung $C_{24}H_{24}N_4O_4$. — Wird die dreifach acetylirte Verbindung mit Kali-

lauge oder nach Liebermann's Vorgang (*diese Berichte* XVII, 1680 mit verdünnter Schwefelsäure erwärmt, so spaltet sich das an Stelle des Hydroxyls eingetretene Essigsäuremolekül ab und man erhält Gallodiacetophenon, $C_6H\begin{cases}(OH)_3\\(COCH_3)_2\end{cases}$, eine bei 188—189° schmelzende in langen farblosen seideartigen Nadeln krystallisirende Verbindung, die in Alkohol, Chloroform, Benzol und in geringem Grade in kochendem Wasser löslich ist. Mit kaustischem Natron giebt sie eine tiefgrüne Lösung. Mit Phenylhydrazin vereinigt sie sich zu dem in gelben Blättchen krystallisirenden, bei 246° schmelzenden Hydrazon, $C_{32}H_{32}N_4O_3$. — Das Hydrazon des Gallacetophenons, $C_{14}H_{14}N_2O_3$, ein krystallischer, gelber Körper, schmilzt bei 146°. — Dioxynaphtalin (1.2) wird durch die Einwirkung von Chlorzink und Essigsäure bei Gegenwart von Phosphoroxychlorid in einen bei 110° schmelzenden, in weissen Krystallen auftretenden Körper verwandelt, der jedoch nicht ein Keton, sondern ein Aether, $C_{10}H_6<\begin{matrix}OCOCH_3\\OCOCH_3\end{matrix}$, zu sein scheint. Er bildet mit Phenylhydrazin eine Verbindung, welche mit dem von Zincke und Bindewald (*diese Berichte* XVII, 3026) beschriebenen α-Naphtochinonhydrazid, $C_{10}H_6O(N_2HC_6H_5)$, identisch erscheint. — Es wurde versucht, die Oxymonoketone vollständig zu acetyliren und zu diesem Zwecke Gallacetophenon mit Essigsäureanhydrid und geschmolzenem gepulverten Natriumacetat erwärmt. Die Masse wurde in Wasser gegossen, wodurch ein Oel sich abschied, das nach einigen Stunden in eine Krystallmasse verwandelt war. Dieselbe schmolz bei 85°. Die Moleculargewichtsbestimmung nach Raoult gestattet die Annahme, dass drei Hydroxylgruppen durch Essigsäure ersetzt sind. Resacetophenon und Oxypropiophenon konnten nicht vollständig acetylirt werden.

Schertel.

Physiologische Chemie.

Der Einfluss des Glycerins, der flüchtigen und festen Fettsäuren auf den Gaswechsel, von J. Munk (*Arch. f. d. ges. Physiol.* 46, 303—334). Die Versuche wurden an subcutan curarisirten und mit Zuntz'schem Respirationsapparat ventilirten Kaninchen vorgenommen, welche während der Versuche in auf Körpertemperatur erhitztem Wasserbade lagen. Von dem mit dem neunfachen Volumen physiologischer Kochsalzlösung verdünnten Glycerin, resp. von der

6procentigen Buttersäurelösung (als Natriumsalz angewandt) wurden pro Minute 2—3 Tropfen in die V. jugul. ext. einfliessen gelassen; im Ganzen wurden pro Kilo Thier injicirt von Glycerin 0.5—1 g, von Buttersäure 0.417—0.76 g. Während der Versuchszeit fand eine Annäherung des respiratorischen Quotienten an den für die Verbrennung der eingegebenen Substanzen berechneten Werth statt, beim Glycerin ein Steigen des vor der Injection beobachteten respiratorischen Quotienten, beim buttersauren Natron ein Fallen. Von beiden Substanzen konnte nach der Injection nichts im Harn nachgewiesen werden; sie werden in den angewandten Dosen vollkommen im Körper oxydirt und bewahren einen Theil des Körperfettes vor der Zersetzung.

Krüger.

Ueber die Wirkung der Seifen im Thierkörper, von J. Munk (*Arch. f. d. ges. Physiol.* 1890, Suppl. Bd. 116—141). Die Natronsalze der Oelsäure, Palmitin- und Stearinsäure, in der (s. vor. Ref.) beschriebenen Weise Kaninchen injicirt, bewirken ein Absinken der Herzthätigkeit und eine Verminderung des Gaswechsels auf $^1/_2$—$^1/_{10}$ des ursprünglichen Werthes. Bei einem Gehalt des Blutes von 0.26 pCt. Seife für ölsaures Natron und 0.206 pCt. für die harten Seifen kommt es zum Herzstillstand bei praller Füllung aller Herzhöhlen. Die Seifen verursachen ferner eine Verzögerung der Blutgerinnung und zeigen narcoseartige Wirkung.

Krüger.

Ueber die cholagoge Wirkung des Olivenöls im Vergleich zu der Wirkung anderer cholagoger Mittel, von S. Rosenberg (*Arch. f. d. ges. Physiol.* 46, 334—364). Die Versuche wurden an Hunden ausgeführt, bei denen eine Gallenblasenfistel angelegt war. Nach Verfasser findet auch bei hungernden Thieren eine Vermehrung der abgeführten Galle und Verringerung ihrer Consistenz in denjenigen Stunden statt, in denen sonst diese Erscheinung als Folge der Verdauung auftritt. Dem Karlsbader Salz kommt weder in fester Form, noch in gelöstem Zustande eine cholagoge Wirkung zu. Olivenöl, bei sonst normaler Fütterung zeitweise in grossen Dosen eingegeben, übertrifft in Bezug auf Dauer und Intensität der cholagogen Wirkung noch die Galle und das salicylsaure Natron.

Krüger.

Ueber den Gehalt des Arterien- und Venenblutes an Trockensubstanz und Fett, von F. Röhmann und J. Mühsam (*Arch. f. d. ges. Physiol.* 46, 383—397). Der procentische Gehalt des Blutes an Trockensubstanz und Fett ist für Arterien- und Venenblut gleich, wenn das Blut ohne Störung der Circulation entnommen wird; dagegen ist bei Stauungen des Venensystems der Trockenrückstand in den Venen grösser. Nach Entnahme grösserer Mengen Blutes, etwa 50 ccm bei Hunden von 8—10 Kilo, ist eine Abnahme des Trockenrückstandes sowohl im Venen- als Arterienblut deutlich nachweisbar.

Krüger.

Stoffwechselanomalien bei einem Falle von Stauungsicterus, von R. Pott (*Arch. f. d. ges. Physiol.* 46, 509—528). Der gelbbraune, stark saure Harn einer an Carcinoma Mammae mit hinzugetretenem Stauungsicterus leidenden Frau wurde längere Zeit hindurch untersucht. Bemerkenswerth war die relative Vermehrung der Harnsäure gegenüber dem Harnstoff; die absolute Menge der Harnsäure war normal. Eine Zunahme von Phenol, Indican und gepaarten Schwefelsäuren fand nicht statt. Die einmalige Untersuchung auf Eiweiss ergab ein positives Resultat, Zucker fehlte in dem Harn, Gallensäuren wurden gleichfalls einmal nachgewiesen. Krüger.

Ueber den Einfluss des Wassertrinkens auf die Ausscheidung der Harnsäure, von B. Schöndorff (*Arch. f. d. ges. Physiol.* 46, 529—531). Der Genuss von reichlichen Mengen Wassers ist ohne Einfluss auf die Quantität der ausgeschiedenen Harnsäure; dieselbe wurde nach der von Salkowski verbesserten Fokker'schen Methode bestimmt. Krüger.

Muskelarbeit und Stickstoffumsatz, von P. Argutinsky (*Arch. f. d. ges. Physiol.* 46, 552—580). Körperliche Anstrengungen (Bergbesteigungen) haben eine bedeutende Steigerung der Stickstoffausscheidung in dem Harne zur Folge, welche mindestens 3 Tage andauert. 75—100 pCt. der Arbeit sollen durch Zersetzung der Eiweisskörper geleistet werden; und selbst nach reichlichem Genuss von Zucker immer noch 25—30 pCt. Verfasser schliesst sich daher der Ansicht von Pflüger an, dass die Eiweisskörper als Quelle der Muskelkraft anzusehen sind. Krüger.

Ueber Muskelarbeit und Eiweisszerfall, von J. Munk (*Arch. f. d. ges. Physiol.* 1890, 557—563). Verfasser weist nach, dass bei den Versuchen von Argutinsky (s. vor. Ref.) die Menge der an den Arbeitstagen eingenommenen Fette und Kohlenhydrate nicht einmal dem Kohlenstoffbedarf für die Ruhetage genügte, und dass selbst die Mehreinnahme von 100 g Zucker und 100 g Wein, wie es an einem Tage geschah, nur die Hälfte der Arbeit leisten konnte. Die Versuche von Argutinsky bestätigen daher nur den Satz, dass die Muskelarbeit nur dann auf Kosten der Eiweisskörper geschieht, wenn die stickstofffreien Substanzen zur Leistung der Arbeit nicht ausreichen. Krüger.

Ueber den Einfluss der Muskelarbeit auf die Eiweisszersetzung bei gleicher Nahrung, von O. Krummacher (*Arch. f. d. ges. Physiol.* 47, 454—468). Verfasser bestätigt die von Argutinsky (siehe oben) erhaltenen Resultate bezüglich einer Steigerung des Eiweisszerfalls bei und nach Muskelarbeit. Bei einem Körpergewicht von 68 kg wurden täglich eingenommen: 102.35 g Eiweiss, 43.26 g

Fett und 230 g Kohlenhydrate. Die Stickstoffausscheidung durch Harn und Koth pro die beträgt an den Ruhetagen 16.74 g, an den durch Arbeit beeinflussten Tagen 18.12 g. Das Plus des Eiweisszerfalls an den Arbeitstagen genügte, um 64.4—48 pCt. der Arbeit (Bergbesteigungen) zu leisten. Krüger.

Ueber die Kjeldahl-Wilfarth'sche Methode der Stickstoffbestimmung unter Berücksichtigung ihrer Anwendung zu Stoffwechselversuchen, von P. Argutinsky (*Arch. f. d. ges. Physiol.* 46, 581—593). Verfasser zerstört behufs Stickstoffbestimmung die organischen Substanzen mit 25 ccm eines Säuregemisches, welches auf 1 L reine Schwefelsäure 200 g Phosphorsäureanhydrid enthält, unter Zusatz von 0.1 ccm Quecksilber. Die alkalische, mit Talk versetzte Flüssigkeit wird aus schräg gestelltem Rundkolben destillirt; die Verbindung zwischen Schlangenkühler und Rundkolben ist durch ein gleichfalls schräg aufwärts gerichtetes Rohr hergestellt. Als Vorlage dient eine Péligot'sche Röhre von 250 ccm Inhalt. Die überschüssige Säure der Vorlage wird mit $^1/_{10}$ oder $^2/_{10}$ normaler Kalilauge mit Cochenille als Indicator zurücktitrirt. Krüger.

Versuche über die Stickstoffausscheidung durch den Schweiss bei gesteigerter Schweissabsonderung, von P. Argutinsky (*Arch. f. d. ges. Phys.* 46, 594—600). Bei durch Arbeit oder Schwitzbäder vermehrter Schweissabsonderung wird mit dem Schweiss eine nicht unbeträchtliche Stickstoffmenge ausgeschieden, bei einem Versuche 4.7 pCt. von dem durch die Nieren abgesonderten Stickstoff. Der Gehalt des während der Bäder abgesonderten Schweisses an Stickstoff war 0.11 resp. 0.0774 pCt., davon 68.5 resp. 74.9 pCt. im Harnstoff. Krüger.

Ueber den Einfluss der Muskelarbeit auf die Harnstoffausscheidung, von L. Bleibtreu (*Arch. f. d. ges. Physiol.* 46, 601—607). Die Versuche sind mit denselben Harnmengen angestellt, die Argutinsky (siehe oben) zu seinen Versuchen benutzt hat. Es findet an den Arbeitstagen, wie an den darauffolgenden Tagen eine Steigerung der Harnstoffausfuhr statt, die mit der Vermehrung des Gesammtstickstoffs gleichläuft. Die Menge des nicht im Harnstoff ausgeschiedenen Stickstoffs betrug 13.1—16.4 pCt. vom Gesammtstickstoff. Krüger.

Ueber das Verhalten des Traubenzuckers zu den Eiweisskörpern des Blutes, von F. Schenk (*Arch. f. d. ges. Physiol.* 46, 607-615). Versetzt man defibrinirtes Blut, Blutserum oder Lösungen von Eiweisskörpern des Blutes mit Zuckerlösung, giesst die mit Essigsäure schwach angesäuerten Mischungen in heisses Wasser und kocht längere Zeit, so halten die coagulirten Eiweissstoffe beträchtliche Mengen von Traubenzucker zurück, welche nicht durch heisses Wasser, wohl aber

durch Kochen mit 5 procentiger Salzsäure entzogen werden können. Nach Verfasser sollen die Eiweissstoffe des Blutes mit Traubenzucker chemische Verbindungen nach Art der Glycoside eingehen. Krüger.

Ueber Zuckerbestimmung im Blute, von F. Schenk (*Arch. f. d. ges. Physiol.* 47, 621—629). Verfasser widerruft seine früher ausgesprochene Vermuthung (siehe vor. Ref.), dass Zucker mit Eiweisskörpern chemische Verbindungen eingeht, und führt das Anhaften des Zuckers an die coagulirten Eiweisskörper auf mechanische Verhältnisse zurück. Zur Bestimmung des Zuckers im Blute werden die Eiweisskörper durch Kaliumquecksilberjodid und Salzsäure gefällt; aus dem Filtrate wird das Quecksilber durch Schwefelwasserstoff entfernt. Zur Entfernung des letzteren wird ein Luftstrom durch das Filtrat getrieben und ein Theil desselben zur Herstellung der erforderlichen Concentration eingedampft oder mit titrirter Zuckerlösung versetzt. Die Titration wird mit Knapp'scher Lösung ausgeführt. Eine Trennung des Zuckers von den Eiweissstoffen kann auch durch Dialyse des schwach angesäuerten Blutes gegen Wasser bewerkstelligt werden.

Krüger.

Zur Lehre über die physiologische Wirkung des Curare, von Wl. Nikolski und Joh. Dogiel (*Arch f. d. ges. Physiol.* 47, 68—115).

Nachweis der Metaphosphorsäure im Nuclein der Hefe, von L. Liebermann (*Arch. f. d. ges. Physiol.* 47, 155—160). Zum Nachweis der Metaphosphorsäure im Nuclein der Hefe wird diese mit verdünnter Salpetersäure oder Salzsäure in der Kälte extrahirt, die Lösung mit Ammoniak bis zur alkalischen Reaction versetzt und nach dem Erkalten mit einem Ueberschuss von Essigsäure und in der Kälte gesättigter, wässeriger Baryumchloridlösung versetzt. Das Baryummetaphosphat scheidet sich in Flocken ab und kann durch nochmaliges Lösen und Fällen frei von organischer Substanz erhalten werden. Seinen Reactionen und seinem P-Gehalte nach erweist es sich sicher als Baryummetaphosphat, trotzdem der Ba-Gehalt um 8 pCt. hinter dem berechneten Werthe zurücksteht. Krüger.

Zur Kenntniss der Strychninwirkung, von K. Schlick (*Arch. f. d. ges. Physiol.* 47, 171—189).

Ueber die Verbindung des Glutins mit Metaphosphorsäure, von R. Lorenz (*Arch. f. d. ges. Physiol.* 47, 189—195). Verdünnte Lösungen von gelatinirendem und nicht gelatinirendem Leim (α- und β-Leim) mit Metaphosphorsäure oder Natriummetaphosphat und Salzsäure versetzt geben Niederschläge von wechselndem Gehalt an Phosphor, beim α-Glutin 7.5—5.3 pCt., beim β-Glutin 8.35—6.9 pCt. Metaphosphorsaures α-Glutin verliert beim langen Behandeln mit Wasser an Phosphor, ohne dass α-Glutin in Lösung geht. Es scheidet

sich bei richtiger Operation in flockigen Massen ab, welche Neigung haben, zähe, honiggelbe Syrupe zu bilden, jedoch unter Alkohol wieder erhärten. Lösungen von β-Glutin bilden bei der Fällung milchige Flüssigkeiten, aus denen sich allmählich eine zähe Masse abscheidet, die unter Alkohol gleichfalls erhärtet. Krüger.

Ueber die Harnsäure- und Stickstoff-Ausscheidung bei Leukämie, von C. Bohland und H. Schurz (*Arch. f. d. ges. Physiol.* 47, 469—509). Die Harnsaure wurde nach der von Salkowski verbesserten Fokker'schen Methode und der Gesammtstickstoff nach der Kjeldahl-Wilfarth'schen Methode bestimmt. Die tägliche Harnsäuremenge und das Verhältniss von Harnsäurestickstoff zu Gesammtstickstoff waren bei den 3 untersuchten Patienten folgende:

Patient	53 kg schwer,	Harnsäure	1.078—1.729 g,	Verhältniss	1 : 9.446.
»	48 »	»	» 0.336—1.009 »	»	1 : 12.77.
»	50 »	»	» 0.914—2.594 »	»	1 : 24.4.

Krüger.

Ueber die Einwirkung des künstlichen Magensaftes auf Essigsäure- und Milchsäuregährung, von E. Hirschfeld (*Arch. f. d. ges. Physiol.* 47, 510—542; siehe auch *diese Berichte* XXIV, Ref. 404). Zum Studium der Milchsäuregährung wurden Reinculturen des Hüppe'schen Milchsäurebacillus oder sauer gewordene Milch auf Nährlösungen mit einem Gehalte von 1.05 pCt. Milchzucker geimpft; zur Essigsäuregährung wurden schwach essigsaure, 5procentige alkoholische Nährlösungen, auf welche Reinculturen des Bac. aceticus überimpft wurden, verwandt. Der durch Zusatz von Salzsäure, Pepsin, Pepsin-Salzsäure u. s. w modificirte Grad der Gährungen wurde nach der Menge der bei den geeigneten Temperaturen innerhalb verschiedener Zeiten gebildeten Säuren beurtheilt; die Milchsäure wurde mit $^1/_{10}$ Normal-Kalilauge, die Essigsäure mit Normal-Kalilauge titrirt. Die Milchsäuregährung ist innerhalb der ersten 24 Stunden am stärksten, die entstandene Milchsäure wirkt gährungshemmend. Die Menge der Milchsäure beträgt nach 1 Tage 0.16 g, nach 2 Tagen 0.23 g, nach 3 Tagen 0.29 g. Die Essigsäuregährung ist abhängig von dem ursprünglichen Gehalte der Nährlösung an Essigsäure; sie producirt in 2 Tagen 0.5 g Essigsäure, in 3 Tagen 1.0—1.2 g. Salzsäure wirkt schon bei 0.01—0.02 pCt. hemmend auf die Milchsäuregährung und hebt dieselbe auf bei 0.07—0.08 pCt. Auf die Essigsäuregährung dagegen wirken 0.01—0.05 pCt. Salzsäure verstärkend ein, 0.06—0.07 pCt. heben sie auf. Pepsin für sich ist ohne Einfluss auf die Milchsäuregährung, Pepsin-Salzsäure wirkt weniger antibacteriell als Salzsäure und sistirt die Gährung erst bei 0.11—0.12 pCt. Salzsäure. Auf die Essigsäuregährung wirkt Pepsin-Salzsäure, wie Salzsäure allein. Phosphorsäure hemmt die Milchsäurebildung bei 0.2—0.25 pCt., die Essigsäurebildung bei 0.1 pCt. Die Menge und Natur der Phosphate, ob Mono- oder

Biphosphat, hat für beide Gährungen auf die Wirkung der Salzsäure keinen Einfluss. Bei Verwendung von Phosphorsäure für Phosphate als Nährsubstrat zeigt sich die Wirkung der Salzsäure nicht wesentlich verändert. Krüger.

Die Permeabilität der rothen Blutkörperchen im Zusammenhang mit dem isotonischen Coëfficienten, von H. J. Hamburger (*Zeitschr. f. Biolog.* 26, 414—433). Die Behandlung des Blutes vom Rind, Pferd, Schwein oder Hund mit hyper- oder hypoisotonischen Lösungen von Stoffen, deren isotonischer Coëfficient zwischen 2 und 4 liegt, verursacht keine Aenderung im wasseranziehenden Vermögen der Blutkörperchen, nur durch Magnesiumsulfat wird diese Kraft herabgesetzt. Die Einwirkung von Calcium- oder Magnesiumchlorid macht die Blutkörperchen permeabel für Hämoglobin. Da nach Versuchen vom Verfasser die rothen Blutkörperchen des defibrinirten Blutes für Salze bedeutend permeabel sind, so wird zur Erklärung der Einwirkung von hyper-, hypoisotonischen Lösungen auf die Blutkörperchen angenommen, dass ein Austausch von Bestandtheilen zwischen Blutkörperchen und Umgebung und zwar in isotonischen Verhältnissen stattfindet, ohne dass die wasseranziehende Kraft beider (Blutkörperchen, wie Umgebung) eine Aenderung erfährt. Krüger.

Versuche über die Resorption verschiedener Fette aus dem Darmkanale, von L. Arnschink (*Zeitschr. f. Biolog.* 26, 434—451). Die Fütterungsversuche mit den unten angegebenen Fetten wurden an ein und demselben Hunde vom Gewicht 8 kg ausgeführt. Jedes Fett, dessen Gehalt an flüssigem und festem Fett, und dessen Schmelzpunkt und Erstarrungspunkt vorher bestimmt waren, wurde je 4—5 Tage in der bezeichneten Menge mit 200 g reinem Muskelfleisch verfüttert. Die Menge des unausgenützten Fettes wurde aus dem Gehalte des Kothes an Neutralfett, freier Fettsäure und Fettsäure in Seifen bestimmt. Dadurch ergiebt sich:

Fett	Täglich gegebene Menge an Fett g	Täglich im Koth vorhandene Menge an Fett g	Nicht ausgenütztes Fett in Procenten
Stearin	20	18.2	91.0
»	20	17.2	86.2
Schweinefett . . .	100	2.8	2.8
Hammeltalg . . .	100	7.4	7.4
Gänsefett	50	1.2	2.5
Olivenöl	50	1.1	2.3
Mischung	20	2.2	10.6

Die Mischung bestand aus 3 Thl. Mandelöl und 1 Thl. Tristearin. Aus den Versuchen ist ein Zusammenhang zwischen Schmelzbarkeit und Resorbirbarkeit leicht zu erkennen. Auch die weit über Körpertemperatur schmelzenden Fette (Tristearin) werden zum Theil resorbirt.

Krüger.

Ueber das beim tiefen Zerfall der Eiweisskörper entstehende Proteïnochromogen, den die Bromreaction gebenden Körper, von E. Stadelmann (*Zeitschr. f. Biolog.* 26, 491—526). Verfasser stellt zunächst die bisherigen, über diesen Gegenstand veröffentlichten Resultate zusammen. Er nennt den die Brom-Reaction gebenden Körper Proteïnochromogen, seine Chlor- resp. Bromverbindung Proteïnochrom. Das Proteïnochromogen wird durch Einwirkung von Trypsinlösung (aus Kühne's Trockenpancreas) auf Fibrin dargestellt. Nach der Verdauung wird das von Eiweissstoffen befreite Filtrat bis zum Syrup eingedampft, das in der Kälte ausgeschiedene Leucin und Tyrosin abfiltrirt und die Flüssigkeit mit Aether extrahirt. Die mit Essigsäure angesäuerte wässerige Lösung wird darauf mit concentrirtem Bromwasser versetzt, so lange sie noch violett gefärbt ist, und der rothviolette Niederschlag nach 24 Stunden auf einem Filter gesammelt und mit Wasser vollständig ausgewaschen. Der noch feuchte Niederschlag wird mit 90procentigem Alkohol gekocht, der Alkohol abdestillirt, und das Proteïnochrom durch Wasser gefällt, gewaschen und getrocknet. Aether löst einen Theil desselben mit dunkelvioletter Farbe. Alle diese in Alkohol oder Aether löslichen oder unlöslichen Portionen werden analysirt, ihre Reactionen und ihr spectroskopisches Verhalten genau angegeben. Das Proteïnochrom zeigt keine charakteristischen Absorptionsstreifen, vermuthlich weil es ein Gemenge chemisch nahe stehender Verbindungen ist. Alle Portionen enthalten Brom, Stickstoff und Schwefel. Der in Alkohol lösliche, in Aether unlösliche Theil enthält:

$$N = 10.99 \text{ pCt.};\ Br = 19.95 \text{ pCt};\ N = 3.77 \text{ pCt.};$$
$$C = 49.00 \text{ pCt.};\ H = 5.28 \text{ pCt.}$$

Hieraus berechnet sich für Proteïnochromogen:

$$C = 61.02 \text{ pCt.};\ H = 6.89 \text{ pCt.};\ N = 13.68 \text{ pCt.};\ S = 4.69 \text{ pCt.}$$

Das Proteïnochromogen wird durch 5procentige Säuren, Alkalien und kohlensaure Alkalien zerstört; gegen Essigsäure und heisses Wasser ist es beständig, mit Wasserdämpfen nicht destillirbar. In Aether und Chloroform unlöslich, wenig löslich in Amylalkohol und Essigäther. Es entsteht aus Hemipepton neben Leucin und Tyrosin, vermuthlich unter Mitwirkung synthetischer Processe. Seinen Reactionen nach stellt es Verfasser unter die Eiweissstoffe.

Krüger.

Systematische Untersuchung der Wirkung constitutionell verwandter chemischer Verbindungen auf den thierischen Organismus, von W. Gibbs und H. A. Hare (*Arch. f. Physiol.* 1889, Suppl. Bd. 271—291 und 1890, 344—359). Die Verfasser untersuchen, in welcher Weise die physiologische Wirkung aromatischer, isomerer Verbindungen durch die Stellung der Substituenten beeinflusst wird. Zur Untersuchung gelangen die Nitrophenole, Nitroaniline, Amidobenzoësäuren, Kresole, Toluidine, Dihydroxylbenzole, endlich Phloroglucin und Pyrogallol; siehe auch *diese Ber.* XXIII. Krüger.

Die Verdauung von Fleisch bei Schweinen, von Ellenberger und Hofmeister, (*Arch. f. Physiol.* 1890, 280—298). Den 7, als Versuchsobjecte dienenden Schweinen wurden je 500 g ausgekochtes und von löslichem Eiweiss vollständig befreites Fleisch verabreicht. 1, resp. 2, 3, 4, 5, 8, 12 Stunden nach der Mahlzeit wurden die Schweine getödtet, und ihr Magen- und Dünndarminhalt untersucht. Der Säuregrad des filtrirten Mageninhaltes ist bei reiner Fleischnahrung geringer, als bei Fütterung mit Kartoffeln und Hafer. Er beträgt bei Fleischnahrung in den ersten 5 Stunden der Verdauung 0.1 pCt., nach 8 Stunden 0.28 pCt., nach 12 Stunden 0.15 pCt., auf Salzsäure berechnet. Doch giebt der Säuregrad des Filtrates nicht die wirklich im Magen vorhandene Säuremenge an, da Eiweisskörper sich mit Salzsäure stark imprägniren und dieselbe festhalten. Bei Fleischnahrung besteht die Säure fast nur aus Salzsäure, neben wenig organischer Säure. Der Gehalt des Mageninhaltes an Pepton nimmt mindestens bis zur 5. Stunde der Verdauung procentisch und absolut zu, um nachher wieder abzunehmen. Die Menge des gelösten, nicht peptonisirten Eiweisses beträgt in der ersten Zeit der Verdauung 2.2 pCt. = 16.45 g, später kaum mehr wie 0.5 pCt. Der Wassergehalt des Mageninhaltes steigt während der Verdauung von 84 pCt. auf 93 pCt. Der Dünndarm enthält nur 1—5 g ungelöstes Eiweiss, die Menge des Peptons ist grösser, noch grösser die des gelösten Eiweisses. Von der verfütterten Eiweissmenge sind verdaut nach 1 Stunde 23 pCt., nach 12 Stunden 88 pCt. Resorbirt sind nach 1 Stunde 8.2 g = 6.7 pCt., nach 12 Stunden 101 g = 85.8 pCt. Krüger.

Zur Lehre von der Fettresorption, von P. v. Walther (*Arch. f. Physiol.* 1890, 329—342). Das Verhältniss von Fettsäuren zu zu Neutralfett im Chylus ist bei nüchternem Zustande des Versuchsthieres oder nach Verfütterung von fettfreier Nahrung (Hühnereiweiss und Stärke) 0.37—0.35 g. Dieser Quotient sinkt nach Eingabe von Fettsäuren (Mischung von 93 g Fettsäuren aus Schweinefett und 7 g Oleïnsäure) oder von Fettsäuren plus Neutralfett auf 0.05—0.06 pCt. Das Fallen des Quotienten ist nur durch Vermehrung des Neutral-

fettes verursacht, während die Menge der freien Fettsäuren sich unverändert auf 0.05—0.11 pCt. erhält. Die Umwandlung der freien Fettsäuren in Glyceride findet im Magen nicht statt, dagegen theilweise im Dünndarm. Im Magen finden sich niemals Seifen, im Dünndarm häufig, im Chylus stets, aber nur in geringer Menge. Die Menge des im Chylus vorkommenden Lecithins ist gleich der der Fettsäuren und gleichfalls unabhängig von der Nahrung; auch im Magen und Dünndarm ist Lecithin vorhanden. Krüger.

Ueber Lanolin und den Nachweis der Cholesterinfette beim Menschen, von O. Liebreich (*Arch. f. Physiol.* 1890, 363 bis 365). Zur Trennung von Cholesterin und Cholesterinfetten sind Acetessigäthyläther und Aethylacetessigäthyläther sehr geeignet; dieselben lösen Cholesterin leicht, die Cholesterinfette in der Kälte sehr schwierig. Mit Hülfe dieser Lösungsmittel konnte nachgewiesen werden, dass in menschlicher Vernix caseosa Lanolin vorkommt.

Krüger.

Ueber die Einwirkung der Muskelthätigkeit auf den Stoffverbrauch des Menschen, von N. Zuntz (*Arch. f. Physiol.* 1890, 367—376). Die Arbeitsleistungen bestanden im Gehen auf der Zuntz'schen Tretbahn (s. *Landw. Jahrb.* 1889, 7), theils in horizontaler Richtung, theils bergauf, theils bergab. Für die Vorwärtsbewegung *um 1 m pro Kilo in horizontaler Richtung* waren nöthig 0.1095 ccm Sauerstoff, für die Leistung einer Steigarbeit von 1 kg 1.4353 O_2. Ersterer Werth schwankt bei verschiedenen Individuen innerhalb des Verhältnisses 1 : 2, letzterer nur wenig. Im Vergleich mit dem beim Pferde erhaltenen Resultate ergiebt sich, dass die Steigarbeit von Mensch und Thier mit demselben Sauerstoffverbrauch geleistet wird, die Horizontalbewegung leistet der Vierfüssler mit geringerem Kraftaufwand. In Bezug auf die Schnelligkeit der Bewegung haben sich die von Marey und Demeny ausgesprochenen Vermuthungen bestätigt. Versuche am Gärtner'schen Ergostaten bei vorzüglicher Inanspruchnahme der Muskulatur der oberen Extremitäten ergaben: Sauerstoffverbrauch für 1 kg Dreharbeit 1.257 ccm, für eine widerstandslose Drehung 0.1711 ccm. Der Sauerstoffverbrauch für 1 kg ist bei geringerer Belastung des Ergostaten grösser als bei grösserer Belastung. Die factische geleistete Arbeit beträgt 35.4 bis 34.85 pCt. von der aus dem Sauerstoffverbrauch berechneten theoretisch möglichen. Krüger.

Ueber Darmresorption nach Beobachtungen an einer Lymphfistel, von J. Munk (*Arch. f. Physiol.* 1890, 376—380). Die Versuche wurden an einer mit Lymphfistel behafteten Patientin ausgeführt. Die Lymphe war frei von Blutkörperchen und Blutfarbstoff. Nach Genuss von Fett erschien dieselbe von der 2. Stunde an milchig

weiss, mit einem Fettgehalt von im Maximum 4½ pCt. Sämmtliches zur Resorption gelangte Fett wurde durch die Fistel entleert, so dass höchstens Spuren des Chylus in's Blut gelangt sein konnten. Olivenöl und Hammeltalg, der Patientin eingegeben, erschienen als solche in der Lymphe wieder, Erucasäure, Walrath und Oelsäureamyläther wurden in Glyceride umgewandelt. Im letzteren Falle fand sich der 4. Theil der Oelsäure in freiem Zustande in der Lymphe vor, während sonst nur Spuren freier Fettsäuren und Seifen vorhanden waren. Nach reichlichem Genuss von Kohlenhydraten fand sich der Zuckergehalt der Lymphe nur um 1 pCt. vermehrt, Eiweissnahrung erhöhte den Eiweissgehalt der Lymphe nicht. Krüger.

Ueber Hämoglobin, von M. Siegfried (*Arch. f. Physiol.* 1890, 385—400). Verfasser will den Sauerstoffgehalt des Blutes durch Titration mit Hydrosulfitlösung über Quecksilber bestimmen und benutzt als Indicator das Spectrum des Oxyhämoglobins. In einer Mischung von 99.5 pCt. Hämoglobinlösung und 0.5 pCt. Oxyhämoglobinlösung sind die Streifen des letzteren eben noch sichtbar. Ueber die Beschreibung des zur Titration angewandten Apparates und die Ausführung der Bestimmungen siehe die Abhandlung. Bei der Reduction von Blut mittelst Hydrosulfit bis zum Verschwinden der Oxyhämoglobinstreifen wird nur ein Theil des auspumpbaren Sauerstoffes entfernt. Der Rest soll nach Verfasser lose an Hämoglobin gebunden sein. Diese Verbindung, Pseudo-Hämoglobin, zeigt die Streifen des Hämoglobins und entsteht nur bei solchen Reductionen des Oxyhämoglobins, bei denen kein Sauerstoff frei wird, also nicht bei Entfernung des Sauerstoffes aus Blutlösungen durch Auspumpen. Blutlösungen, in welche Wasserstoffgas bis zum Verschwinden der Oxyhämoglobinstreifen eingeleitet wird, enthalten noch 2.4—4.5 pCt. auspumpbaren Sauerstoff, welcher gleichfalls im Pseudo-Hämoglobin gebunden ist. Auch ein Theil des im venösen Blute noch enthaltenen Sauerstoffes ist an diesen Körper gebunden, ein Beweis, dass die Reduction des Blutes innerhalb des Organismus in ähnlicher Weise verläuft, wie durch Hydrosulfit. Krüger.

Untersuchungen über die physiologischen Wirkungen der Lupetidine und verwandter Körper und deren Beziehung zu ihrer chemischen Constitution, von A. Gürber (*Arch. f. Physiol.* 1890, 401—477). Die Lupetidine sind heftige Gifte; das Hauptsymptom der Vergiftung ist die Lähmung der willkürlichen Bewegungen. Als »Intensität eines Giftes« bezeichnet Verfasser allgemein den reciproken Werth der grössten Dosis, welche eine für die angewandte Substanz charakteristische, vollständige Veränderung in den Verhältnissen des Versuchsthieres herbeiführt; bei den Lupetidinen

besteht dieses Merkmal in der vollständigen Lähmung der motorischen Nervenendigungen. Zur Elimination der Zeit bei der Bestimmung der Intensitäten wurden aus den an Fröschen angestellten Versuchen diejenigen ausgewählt, bei denen die genannte Veränderung fest innerhalb derselben Zeit (2—2½ Stunde) erfolgte. Alsdann ergiebt sich, die Intensität des Lupetidins gleich 1 gesetzt, bei den Homologen desselben für die Zunahme um n . CH_2 eine Intensität 2^n; also für Copellidin 2, Parpevolin 4, Propyllupetidin 8. Dies Gesetz gilt jedoch nicht mehr für Isobutyllupetidin und Hexyllupetidin, deren Intensitäten 5, resp. 4 sind. Doch zeigt sich bei diesen die Art und der Angriffspunkt der physiologischen Wirkung verändert: sie erzeugen centrale Lähmungen, während die niederen Homologen periphere Lähmungen verursachen. Bei diesen ist die Art der physiologischen Wirkung durch den Kern der Moleküle bestimmt, die Intensität durch die Zahl der Substituenten; bei den höheren Homologen ist die Wirkung des Kernes durch die Beschaffenheit der Substituenten modificirt. Die Intensität des Coniins zum Piperidin verhält sich wie die des Propyllupetidins zum Lupetidin. Das Intensitätsverhältniss von Lupetidin zum Piperidin, deren Moleküle sich um $2CH_2$ unterscheiden, ist dagegen $\frac{5}{2}$: 1. — Bei der Beurtheilung der Giftwirkung chemischer Körper sind nach alledem zu berücksichtigen:

1. Die Grösse des Moleculargewichts, welche zur Intensität der Wirkung in einfacher Beziehung steht, wenn der Angriffspunkt des Giftes derselbe bleibt;
2. Die Natur der Substituenten und
3. die Stellung der Substituenten.

Ueber die morphologischen und functionellen Veränderungen, welche die Lupetidine hervorrufen, siehe die Abandlung selbst.

Krüger.

Beziehungen zwischen Moleculargewicht, Molecularstructur und physiologischer Wirkung, von J. Gaule (*Arch. f. Physiol.* 1890, 478—481). Verfasser giebt zu der vorhergehenden Abhandlung von Gürber einige erläuternde Bemerkungen. Krüger.

Der Harn nach Unterbindung der drei Darmarterien, von A. Slosse (*Arch. f. Physiol.* 1890, 482—488). Die an kleinen Hunden ausgeführten Versuche führten zu folgendem Resultat: die stündliche Harnmenge vor der Unterbindung der Darmarterien war 9.8 ccm mit 0.62 g Harnstoff = 6.61 pCt. Harnstoff, nach der Unterbindung 3.8 ccm mit 0.08 g Harnstoff = 2.47 pCt. Die Ammoniakausscheidung für eine Stunde war vor der Unterbindung 0.05 g, nach der Unterbindung 0.005 g. Der Harn, welcher nach der Unterbindung

trübe war, enthielt stets Albumin und in geringer Menge Propepton. Die Eiweissausscheidung der Nieren reicht weitaus nicht hin, um die Verminderung an Harn und Harnstoff zu erklären. Die Ursache für die geringe Anwesenheit des Harnstoffs nach Unterbindung der Darmarterien ist vielmehr in einer verminderten Herstellung desselben zu suchen.

Krüger.

Die künstliche Verarmung der Leber an Glycogen, von A. Slosse (*Arch. f. Physiol.* 1890, Suppl. Bd. 162—163). Verfasser findet, dass nach Unterbindung der Darmarterien (s. vor. Ref.), die ihres Blutstromes beraubte Leber innerhalb des lebenden Thieres weit schneller als im todten den Gehalt an Glycogen einbüsst.

Krüger

Ueber das Myelin, die myelinhaltigen und die myelinlosen Nervenfasern, von J. Gad und J. F. Heymans (*Arch. f. Physiol.* 1890, 530—550). Das Myelin, diejenige Substanz, welche die Grundeigenschaften der Myelinscheide, das sind Quellung mit Wasser und Schwarzfärbung mit Osmiumsäure zeigt, ist ein Lecithin, welches sich vom Lecithin des Eigelbes vielleicht nur durch seinen Gehalt an Phosphor und seine Unlöslichkeit in Alkohol nach Behandlung mit Aether unterscheidet. Es ist in den Nervenfasern in freiem Zustande vorhanden oder doch so locker gebunden, dass es durch die einfache Wirkung von Wasser frei gemacht wird. Das Myelin kann den Nervenfasern durch 24stündiges Digeriren mit 90procentigem Alkohol bei 40° oder durch wiederholtes Behandeln mit Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur entzogen werden. Der ätherische Auszug des Alkoholrückstandes enthält Myelin neben Cholesterin. Um Myelin cholesterinfrei zu erhalten, extrahirt man die Nervenfasern direct mit Aether und behandelt den Aetherrückstand mit Alkohol bei 40°. Das Myelin bleibt als gelbe, schmierige und hygroskopische Masse zurück, welche Quellung mit Wasser und Färbung durch Osmiumsäure zeigt. Mit Osmiumsäure gefärbt, quillt Myelin in Wasser nicht und löst sich nicht mehr in Alkohol und Aether. Gequollenes Myelin mit Osmiumsäure behandelt färbt sich, ohne seine Formen zu ändern. Krüger.

Ueber fermentative Processe in den Geweben, von E. Salkowski (*Arch. f. Physiol.* 1890, 554—557). In der Hefe sind vom Verfasser 3 Kohlenhydrate nachgewiesen: Hefegummi, Hefecellulose und ein glycogenartiger Körper, welcher unter gewissen Bedingungen aus der Cellulose entsteht. Hefegummi erhält man aus dem wässerigen oder alkalischen Auszug der Hefe durch Fällen mit Fehling'scher Lösung, Auflösen des Niederschlages in Salzsäure und Fällen mit Alkohol. Es löst sich leicht in Wasser, dreht rechts und

reducirt Fehling'sche Lösung nicht. Hefecellulose erhält man als Rückstand bei der Behandlung von Hefe mit verschiedenen Reagentien; ausgeschlossen sind Säuren, welche dieselbe leicht in Zucker verwandeln. Verfasser schlägt für diejenigen celluloseartigen Körper, welche durch Säuren leicht in Zucker übergeführt werden, den Namen »Membranin« vor. Bei anhaltendem Kochen mit Wasser geht ein Theil der Hefecellulose in Lösung, der Rest bleibt als gequollene Masse zurück. Aus der Lösung wird durch Alkohol ein seinen Reactionen nach mit Glycogen übereinstimmender Körper gefällt, welcher durch Erwärmen in feuchtem Zustande auf 130° theilweise wieder in Cellulose übergeht. — Bei der Digestion von Leber mit Chloroformwasser wird Nuclein gespalten (s. *diese Berichte* XXIV, Ref. 402), ferner sind im Reactionsproduct Leucin, Tyrosin und Zucker nachzuweisen. Aehnliches ergiebt sich beim Muskelfleisch, doch sind hier Leucin und Tyrosin nicht vorhanden. Milchsäure wird nicht gebildet; dieselbe ist ein Product des lebenden Protoplasmas, welches durch Chloroformwasser abgetödtet wird. Krüger.

Ueber Eiweissumsatz während der Schwangerschaft und der Lactation, von O. Hagemann (*Arch. f. Physiol.* 1890, 577 bis 581). Die an Hündinnen ausgeführten Versuche ergaben folgendes Resultat: Während der Brunstzeit findet ein erhöhter Eiweisszerfall statt; während der letzten Zeit der Schwangerschaft und der Lactation wird dagegen zur Organ- und Milchbildung Eiweiss retinirt. Krüger.

Ueber die Verdaulichkeit des Leims, von F. Klug (*Arch. f. d. ges. Physiol.* 48, 100—126). Durch den Magensaft des Menschen, des Hundes und des Schweines (nicht des Rindes) wird Leim vollständig verdaut und in Glutosen und Apoglutin gespalten. Letzteres bleibt bei der Pepsinverdauung als flockiger Rest zurück, in einer Menge von 5.69 pCt. des angewandten Leims; es ist unlöslich in Wasser und resistent gegen Magen- und Pancreassaft, löst sich vollständig nur in concentrirter Schwefelsäure. Die Glutosen werden am besten durch Versetzen der Verdauungsflüssigkeit mit Alkohol gewonnen; zur Trennung derselben wird ihre wässerige Lösung mit Kochsalz gesättigt; es fällt Protoglutose. Die Deuteroglutose wird aus dem Filtrate durch Versetzen mit concentrirter Kochsalzlösung und 30procentiger Essigsäure gewonnen. Der Leim wird durch Pancreas und durch längere Einwirkung des Magensaftes vom Hunde in Glutinopepton und Apoglutin verwandelt. Ersteres wird aus der von Apoglutin und Eiweiss befreiten Verdauungsflüssigkeit durch Alkohol-Aether als gelber, klebriger Niederschlag erhalten, der getrocknet eine bröcklige Masse darstellt. Die Elementaranalyse der erhaltenen Körper ergab:

	C Procente	H Procente	N Procente	O + S Procente
Leim	42.75	7.00	15.61	34.64
Glutosen.	40.06	7.02	15.86	37.06
Apoglutin durch Magensaft . .	48.39	7.50	14.02	30.09
Apoglutin durch Pancreas . .	49.11	8.48	11.65	30.76
Glutinopepton	42.25	7.18	15.89	33.98

Leim, Glutose oder Glutinopepton in die Blutbahn eingeführt sind nach 1 Stunde im Blute und im Harn nachzuweisen. In den Darm eingespritzt findet sich dagegen keine Spur der Körper in den genannten Flüssigkeiten. Krüger.

Ueber das Harnack'sche aschenfreie Albumin, von Br. Werigo (*Arch. f. d. ges. Physiol.* 48, 127—149; vergl. *diese Berichte* XXII, 3046). Das Harnack'sche aschenfreie Albumin ist nach Verfasser Acid-, resp. Alkalialbuminat. Die Umwandlung des Eiweisses in diesen Körper geschieht durch Fällung mit Kupfersalz. Aus der alkalischen mit Kupfersalz versetzten Eiweisslösung fällt das freie Albuminat beim Versetzen mit Salzsäure im geringen Ueberschuss (bei genauer Neutralisation dagegen fällt die Kupferverbindung). Das säure- und alkalifreie Albuminat ist unlöslich in Wasser, sehr leicht in Alkali und Säure. Die zur Auflösung der Kupferverbindung nöthigen Mengen Alkali und Säure sind äquivalent. Bei Annahme der Harnack'schen Formel enthält die Natriumverbindung 2 Atome Natrium, die Kupferverbindung gleichfalls 2 Atome Kupfer. Die zur Auflösung des freien Albuminats nöthige Menge Alkali ist doppelt so gross, als die der Säure. Krüger.

Einfluss des Chlornatriums auf die chemische Zusammensetzung des Gehirns, von Ivo Novi (*Arch. f. d. ges. Physiol.* 48, 320—335). 10 procentige Kochsalzlösung in Mengen von 2—5 ccm pro Kilo Versuchsthier in den peripheren Stumpf der Carotis injicirt, entzieht der Gehirnsubstanz und besonders der Hirnrinde Wasser. Die Abnahme beträgt nach einmaliger Injection weniger als 1.25 pCt. des normalen Wassergehaltes und wird unmerklich bei grösseren einmaligen Dosen. Nach mehreren in längeren Intervallen folgenden Injectionen kann der Wasserverlust bis zu 5 pCt. steigen. Sofort nach der Injection steigt der Chlornatriumgehalt des Nervengewebes auf Kosten des Kaliumchlorids, doch so, dass die Summe beider Metalle constant bleibt. Das venöse Blut nimmt hellrothe Farbe an.

Krüger.

Ueber Fick's Theorie der Labwirkung und Blutgerinnung, von P. Walther (*Arch. f. d. ges. Physiol.* 48, 529—536). Verfasser hält gegenüber Fick (*diese Berichte* XXIII, Ref. 666) an der älteren Anschauung der Fermentwirkung fest und zeigt, dass bei sorgfältiger Ueberschichtung oder Unterschichtung von Milch mit Labflüssigkeit und bei sorgfältigem Ausschluss jeder Bewegung in den Flüssigkeiten eine vollständige Gerinnung je nach Anordnung der Versuche erst nach 5—33 Stunden eintritt. Krüger.

Zu P. Walther's Abhandlung über Fick's Theorie der Labwirkung und Blutgerinnung, von A. Fick (*Arch. f. d. ges. Physiol.* 49, 110—111). Verfasser verwahrt sich dagegen, eine neue »Theorie« der Labwirkung aufgestellt zu haben und bezweifelt, dass bei den Walther'schen Versuchen (s. vor. Ref.) jedes Caseïnmolekül mit einem Fermentmolekül in Berührung gekommen sein soll. Krüger.

Ein Beitrag zur Lehre vom Eiweissbedarf des gesunden Menschen, von Studemund (*Arch. f. d. ges. Physiol.* 48, 578—591). Die Versuche wurden an 47 Rekruten eines Mecklenburgischen Füsilierregiments während dreier Monate ausgeführt. Die tägliche Durchschnittsnahrung enthielt 113 g Eiweiss, 54.3 g Fett, 551.8 g Kohlenhydrate. Setzt man die Gewichtszunahme von 38 g pro Tag auf Rechnung der Muskelsubstanz, so waren zur Erhaltung des Körpergleichgewichts nöthig 105.4 g Eiweiss, 54.3 g Fett und 551.8 g Kohlenhydrate. Krüger.

Ueber die Bestimmung freier Salzsäure neben sauren Phosphaten mittelst Calciumcarbonats, von C. Friedheim und H. Leo (*Arch. f. d. ges. Physiol.* 48, 614—624). Die Verfasser heben die Bedingungen hervor, welche zur Erzielung guter Resultate mit der schon früher beschriebenen Methode erfüllt werden müssen. Die von Wagner und Hoffmann erhaltenen abweichenden Resultate sind auf die Nichtbeachtung dieser Bedingungen zurückzuführen. Die von Wagner gemachten theoretischen Einwände haben für so verdünnte Lösungen, wie sie von den Verfassern angewendet werden, keine Gültigkeit. Krüger.

Ueber die wirkliche und scheinbare Glycolyse im Blute und über die genaue Bestimmung des Glycogens im Blute, von R. Lépine und Barral (*Compt. rend.* 112, 1414—1416; vergl. *diese Berichte* XXIV, Ref. 371). Gabriel.

Vergleichung des Einflusses, welchen Eisen- und Calciumsulfat auf die Festigkeit des Stickstoffes in unbepflanzten Böden und auf die Nitrification ausüben, von P. Pichard (*Compt. rend.* 112, 1455—1458). Aus dem vorliegenden Auszug aus einer grösseren Untersuchung sei nur hervorgehoben, dass durch Gyps in höherem

Maasse als durch Eisensulfat die Nitrification begünstigt wird, und dass in thonhaltigen Böden der Gyps besser als Eisensulfat den Stickstoff festhält, während in calciumsilicathaltigen Böden beide Sulfate gleiche Wirkung ausüben. Gabriel.

Ueber die Umwandlung des Kohlenoxydhämoglobins in Methämoglobin und über ein neues Verfahren zum Nachweis des Kohlenoxyds im Blute, von H. Bertin-Sans und J. Moitessier (*Compt. rend.* 118, 210—211). Wenn man eine Lösung von Kohlenoxydhämoglobin mit Ferricyankalium versetzt, so entsteht Methämoglobin und Kohlenoxyd. Die Flüssigkeit verhält sich nun wie eine Lösung von Kohlenoxyd in Wasser, denn man kann aus ihr das Gas auspumpen oder durch einen Strom von Kohlensäure oder Wasserstoff austreiben. Gabriel.

Ueber die Sauerstoffentwicklung der Pflanzen bei niedrigen Temperaturen, von Henri Jumelle (*Compt. rend.* 112, 1462—1465). Die Pflanzen, welche feucht grosser Kälte zu widerstehen vermögen, zerlegen Kohlensäure noch bei sehr niedrigen Temperaturen, wenn die Respiration längst aufgehört hat. Coniferen wie Epicea und Wachholder, und eine Flechte (Evernia Prunastri) assimilirten die Kohlensäure der Luft im Lichte bei — 35° und selbst — 40°. Gabriel.

Ueber Bildung und Oxydation der Nitrite während der Nitrification, von J. Winogradsky (*Compt. rend.* 118, 89—92). Veranlasst durch die Publication von Müntz (*diese Berichte* XXIV, Ref. 576) theilt der Verfasser seine eigenen Beobachtungen mit, welche in Folgendem bestehen. Der Bildung der Nitrate geht stets eine Bildung von Nitriten voran: der Uebergang dieser in jene wird durch besondere Arten von Organismen bewirkt. Verfasser konnte eine Art dieser Organismen aus einem Boden von Quito isoliren: sie bildete kleine Stäbchen, welche völlig verschieden waren von dem salpetrigsäurebildenden Ferment derselben Erde, und vermochte Salpetrigsäure, aber nicht Ammoniak, zu Salpetersäure zu oxydiren. Gabriel.

Ueber Ozon vom physiologischen und therapeutischen Standpunkte, von D. Labbé und Oudin (*Compt. rend.* 118, 141—144). Wenn man ein Versuchsthier in freier Luft ein Gemisch von Luft und Ozon athmen lässt, so beobachtet man keine schädliche Wirkung. Der von den Verfassern construirte elektrische Ozonisator liefert eine ozonisirte Luft, deren Ozongehalt niemals die sogenannte therapeutische Dosis d. h. 11—12 Hundertstel Milligramm pro Liter überschreitet, und obwohl unter Benutzung desselben bereits im Verlaufe einer Viertelstunde 2 mg d. h. die angeblich tödtliche Dosis eingeathmet würden, machte sich bei Thieren und Menschen selbst nach stundenlanger Benutzung keine schädliche Wirkung bemerkbar. Verfasser

haben beobachtet, dass durch Einathmen der ozonisirten Luft der unternormale Gehalt des Blutes an Oxyhämoglobin auf nahezu normale Höhe gebracht wird, und dass man durch das gleiche Mittel wahrscheinlich Bacillen (z. B. Tuberkelbacillen) im Organismus wird tödten können. Verfasser beobachteten ferner, dass der Ozonstrom merkliche Mengen verflüchtigten Metalls von der Elektrode mit sich führt und sind der Meinung, dass dieser Umstand von hoher therapeutischer Bedeutung werden kann. Gabriel.

Ueber ein Toxalbumin aus einer Mikrobe des blennorhagischen Eiters, von Hugonenq und Eraud (*Compt. rend.* 113, 145—147). Gabriel.

Analytische Chemie.

Neue Methoden zur quantitativen Analyse I, von Anton Baumann (*Zeitschr. f. angew. Chemie* 1891, 135—142). Nach Berthelot vermag neutrale Kaliumbichromatlösung (unter Mitwirkung einer intermediären Verbindung) Wasserstoffsuperoxyd unter Sauerstoffabspaltung zu zerlegen ohne selbst eine Zersetzung zu erleiden. Der Verfasser findet, dass die Reaction anders verläuft, sobald man mit verdünnten Lösungen bei Gegenwart von Schwefelsäure arbeitet. Unter diesen Umständen entwickeln sich stets nach vorhergehender Blaufärbung der Flüssigkeit auf 1 Molekül Chromsäure genau 4 Atome Sauerstoff, mithin auf 1 Molekül Kaliumbichromat 8 Atome. Diese Thatsache führt den Verfasser mit Aschoff zu der Annahme, dass die Chromsäure durch das Wasserstoffsuperoxyd zunächst zu Ueberchromsäure, Cr_2O_7, oxydirt wird, welche sich mit Wasserstoffsuperoxyd in ähnlicher Weise zersetzt wie die hochoxydirten Säuren und die Superoxyde des Mangans und Bleis. Die Reaction verläuft also nach folgender Gleichung: $Cr_2O_7 + 3H_2SO_4 + 4H_2O_2 = Cr_2(SO_4)_3 + 7H_2O + 8O$. Diese Reaction wird vom Verfasser zur gasvolumetrischen Bestimmung verschiedener Stoffe benutzt.

1. Bestimmung der Chromsäure. Man führt die Bestimmung zweckmässig mit Hülfe des P. Wagner'schen Azotometers oder des von Knop empfohlenen Instruments aus; die chromsäurehaltige Flüssigkeit, welche 10—50 ccm beträgt, wird mit 10 ccm verdünnter Schwefelsäure und 5—10 ccm Wasserstoffsuperoxydlösung zusammengebracht. Die Art und Weise der Operation ist näher beschrieben: 1 ccm Sauerstoff ist gleich 2.246 mg Chromsäure; 1 g Chromsäure liefert 445.3 ccm Sauerstoff.

2. Bestimmung des Chromoxyds. Das Chromoxyd wird am besten durch Erhitzen mit Wasserstoffsuperoxyd in alkalischer Lösung oxydirt, worauf der Ueberschuss des letzteren durch Kochen zerstört wird; die Analyse ist dadurch auf die Bestimmung der Chromsäure zurückgeführt.

3. Bestimmung der Schwefelsäure. Dieselbe beruht auf der Ersetzbarkeit von freier Schwefelsäure in einer Lösung durch freie Chromsäure mittelst Fällung mit Baryumchromat. Man operirt mit abgemessenen Mengen Flüssigkeit bei Gegenwart von Salzsäure; das chromsäurehaltige Filtrat wird dann wie unter 1 angegeben auf den Gehalt an Chromsäure geprüft. Das Verfahren ist also ein indirectes; 1 ccm Sauerstoff ist gleich 1.787636 mg SO_3. —

Das käufliche Baryumchromat muss wegen seines Gehalts an Alkalichromat vor der Verwendung mit Wasser ausgekocht werden. Die Beleganalysen sind im Ganzen befriedigend; Einzelheiten müssen im Original nachgelesen werden. Mylius.

Eine Tabelle zur gasvolumetrischen Bestimmung der Schwefelsäure, von H. Lübke (*Zeitschr. f. angew. Chemie* 1891, 142). Zu der Methode von A. Baumann (vergl. das vorhergehende Referat) giebt der Verfasser eine Tabelle, in welcher die 1 ccm Sauerstoff entsprechenden Mengen Schwefelsäure in Milligrammen verzeichnet sind, wenn die Messung des Gases zwischen 700 und 770 mm Druck und bei einer Temperatur zwischen 10° und 25° geschah. Die Rechnung der Reduction auf den Normalzustand des Gases wird dadurch überflüssig. Mylius

Neue Methoden der quantitativen Analyse. II, von Anton Baumann (*Zeitschr. f. angew. Chemie* 1891, 203—210). Wenn Jod auf Wasserstoffsuperoxyd einwirkt, findet nicht die durch die Gleichung $J_2 + H_2O_2 = O_2 + 2HJ$ geforderte Reaction statt, sondern der Vorgang ist katalytischer Natur; das Jod vermag eine grosse Menge Wasserstoffsuperoxyd unter Sauerstoffentwickelung zu zersetzen, ohne selbst wesentlich zersetzt zu werden; nach der Auffassung des Verfassers beruht die »Katalyse« darauf, dass die nach der angeführten Gleichung gebildete Jodwasserstoffsäure immer wieder durch das anwesende Superoxyd in wirksames Jod übergeführt wird. Jod in alkalischer Lösung, wenn dieselbe frisch bereitet ist, wirkt aber so wie die unterchlorigsauren Salze nach Lunge's Beobachtungen, d. h. das Jod ist in den alkalischen Lösungen als unterjodigsaures Salz enthalten: $KJO + KJ + H_2O_2 = 2KJ + H_2O + O_2$. Bei dem Schütteln von stark alkalischer Wasserstoffsuperoxydlösung mit Jodlösung von bekanntem Gehalt wurden auf 126.54 Th. Jod, 15.96 Th. Sauerstoff entwickelt. Diese Zersetzung dient als Grundlage für die gasanalytische Bestimmung von freiem Jod. Zur Vermeidung von

Fehlern ist man aber bei der Ausführung der Operationen an bestimmte Bedingungen gebunden, namentlich hinsichtlich der Temperatur und der Concentration der Flüssigkeiten. Das erhaltene Gasvolumen auf den Normalzustand reducirt, giebt, mit 11.33 multiplicirt, das Gewicht des Jods in Milligramm. Die gasvolumetrische Bestimmung soll der titrimetrischen Bestimmung des Jods an Genauigkeit nicht nachstehen, und sie wird zur Titerstellung der Jodlösung empfohlen. Gebundenes Jod wird vor der Bestimmung durch Destillation mit schwefelsaurem Eisenoxyd in freies Jod übergeführt; Jodsäure kann nach Vermischen mit Jodkaliumlösung und Mineralsäuren gasvolumetrisch bestimmt werden. Ein besonderer Abschnitt ist der »Acidimetrie ohne Normallaugen« gewidmet. Säurebestimmungen nach dem jodometrischen Prinzip sind in neuerer Zeit von M. Groeger empfohlen worden (vergl. *diese Berichte* XXIII, Ref. 597 und 704); nach der Methode des Verfassers lassen sich die acidimetrischen Bestimmungen jetzt gasanalytisch vornehmen; es bedarf dafür zunächst des Vermischens der Säure mit Kaliumjodid- und Kaliumjodatlösung; das frei gewordene Jod und der mit seiner Hülfe erzeugte Sauerstoff ist dann der Säure äquivalent. Bei der grossen Menge des entwickelten Gases verwendet man von der zu prüfenden Säure nur kleine Mengen, so lieferten z. B. 10 ccm Schwefelsäure von 1.567 pCt. SO_3 40 ccm Sauerstoff. — Ausser den Mineralsäuren lassen sich auch Essigsäure, Oxalsäure, Weinsäure, Aepfelsäure, in der angegebenen Weise gasanalytisch bestimmen; die Behandlung mit Jodkalium und jodsaurem Kalium ist dann aber bei 70° mindestens 30 Minuten hindurch vorzunehmen, damit die Umsetzung zu Jod vollständig wird. Vom Verfasser werden auch die Säuren im Bier und im Wein gasvolumetrisch bestimmt. Da der erhaltene Sauerstoff dem Volumen nach gleich ist dem Wasserstoff der zu bestimmenden Säure, so hat es sich bewährt, das Gas zunächst auf die entsprechende Gewichtsmenge Wasserstoff zu berechnen und die erhaltene Zahl, um zur Gewichsmenge der Säure zu gelangen, mit einem bestimmten Factor zu multipliciren. Zur Erleichterung der Reductionen wird im Anhange eine Tabelle mitgetheilt, aus welcher die einem Cubikcentimeter Wasserstoff entsprechenden Gewichtsmengen zu entnehmen sind, wenn die Messung des Gases zwischen 700 und 770 mm Druck und zwischen 10 und 25° geschieht.

Mylius.

Neue Methoden der quantitativen Analyse. III, von Anton Baumann (*Zeitschr. f. angew. Chemie* 1891, 328—332). Die früher (vergl. die vorhergehenden Referate) ausgearbeitete Methode zur gasvolumetrischen Bestimmung der Chromsäure wird jetzt zur Bestimmung des Bleies, Wismuths und Baryums benutzt. Entweder isolirt man den mit Hülfe von Chromsäurelösung erzeugten Chromatniederschlag

dieser Metalle, wäscht ihn aus und zersetzt ihn durch Behandlung mit Wasserstoffsuperoxyd und Schwefelsäure resp. Salzsäure im Gasentwickelungsapparat, oder die Bestimmung wird indirect ausgeführt, indem man zur Fällung eine Chromatlösung von bestimmter Stärke benützt und das gemessene Filtrat auf seinen Rückhalt an Chromsäure gasvolumetrisch prüft. Für die Bleibestimmung kommt in Betracht, dass die Fällung in schwach essigsaurer Lösung mit Kaliumbichromat geschehen muss und dass das Bleichromat sich nur träge mit der Schwefelsäure umsetzt. Zur Fällung des Wismuths giesst man die nur wenig Salpetersäure enthaltende Lösung in eine warme Auflösung von Kaliumbichromat und kocht das Ganze 10 Minuten lang. Der Niederschlag hat dann die Zusammensetzung $(BiO)_2Cr_3O_7$; die Zersetzung geschieht mit Hülfe von Salzsäure und Schwefelsäure. Um Baryum zu fällen, erhitzt man die Lösung und fügt eine überschüssige Menge von neutralem Ammoniumchromat hinzu; der entstandene Niederschlag wird mit Ammoniaklösung gewaschen und später mit Salzsäure und Schwefelsäure unter Hinzufügen von Wasserstoffsuperoxyd zersetzt.

Mylius.

Ueber A. Baumann's gasvolumetrische Methoden, von L. Marchlewski (*Zeitschr. f. angew. Chemie* 1891, 392—395). In der Abhandlung wird nachzuweisen gesucht, dass A. Baumann's gasanalytische Methoden, soweit sie die Zersetzung von Wasserstoffsuperoxyd durch Chromsäure und durch Jod in alkalischer Lösung betreffen, zu ungenauen Resultaten führen; der Verfasser hat durch seine Versuche die Ueberzeugung erlangt, dass die Voraussetzung von A. Baumann, auf 1 Mol. Chromsäure erhalte man bei der Reaction mit Wasserstoffsuperoxyd 4 Atome Sauerstoff, nicht ganz richtig ist, und dass thatsächlich etwas weniger Sauerstoff gewonnen wird, wenn man das Gemisch nicht längere Zeit schüttelt. Geschieht dies aber (nach Baumann soll das Schütteln 5—6 Minuten lang fortgesetzt werden), so erhält man gewöhnlich zu hohe Werthe, weil das Wasserstoffsuperoxyd hierbei spontan Sauerstoff entwickelt; die erhaltenen Schwankungen betragen mehrere Procente der berechneten Gasmenge; es wird jedoch für möglich gehalten, dass Bedingungen gefunden werden, unter denen die Reaction zu exacten Bestimmungen führt. Den jodometrischen Bestimmungen mit Wasserstoffsuperoxyd macht der Verfasser namentlich den Vorwurf, dass man, um die Zersetzung des Hypojodids zu vermeiden, an ein manuelles Verfahren gebunden ist, welches sich nicht immer in gleicher Weise ausführen lässt; die erhaltenen Werthe waren auch hier sehr schwankend. Frühere Versuche, welche in Lunge's Laboratorium von Spitzer ausgeführt worden waren, um Jod mit alkalischer oder ammoniakalischer Wasserstoffsuperoxydlösung zu bestimmen, haben ebenfalls kein befriedigendes Ergebniss geliefert.

Mylius.

Zur gasvolumetrischen Analyse, von A. Baumann (*Zeitschr. f. angew. Chemie* 1891, 440—451). Kurze Erwiderung auf die Angriffe von Lunge und von Marchlewski; es wird auf die später im Buchhandel erscheinenden ausführlichen Abhandlungen von H. Lübke »über die gasvolumetrische Bestimmung der Chromsäure, des Chromoxyds und der Schwefelsäure«, sowie von G. Hauck »über die gasvolumetrische Bestimmung der Verbindungen des Bleies, Wismuths und Baryums« verwiesen; es wird betont, dass die Sauerstoffabgabe der Wasserstoffsuperoxydlösung an sich Fehler bedingen kann; zur Vermeidung derselben soll man nicht versäumen, die Lösung vor dem Gebrauche zu schütteln; überdies darf die Lösung nicht concentrirt angewandt werden. Myllus.

Neue Bestimmung des Volumgewichts von Salzsäure verschiedener Concentration, von G. Lunge und L. Marchlewski. Aehnlich wie früher für die Schwefelsäure (vergl. *diese Berichte* XXIII, Ref. 594) sind jetzt auch die specifischen Gewichte von Salzsäure in verschiedenen Concentrationen mit grosser Sorgfalt ermittelt und in eine umfangreiche Tabelle geordnet worden, welche die Werthe für Säure vom Procentgehalt 0.16 bis 39.11 Chlorwasserstoff enthält; die Concentration der Säure ist ausser durch den Procentgehalt noch durch die verschiedenen in der Technik gebräuchlichen Bezeichnungen ausgedrückt. Die Ergebnisse der Beobachtung selbst sind folgende;

Procente HCl	Vol.-Gew. bei $\frac{15^0}{4^0}$ (luftl. R.)	Aenderung des Vol.-Gewichts für ± 1° C.
1.52	1.0069	± 0.00015
2.93	1.0140	» 0.00017
5.18	1.0251	» 0.00020
7.84	1.0384	» 0.00024
9.99	1.0491	» 0.00027
12.38	1.0609	» 0.00032
15.84	1.0784	» 0.00033
17.31	1.0860	» 0.00035
18.36	1.0914	» 0.00037
20.29	1.1014	» 0.00042
22.89	1.1150	» 0.00044
25.18	1.1271	» 0.00046
27.75	1.1405	» 0.00053
29.35	1.1490	» 0.00054
31.28	1.1589	» 0.00056
33.39	1.1696	» 0.00057
35.36	1.1798	» 0.00057
37.23	1.1901	» 0.00058
39.15	1.2002	» 0.00059

Die specifischen Gewichte sind bis auf ± 0.0001 genau bestimmt und der Fehler in der Bestimmung der Concentrationen (durch Titration mit Natronlauge) ist nicht grösser als $\frac{1}{2000}$ des Betrages. — Die bei der graphischen Aufzeichnung erhaltene Curve weicht nur wenig von einer geraden Linie ab und unterscheidet sich, besonders in den höheren Concentrationen, ein wenig von der Curve, welche sich aus den Beobachtungen von Kolb (1872) ergiebt. Mylius.

Volumgewichte von Salpetersäuren verschiedener Concentration, von G. Lunge und H. Rey (*Zeitschr. f. angewandte Chem.* 1891, 165—170). Die Untersuchung über die Volumgewichte der Säuren bei verschiedenen Concentrationen sind von den Verfassern jetzt auch auf die Salpetersäure ausgedehnt worden. Die Sorgfalt und die Methoden der Untersuchung entsprachen den früheren Arbeiten über Schwefelsäure und Salzsäure; zum Abwägen von Säureproben hoher Concentration wurde hier eine besonders construirte »Kugelhahnpipette« angewandt, welche das Ansaugen rauchender Salpetersäure mit Hülfe des Mundes erlaubt; eine Zeichnung im Texte der Mittheilung lässt den Gebrauch der Pipette erkennen. Die Darstellung von ganz reiner farbloser Salpetersäure gelang durch Destillation von gebleichter Säure von 98.7 pCt. Gehalt mit dem doppelten Volumen Schwefelsäure (H_2SO_4) aus einer Retorte im Vacuum. Die Säure ging unter 20 mm Druck bei 35° über und zeigte einen Gehalt von 99.70 pCt. HNO_3. — Die Ergebnisse der Beobachtung sind folgende:

Procente HNO_3 chemisch rein	Vol.-Gew. bei $\frac{15^0}{4^0}$ (luftl. R.)	Aenderung des Vol.-Gewichts für ± 1°
1.06	1.00508	± 0.00014
5.35	1.02900	» 0.00023
9.85	1.05536	» 0.00032
13.94	1.07984	» 0.00041
18.16	1.10647	» 0.00047
23.71	1.14252	» 0.00058
26.52	1.16090	» 0.00064
31.68	1.19528	» 0.00073
34.81	1.21693	» 0.00079
39.37	1.24700	» 0.00085
43.47	1.27370	» 0.00092
48.38	1.30571	» 0.00103
52.35	1.32985	» 0.00110

Procente HNO_3 chemisch rein	Vol.-Gew. bei $\frac{15^0}{4^0}$ (luftl. R.)	Aenderung des Vol.-Gewichts für ± 1°
56.60	1.35452	» 0.00116
60.37	1.37536	» 0.00127
64.27	1.39511	» 0.00134
68.15	1.41271	» 0.00138
72.86	1.43274	» 0.00141
74.79	1.44041	» 0.00145
79.76	1.45929	» 0.00146
83.55	1.47220	» 0.00145
87.93	1.48568	» 0.00150
91.56	1.49491	» 0.00155
95.90	1.50371	» 0.00165
97.76	1.50857	» 0.00165
98.86	1.51370	» 0.00170
99.70	1.52040	» 0.00172

Die Curve, welche man durch graphische Aufzeichnung dieser Werthe erhält, weicht in den hohen Concentrationen nicht unwesentlich von derjenigen ab, welche sich aus der Tabelle von Kolb ergiebt. Die specifischen Gewichte sind auf ± 0.0001 genau bestimmt; eine für die Technik bestimmte umfangreiche Tabelle wurde aus dem Beobachtungsmaterial durch graphische Interpolation ausgearbeitet; in derselben sind die Volumgewichte und der Gehalt der Säure in den mannigfachsten Bezeichnungen für 122 verschiedene Concentrationen enthalten. Myllus.

Ist der nach Glaser's Methode erhaltene Niederschlag von Eisen- und Thonerdephosphat mit Magnesia verunreinigt? von K. Wohlrab (*Zeitschr. f. angewandte Chem.* 1891, 170). Der Verfasser findet, dass der Niederschlag frei ist von Magnesia, entgegen den Beobachtungen von Th. Meyer. Ueber das Verfahren selbst vergl. *diese Berichte* XXIII, Ref. 69. Myllus.

Die Bestimmung des Kalkes in Phosphaten bei Anwendung der Glaser'schen Methode von J. H. Vogel (*Zeitschr. f. angewandte Chem.* 1891, 357—359). Mittheilung eines bestimmten Analysenganges, um zu verhindern, dass Magnesia mit in den Eisenphosphatniederschlag übergeht. Vergl. *diese Berichte* XXIII, Ref. 69 und das vorstehende Referat. Myllus.

Zur Darstellung von Sauerstoff für Unterrichtszwecke, von Georg Kassner (*Zeitschr. f. angewandte Chem.* 1891, 170—171). Es wird ausgeführt, dass das käufliche Baryumsuperoxyd mit Ferricyankaliumlösung oft nicht die berechnete Menge Sauerstoff entwickelt, weil sich die einzelnen Theilchen mit einer schwer durchdringlichen Schicht von Baryumferricyanid umkleiden; vergl. *diese Berichte* XXIII, Ref. 711. Mylius.

Zur gasvolumetrischen Analyse, von G. Lunge (*Zeitschr. f. angewandte Chem.* 1891, 197—200). Zur bequemeren Handhabung des von Lunge ersonnenen Gasvolumeters werden einige mechanische Verbesserungen besprochen, über die in der Originalmittheilung nachgelesen werden muss; daran schliesst sich die Zurückweisung des Vorwurfs der Unzweckmässigkeit, welcher dem Instrument durch A. Baumann gemacht worden ist. Mylius.

Zur gasvolumetrischen Analyse, von A. Baumann (*Zeitschr. f. angewandte Chem.* 1891, 332—338). Ausführungen, welche die Beurtheilung der Arbeitsmethode mit Lunge's Gasvolumeter im Vergleich mit der Berechnung der Gasvolumina seitens des Verfassers zum Gegenstand haben (vergl. das vorhergehende Referat). Mylius.

Zur Erwiderung an Herrn A. Baumann, von G. Lunge (*Zeitschr. f. angewandte Chem.* 1891, 340—342). Der Gegenstand der Controverse ist im vorhergehenden Referate genannt. Mylius.

Ueber einen neuen Exsiccator, von Walther Hempel (*Zeitschr. f. angewandte Chem.* 1891, 200—201). Im Anschluss an die in *diesen Berichten* XXIII, 3566 gegebene Notiz über die Fehler der gebräuchlichen Exsiccatoren wird ein neu construirter beschrieben, in welchem sich die Schwefelsäure in einem den bekannten Fliegenfallen ähnlichen Gefässe befindet; dasselbe dient einem cylindrischen Gefässe als Deckel; das Instrument kann von Greiner & Friedrichs in Stützerbach bezogen werden. Mylius.

Ueber das Auftreten von Cyaniden bei der Zinkgewinnung, von Edmund Jensch (*Zeitschr. f. angewandte Chem.* 1891, 201—202). Dem Verfasser ist es gelungen, im Zinkstaub der Allongen kleine Mengen von Zinkcyanid nachzuweisen, ohne den Ursprung desselben völlig aufklären zu können. Mylius.

Wirkung der Schwefelalkalien auf die Lösungen der Metalle der Eisengruppe, von L. L. de Koninck und M. Ledent (*Zeitschr. f. angewandte Chem.* 1891, 202—203). Lösungen von Nickel-, Cobalt- und Eisensalzen werden durch einen Ueberschuss von Natriumpolysulfid dunkel gefärbt, ohne dass ein Niederschlag auftritt; eine genauere Untersuchung über den Gegenstand wird in Aussicht gestellt. Mylius.

Nachweis von Harzöl in Fetten und Mineralölen, von A. Grittner (*Zeitschr. f. angewandte Chem.* 1891, 265—266). Die Methoden zur Prüfung der Oele auf Harzöl, von Storch (*diese Berichte* XXI, Ref. 854) Morawsky und Holde werden auf ihre Empfindlichkeit geprüft; sie functioniren bei den einzelnen Oelsorten verschieden; bei den Thranen ist es nöthig, einen alkoholischen Auszug zu machen und diesen zu prüfen. Im Allgemeinen ist die Anwendung von Schwefelsäure des spec. Gewichts 1.53 zweckmässiger als solcher vom spec. Gewicht 1.624, da die letztere mit den Oelen oft Braunfärbungen versucht, welche zu Missdeutungen Veranlassung geben.

Mylius.

Ueber die Bildung saurer Verbindungen im Erdöl, von R. Zaloziecki (*Zeitschr. f. angewandte Chem.* 1891, 416—419). Aus der Gesammtheit der Versuche kann der Schluss gezogen werden, dass die Acidität der Erdöle, besonders der gereinigten neutralen Destillate, bei der Oxydation unter gewöhnlichen Bedingungen unbeträchtlich ist und vorzüglich durch Bildung von Lactoalkoholen zu Stande kommt. Dagegen ist in höheren Temperaturen die Säurezunahme bei der Oxydation bedeutend, und es nehmen daran ausser Lactoalkoholen und Fettsäuren organische Sulfosäuren bezw. Schwefel- und Schwefligsäure Theil. Besonders leicht wird das Erdöl bei Gegenwart von Alkali durch die Luft oxydirt (siehe auch *diese Berichte* XXIV, 1808).

Mylius.

Quantitative Bestimmung der löslichen Chloride, Bromide und Jodide, von L. L. de Koninck und Ed. Nihoul (*Zeitschr. f. angewandte Chem.* 1891, 295—298). Unter Bezugnahme auf die Bestimmung der Schwefelsäure nach H. Quantin (*diese Berichte* XIX, Ref. 769) werden die Halogenwasserstoffsäuren bestimmt durch Umsetzung der Chloride, Bromide oder Jodide mit Silberchromat und der Ausmessung der löslich gewordenen Chromsäure nach der Zulkowski-Crismer'schen Methode (*diese Berichte* XVII, 642) mit Jodkalium und unterschwefligsaurem Natron. Dabei wird vorausgesetzt, dass die Umsetzung in neutraler Lösung erfolgt nach der Gleichung:

$$2\,MCl + x\,Ag_2CrO_4 = 2\,AgCl + (x-1)\,Ag_2CrO_4 + M_2CrO_4.$$

Die Löslichkeit des Silberchromats, auf dessen Herstellung grosse Sorgfalt verwendet wurde, ist für verschiedene Flüssigkeiten neu bestimmt worden. Das Salz braucht zur Lösung 26378 Theile kaltes und 9116 Theile Wasser von 70°, sowie 500 Theile Salpetersäure mit 0.56 pCt. HNO_3. Für genauere Bestimmungen ist diese Löslichkeit des Silberchromats in Betracht zu ziehen. Bei der Ausführung des Verfahrens erhält man aus einem Atom gebundenen Chlors 3 Atome freies Jod. Ueber das Nähere vergl. die Originalmittheilung.

Mylius.

Ueber die Entfärbung von Rothweinen für die polarimetrischen Untersuchungen und für die Fehling-Soxhletsche Zuckerbestimmung, von Arthur Borntraeger (*Zeitschr. f. angewandte Chem.* 1891, 340—342). Anstatt die Entfärbung durch directe Fällung mit Bleiessig vorzunehmen, wird bei stark gefärbten Weinen empfohlen, den Wein nach genauer Neutralisation mit Natron einzudampfen und nach dem Aufnehmen des Rückstandes mit Wasser durch Bleiessig zu fällen, weil freie Säuren und Alkohol der Entfärbung hinderlich sind.

Mylius.

Beiträge zur Analyse des Zuckers und Tannins im Wein, von J. H. Vogel (*Zeitschr. f. angew. Chemie* 1891, 449). Der Verfasser bestätigt die Zweckmässigkeit des Verfahrens von A. Borntraeger (vergl. das vorangehende Referat), Rothweine durch Fällen mit Bleiessig zu entfärben, hält es aber für einfacher, die Weine mit Thierkohle zu behandeln; ausserdem wird bemerkt, dass nach einer Prüfung von Franz Kathreiner die Carpené'sche Methode zur Bestimmung des Gerbstoffes mangelhafte Ergebnisse liefert.

Mylius.

Zur Werthbestimmung des Aluminiums und seiner Legirungen, von F. Regelsberger (*Zeitschr. f. angew. Chemie* 1891, 360—364). Ausführliche Anleitung zur Analyse des technischen Aluminiums. Von besonderem Interesse ist, dass sich im Aluminium neben gebundenem auch krystallisirtes Silicium findet, worauf auch schon Rammelsberg hingewiesen hat; dasselbe findet sich im Rückstande bei der Lösung des Metalls in Salzsäure neben Kieselsäure und Eisenoxyd; es erscheint dort in schwarzen glänzenden Nädelchen; einige Proben des Metalles enthielten bis 1.3 pCt. davon neben 1.2 pCt. gebundenen Siliciums.

Mylius.

Zur Werthbestimmung des Aluminiums und seiner Legirungen, von F. Regelsberger (*Zeitschr. f. angew. Chemie* 1891, 442—446 und 473—478). Die Mittheilung schliesst sich eng an die im vorigen Referat erwähnte an. Zur directen Bestimmung des Siliciums wird das Aluminium am besten mit Königswasser behandelt (mit Salzsäure hat man Verlust durch Verflüchtigung von Siliciumwasserstoff) und die Mischung mit Schwefelsäure abgeraucht. Der im Wasser unlösliche Theil des Rückstandes enthält das graphitische Silicium neben der Kieselsäure, welche dem gebundenen Silicium entspricht; die Trennung dieser Substanzen erfolgt durch Fluorwasserstoffsäure. Bei der Besprechung der Analyse des Aluminiumeisens (Ferroaluminiums) ist Rücksicht genommen auf die Bestimmung von Aluminium, Eisen, Mangan, Silicium, Kohlenstoff, Schwefel, Phosphor, Titan. Annähernd lässt sich der Aluminiumgehalt der Legirungen mit Eisen und mit Kupfer durch Bestimmung des specifischen Gewichtes

ermitteln; Curven, welche hierauf Bezug haben, sind in der Mittheilung aufgezeichnet. Weitere Ausführungen betreffen die Analyse des Aluminiumkupfers und der Aluminiumbronzen; auch in diesen letzteren tritt das Silicium zum Theil im krystallisirten Zustande auf. Hinsichtlich der Einzelheiten muss auf das Original verwiesen werden.

Mylius.

Neuer Indicator für alkalimetrische Bestimmungen, von Werner Bolton (*Zeitschr. f. angew. Chemie* 1891, 492—493). Als Indicator dient ein Tropfen gelöstes Natrium- oder Kaliumpolysulfid, welcher bei der Uebersättigung alkalischer Flüssigkeiten durch Säuren eine milchige Trübung veranlasst. Bei dem Ausmessen von Säuren kann man diesen Indicator naturgemäss nicht brauchen. Mylius.

Ueber die quantitative Bestimmung von Brom und Jod neben Chlor, von Ed. Nihoul (*Zeitschr. f. angew. Chemie* 1891, 441). Anstatt das Gemisch der Silbersalze in der Wärme durch einen Chlorstrom in Silberchlorid überzuführen, wurde versucht, dasselbe durch einen Strom von Chlorwasserstoff zu bewirken. Nur Bromsilber wird in der Hitze hierdurch vollständig zersetzt, jedoch so langsam, dass die Anwendung von Chlorwasserstoff an Stelle von Chlor nicht vortheilhaft erscheint. Mylius.

Neuer Apparat zur Bestimmung der Kohlensäure (insbesondere der gebundenen) auf gasvolumetrischem Wege, von G. Lunge und L. Marchlewski (*Zeitschr. f. angew. Chemie* 1891, 229—235). Nach einer Kritik der bis jetzt gebräuchlichen »Kohlensäureapparate« wird der neue Apparat besprochen, welcher im Prinzip und in der Construction dem in *diesen Berichten* XXIII, 1402 von Otto Pettersson beschriebenen am nächsten kommt. Auch bei dem vorliegenden Instrument wird die Kohlensäure mit Hülfe von Wasserstoff aus dem Entwickelungsgefäss in die Bürette getrieben, und die Bestimmung der Kohlensäure geschieht durch Absorption im Orsat'schen Rohr; durch die Anbringung des Gasvolumeters und die besondere Construction des Entwickelungsgefässes ist der Apparat, welcher durch eine Zeichnung veranschaulicht wird, zumal für die Zwecke der Technik bequemer zu handhaben als der Apparat von Pettersson. Ueber das Nähere muss man die Originalmittheilung nachlesen. Mylius.

Ueber die Bestimmung des Kohlenstoffs im Eisen und Stahl, sowie der Kohlensäure in wässrigen Lösungen, von G. Lunge und L. Marchlewski (*Zeitschr. f. angew. Chemie* 1891, 412—414). Die Bestimmungen werden mit dem im voranstehenden Referat erwähnten Apparate ausgeführt; das mit Trichter versehene Entwicke-

lungsgefäss ist jedoch noch mit einem Rückflusskühler versehen. Alle Verbindungen sind durch Glasschliffe bewirkt. Die Eisenproben werden im Kolben zunächst mit Kupfersulfatlösung behandelt, worauf man die Mischung mit Schwefelsäure und Chromsäure erhitzt. Die Kohlensäure wird endlich aus der Lösung durch Wasserstoffsuperoxyd verdrängt. Die Reagentien und die einzelnen vorzunehmenden Operationen sind genau beschrieben. Auch für die Bestimmung der Kohlensäure im Wasser ist der Apparat verwendbar. Myllus.

Ueber die zweckmässigste Form des Gasvolumeters, von G. Lunge (*Zeitschr. f. angew. Chemie* 1891, 410—412). Die Mittheilung enthält eine Aufzählung der besonderen Zwecke, zu denen das Gasvolumeter in den verschiedenen Formen benutzt wird. Myllus.

Quantitative Bestimmung des Salpeterstickstoffs, von E. Fricke (*Zeitschr. f. angew. Chemie* 1891, 239—241). Es ist von der praktischen Brauchbarkeit mehrerer Methoden zur Bestimmung der Salpetersäure die Rede, insbesondere von der durch Ulsch empfohlenen Reduction in schwefelsaurer Lösung mit Hülfe von Eisen; diese Methode wird namentlich auch für die Trinkwasseruntersuchung empfohlen. Myllus.

Quantitative Bestimmung des Salpeterstickstoffs, von Alberti und Hempel (*Zeitschr. f. angew. Chemie* 1891, 398—400). Die Methode von Ulsch (vergl. *diese Berichte* XXIV, Ref. 585) wurde von Löhr mit nachstehendem Ergebniss geprüft: 1. Die directe Bestimmung des Salpeterstickstoffs im Kali- und Natronsalpeter ist mit aller Schärfe möglich, 2. bei dieser Methode ist das Vorhandensein von schwefelsauren- und Chloralkalien ohne Einfluss auf die Richtigkeit des Analysenbefundes, 3. bei Anwendung derselben Methode lässt sich der Gehalt an Salpeterstickstoff sowohl im Gemenge mit Superphosphat als auch mit Ammoniak- und organischem Stickstoff für sich genau ermitteln (vergl. das vorstehende Referat). Myllus.

Zur Glycerinbestimmung nach dem Verfahren von Benedikt und Zsigmondy, von Carl Mangold (*Zeitschr. f. angew. Chemie* 1891, 400—401). Es wird hervorgehoben, dass bei der Bestimmung des Glycerins durch Oxydation mit Permanganat in alkalischer Lösung zu Oxalsäure (vergl. *diese Berichte* XVIII, Ref. 516) es zweckmässig ist, wenn man zuletzt die Entfernung der Lösung nach Herbigs Vorgange durch Wasserstoffsuperoxyd bewirkt; der Ueberschuss dieses Mittels wird vor der Titration mit Permanganat durch Kochen zerstört. Myllus.

Einige Versuche über die Gewichtsveränderungen, welche die fetten Oele beim Stehen an der Luft erleiden, von Richard Kissling (*Zeitschr. f. angew. Chemie* 1891, 395—398). Der Gegen-

stand ist von sehr speciellem Interesse; hervorgehoben mag werden, dass bei der Einwirkung von Luft und Licht die fetten Oele anfangs sehr häufig einen Gewichtsverlust erleiden, der erst später durch die Gewichtszunahme übertroffen wird. Mylius.

Ueber die Entstehung der braunen Flecke und die Vermeidung derselben bei der Spiegelfabrikation, von Adolph Jolles und E. Wild (*Zeitschr. f. angew. Chemie* 1891, 266—268). Die braunen Flecke finden sich namentlich an solchen Stellen der Glastafel, welche vor der Belegung feucht geworden waren, zwischen dem Glase und der Metallschicht; sie bestehen aus Schwefelsilber und sind durch Einwirkung von Schwefelnatrium, welches die Verfasser in der Oberflächenschicht mancher Glassorten nachgewiesen haben, auf das zur Belegung dienende Silber entstanden. Zur Vermeidung solcher Flecke wird empfohlen, die Glastafel vor der Versilberung eine Minute lang mit 10procentiger Sodalösung zu kochen. Mylius.

Ueber einen im Thran vorkommenden stickstoffhaltigen Körper, von Rudolph Jahoda (*Zeitschr. f. angew. Chemie* 1891, 325—326). Durch Verseifen mit Kali, Aussalzen, Zerlegen der Seife mit Schwefelsäure, Kochen der harzigen Substanz mit Wasser und Kneten des Rückstandes, endlich Ausziehen desselben mit Petroleumäther, gelang es, einen schwarzbraunen pulverigen Körper aus dem Thran zu gewinnen, welcher auch bei dem Erhitzen auf 200° nicht schmilzt. Weitere Reinigungsversuche blieben ohne Erfolg. Der Körper löst sich in Alkohol, in Eisessig und in concentrirten Säuren; durch Verdünnen der Lösungen mit Wasser wird er unverändert wieder abgeschieden. In Aether, Benzol und Petroleumäther ist er unlöslich. Die Analyse ergab 68.0 pCt. Kohlenstoff, 8 pCt. Wasserstoff, 3.4 pCt. Stickstoff; mit Brom erhält man ein Additionsproduct, mit Kaliumpermanganat feste Oxydationsproducte. Im Thunfischthran ist der Körper bisweilen in Mengen von 15 pCt. enthalten. Aehnliche Substanzen sind auch schon von W. Fahrion erhalten werden. Mylius.

Ueber einen im Thran vorkommenden angeblich stickstoffhaltigen Körper, von W. Fahrion (*Zeitschr. f. angew. Chemie* 1891, 446, 448). Der Verfasser nimmt auf die im vorstehenden Referate erwähnte Arbeit von Jahoda Bezug, bespricht die Veränderung des Thrans bei dem Sämischprocess und hält es für wahrscheinlich, dass der von Jahoda beschriebene stickstoffhaltige Körper im Thran nicht gelöst, sondern suspendirt war. Mylius.

Ueber Braunkohle und Braunkohlentheer-Kreosot von Thede (*Pharm. Centralh.* XXXII, 233—236). Der Verfasser hat die Bestandtheile von Braunkohlen nach ihrer Abstammung gesondert und die einzelnen Sorten auf ihre Abgabe an Kreosot bei der Vertheerung

geprüft; es ergab sich dasselbe bei den fossilen Nadelhölzern zu 30 bis 35 pCt., bei den fossilen Laubhölzern (Buchen, Ahorne, Eichen) zu 45 bis 50 pCt. und bei der erdigen Braunkohle zu 6—11 pCt. Die Eigenschaften der Kreosote entsprechen, wie eine Zusammenstellung zeigt, denjenigen des Buchenholztheerkreosots; während man sagt, dass das letztere frei ist von Phenol, ist dasselbe im Braunkohlentheerkreosot mehrfach aufgefunden worden; der pharmaceutischen Anwendung der Braunkohlentheerkreosote scheint nur der üble Geruch derselben entgegen zu stehen, welcher sich aber beseitigen lässt. Mylius.

Paraffin und Bitumen des Braunkohlentheers, von Edgar von Boyen (*Zeitschr. f. angew. Chemie* 1891, 261—265). Ueber den ersten Theil der Arbeit wurde *diese Berichte* XXIV, Ref. 586 berichtet; die weiteren Ausführungen haben vorwiegend technisches Interesse. Hinsichtlich der Gewinnung des Paraffins wird denjenigen Methoden der Vorzug gegeben, nach welchem der Theer unter atmosphärischem Drucke und die gereinigte Paraffinmasse nochmals im Vacuum destillirt wird; eine Isolirung völlig reinen Paraffins aus undestillirtem Theer scheint technisch nicht möglich zu sein. Mylius.

Trockenapparat, von F. Soxhlet (*Zeitschr. f. angew. Chemie* 1891, 363—368). Da die gewöhnlichen Trockenkästen mit principiellen Fehlern behaftet sind, hat der Verfasser einen besonderen Trockenapparat construirt, welcher durch die Dämpfe siedender Kochsalzlösung geheizt wird; in demselben findet eine kräftige Circulation der erwärmten Luft statt, was für die Schnelligkeit des Trocknens wesentlich ist. Die Anwendung des ziemlich complicirten Apparates geht namentlich auch aus den beigegebenen Abbildungen hervor. Mylius.

Cylinder mit Ueberlaufgefäss, von A. Gawalowski (*Zeitschr. f. angew. Chemie* 1891, 375). Glastechnische Notiz.

Nachweis und Abscheidung der Platinmetalle und besonders des Palladiums und Rhodiums bei Anwesenheit der unedlen Metalle, von A. Joly und Leidié (*Compt. rend.* 112, 1259—1261). Die Scheidung stützt sich auf die Bildung von salpetrigsauren Doppelsalzen der Platinmetalle und Alkalien (vergl. Joly und Vèzes *diese Berichte* XXIII, Ref. 11; Leidié ebend. 630). Die geeignet verdünnte, 60° warme, salzsaure Lösung der Metalle wird allmählich mit Kaliumnitrit versetzt: es fällt das Platin, wenn viel vorhanden — als reines Chlorplatinat aus, welches man nach dem Erkalten abfiltrirt. Erwärmt man nun wieder und giebt mehr Nitrit hinzu, so scheidet sich als krystallinisches Pulver das Rhodiumdoppelsalz aus, welches Blei, Wismuth und Zinn mit niederreisst. Nach dem Erkalten wird die

Flüssigkeit abfiltrirt, mit überschüssigem Nitrit alkalisch gemacht und gekocht: es fallen Eisen und Kupfer; im (goldgelben) Filtrat ist nun noch Platin und Palladium enthalten. Gabriel.

Ueber die Verwendung des Ammoniumselenites als Alkaloïdreagens, von A. J. Ferreira da Silva (*Compt. rend.* 112, 1266—1268). Mit Lafon's Reagens (1 g Ammoniumselenit in 20 ccm Vitriolöl; *diese Berichte* XVIII, Ref. 505) kann man nicht blos Codeïn und Morphin, sondern auch Berberin, Eserin, Narcotin, Papaverin, Solanin und Narceïn durch die auftretenden Färbungen erkennen. Gabriel.

Bestimmung kleiner Mengen Borsäure, von F. Parmentier (*Compt. rend.* 118, 41—43) beruht darauf, dass die gelbe Farbe, welche Helianthin in alkalischer Lösung zeigt, durch Borsäure nicht verändert wird, während das nach de Luynes' Verfahren bereitete Orceïn einen scharfen Farbenumschlag giebt. Man kann also in einer Lösung, in welcher die Borsäure aus Alkali- oder Erdalkaliboraten durch Zusatz von Schwefel- oder Salzsäure frei gemacht ist, die Borsäure durch 2 aufeinanderfolgende Titrationen mit Natron unter Anwendung im Helianthin bezw. Orceïn bestimmen. Verfasser hat auf diese Weise in den Quellen von Royat 0.0038—0.0017 g Borsäure pro Liter gefunden. Gabriel.

Versuche zur Bestimmung der Borsäure, von O. Hehner (*The Analyst*, Vol. 16 No. 184). Die Isolirung der Borsäure geschieht, wie allseitig anerkannt, schnell und sicher durch Destillation mit Methylalkohol und einer Mineralsäure. Schwierigkeiten bereitet nur die Ueberführung in wägbare Form. Magnesia — vorgeschlagen von Rosenbladt bindet die Borsäure nicht vollständig, wie Gooch nachwies. Aetzkalk — vorgeschlagen von Gilbert — bindet sie, es ist aber schwierig, constantes Gewicht zu erhalten; man erreicht es nicht über dem Gebläse, dagegen (nach Blount) im Muffelofen. Die von Hehner studirten Fixirungsmittel sind: Ammoniak, kohlensaures Natron, und phosphorsaures Natron. Erstere beide eignen sich nach seinen Versuchen nicht, dagegen letzteres. Primäres phosphorsaures Natron muss der Borsäurelösung in bestimmtem Verhältniss: auf 2 Moleküle H_3BO_3 1 Molekül $NaHSO_4$ zugesetzt werden. Die resultirende Masse besteht aus Natriumpyrophosphat und Borax. Die Stolla'sche Angabe, Borax zur Fixirung zu verwenden, konnte nach Verfassers Nachprüfungen bestätigt werden; jedoch sei äusserst penibles Arbeiten, wegen der Neigung der Salze während des Glühens zu verspritzen, erforderlich. Ueber die Reaction der Borsäure führt Hehner Folgendes an: Wasserfreie Borsäure reagirte kaum auf Curcumafarbstoff, dagegen sofort und deutlich auf Zusatz einer Mineralsäure; ferner: die wasserfreie Borsäure löst sich als solche in Wasser

und geht erst allmählich in wasserhaltige über. Zum Schluss erörtert Verfasser die Frage, ob es Pyroborate gäbe, analog den Pyrophosphaten und Pyrosulfaten, und spricht die Ansicht aus, dass der wasserfreie Borax pyroborsaures Natrium $Na_2B_4O_7$, gewöhnlicher Borax orthosaures Salz sei. Virchow.

Ueber die saures Eisen- und Thonerdesulfat enthaltenden Wässer aus der Umgebung von Rennes-les-Bains (Aude); von Ed. Willm (*Compt. rend.* **118**, 87—89). Den mitgetheilten Analysen zufolge enthalten die genannten Quellen 0.0117—0.1701 g freie Schwefelsäure pro Liter. Gabriel.

Ueber die Zusammensetzung der Luft. Neue Gewichtsmethode, von A. Leduc (*Compt. rend.* **118**, 129—132). Ein Ballon (2.265 l.), in welchem sich einige Phosphorstangen befinden, wird erst luftleer (I), dann luftgefüllt (II) und schliesslich, nachdem der Sauerstoff der Luft vom Phosphor absorbirt worden und der restirende Stickstoff wieder ausgepumpt worden ist, zum dritten Male (III) gewogen; II—I giebt die angewandte Luft, III—I ihren Sauerstoffgehalt an. Verfasser hat auf diese Weise im Mittel 23.224 Gewichtsprocent Sauerstoff in der Luft gefunden. Gabriel

Eine neue Bestimmung des Phenols, von L. Carré (*Compt. rend.* **118**, 139—141) besteht darin, dass man das Phenol durch Salpetersäure in Pikrinsäure verwandelt und die Menge derselben durch die Intensität der Färbung ermittelt, indem man Parallelversuche mit Phenollösungen benannter Concentrationen anstellt. Gabriel.

Physiologischer Nachweis von $^1/_{100}$ Vol. procent Kohlenoxyd, von N. Gréhant (*Compt. rend.* **118**, 289—290). Verf. bringt das Gasgemisch unter Druck (5 atm.) mit fibrinfreiem Blut in Berührung. Gabriel.

Zum Nachweis des Arsens, von Joh. Thiele (*Lieb. Ann.* **265**, 55—66). 1. Zum Nachweis des Arsens wird die Lösung von Arsenig- oder Arsensäure stark salzsauer gemacht auf je 10 cc mit mindestens 1 g käuflichem unterphosphorigsaurem Natrium versetzt und nun das Ganze im Wasserbade einige Zeit lang (wenn wenig Arsen vorhanden, 30 Minuten) erwärmt: es fällt das Arsen als braunes bis schwarzes Pulver aus; geringe Arsenmengen verrathen sich durch Bräunung der Flüssigkeit. Edelmetalle und Kupfer dürfen nicht anwesend sein, Antimon und Wismuth werden durch das genannte Reagens nur aus concentrirten Lösungen gefällt.

1. Benutzung des Marsh'schen Apparates zum Nachweis von Arsen neben Antimon. Wird die salzsaure Lösung der beiden Metalloïde mit Eisen versetzt, so entweicht kein Antimonwasserstoff,

sondern nur Arsenwasserstoff. Das angewandte Eisen wird zweckmässig elektrolytisch hergestellt, um es möglichst schwefelfrei zu haben, da sonst bei der Benutzung desselben Schwefelwasserstoff auftritt, welcher die Erkennung geringer Arsenmengen ganz verhindern kann. Es konnten auf diese Weise noch 0.015 mg Arsen leicht nachgewiesen werden.

3. Durch die Anwendung platinirten Zinks (statt Zinks) im Marsh'schen Apparate wird die Empfindlichkeit des Arsennachweises vermindert.

4. Fällung der Arsensäure mit Schwefelwasserstoff. Aus angesäuerter warmer Lösung fällt durch einen schnellen Gasstrom Arsenpentasulfid, durch einen trägen Gasstrom ein Gemisch von Penta- und Trisulfid (Bunsen, Brauner und Tomiczek). Wird dagegen in eine kalte, concentrirt-salzsaure Lösung das Gas schnell eingeleitet, so fällt Pentasulfid gemischt mit Schwefel und Trisulfid. Ebenso wie Arsensäure durch einen langsamen Schwefelwasserstoffstrom als Sulfür fällt, geschieht dies auch theilweise, wenn man in raschem Strome verdünntes (z. B. mit Wasserdampf vermischtes) Gas einleitet. Gabriel.

Eine schnell ausführbare Methode der Bestimmung der Nitrate in Trinkwasser, von G. Harrod (*Chem. Soc.* 1891, I, 320—323). Die Bestimmung, eine colorimetrische, beruht auf der Rothfärbung, welche Nitrite, bezw. durch Zinkstaub reducirte Nitrate mit α-Naphtylamin und Sulfanilsäure in saurer Lösung erzeugen. Die vorgeschlagene Lösung soll 1 g α-Naphtylamin, 1 g Sulfanilsäure, 25 cm starke Salzsäure enthalten, mit Wasser verdünnt, nach Bedürfniss mit Thierkohle gekocht, filtrirt und auf 500 ccm aufgefüllt werden. Von dieser Lösung sollen je 10 ccm zu 50 ccm des zu prüfenden Wassers gefügt werden und hierauf 7—8 mg Zinkstaub, mittels eines Spatels von bestimmter Grösse abzumessen. Bei Anwesenheit von Nitriten erscheint schon vor dem Zusatz des Zinkstaubs eine Rothfärbung. Bei hohem Nitratgehalt ist das Wasser in geeigneter Weise zu verdünnen. Als Vergleichsflüssigkeiten dienen Lösungen von 1 Th., 0.1 Th. und 0.01 Th. N auf 100 000 Th. Flüssigkeit, hergestellt durch Auflösen von 0.721 g Kaliumnitrat in einem Liter und Verdünnen auf 10, und 100 und 1000. Nach den mitgetheilten Beleganalysen liefert die Methode ebenso genaue, bald etwas höhere, bald etwas niedrigere Resultate, wie die Crum'sche Quecksilbermethode. Schotten.

Ein neues Verfahren, das aus Fetten abgeschiedene Glycerin zu bestimmen, von J. Alfred Wanklyn und William Johnstone (*Chem. News* 63, 251). Die Verfasser verwandeln das Glycerin mittels Jodwasserstoffsäure in Isopropyljodid und bestimmen die Menge des letzteren. Schertel.

Ueber Glaser's Verfahren der Bestimmung von Eisenoxyd und Thonerde in Phosphaten, von H. H. B. Shepherd (*Chem. News* 68, 251).

Bemerkung über die Zimmtsäure, von F. L. Phipson (*Chem. News* 68, 275). Zimmtsäure kann von Benzoësäure und anderen ihr ähnlichen Verbindungen leicht unterschieden werden, weil sie mit Schwefelsäure und Kaliumbichromat Bittermandelöl liefert. Verfasser hat beobachtet, dass, wenn eine kleine Menge Zimmtsäure wenige Tage mit Schwefelsäure und Kaliumbichromat bei gewöhnlicher Temperatur in Berührung stand, der anfängliche Geruch nach Weissdornblüthen allmählich in einen intensiven Honiggeruch übergeht.

Schertel.

Die Bestimmung des Terpentins in Farben und Firnissen, von H. Joshua Philipps (*Chem. News* 68, 275). Aus Farben und Firnissen wird Terpentin in einem mässig raschen Strom von Leuchtgas abdestillirt und in einer gekühlten Vorlage aufgefangen. Die Temperatur steigt dabei etwa bis 220°.

Schertel.

Mittheilung über das Calibriren von Büretten, von Douglas Carnegie (*Chem. News* 64, 42—43). Die von Fett und Staub auf das Sorgfältigste gereinigte Bürette wird durch einen Kautschukschlauch mit einem Wasserbehälter verbunden, der mittels einer Klammer am Gestelle auf- und niedergeschoben werden kann. Man lässt in der Bürette Wasser bis zum untersten Theilstriche aufsteigen und bringt sodann mittels eines Trichters mit langer Röhre ein kleines Volumen (etwa 5 ccm) frisch destillirten, mit etwas Jod gefärbten Schwefelkohlenstoff auf die Oberfläche. Unter den beschriebenen Umständen schwimmt Schwefelkohlenstoff, seiner grösseren Dichte ungeachtet, auf dem Wasser. Man schiebt nun die Säule des Schwefelkohlenstoffes in die Höhe, schliesst den Hahn oder Quetschhahn und liest die Länge der Säule in Theilstrichen der Bürette ab. Die Calibrirung muss man von unten nach oben vornehmen.

Schertel.

Colorimetrische Bestimmung von Galläpfelgerbsäure, Gallussäure und Gerbstoff der Rinden, von Samuel J. Hinsdale (*Chem. News* 64, 51). Die Färbung, welche ein Rindenauszug auf Zusatz einer Eisenlösung (1.5 ccm Liquor ferri chlorati mit 0.04 g Kaliumferricyanid in 500 ccm Wasser) annimmt, wird verglichen mit der Färbung, welche einer Tanninlösung von bekanntem Gehalte durch dieselbe Eisenflüssigkeit ertheilt wird. Es kann nur mit sehr verdünnten Gerbstofflösungen gearbeitet werden. Belege für den Werth der Methode finden sich nicht.

Schertel.

Babcock's Verfahren zur Bestimmung des Fettes in der Milch, von Frank T. Schutt (*Chem. News* 64, 3—4). Die mit Babcock's Verfahren (die Bestandtheile der Milch werden mittels

Schwefelsäure in Lösung erhalten, nur das Fett bleibt ausgeschieden und wird nach Zusatz von Wasser in dem engen graduirten Halse der Flasche gemessen) gewonnenen Ergebnisse stehen in sehr guter Uebereinstimmung mit den nach gewichtsanalytischem Verfahren erhaltenen Zahlen.

Schertel.

Ueber ein neues Verfahren zur Extraction des Farbstoffes der Weine, von Louis Hugounenq (*Bull. soc. chim.* [3] 6, 89). Eine 10procentige Lösung von Weinsäure wird durch einen schwachen Ueberschuss von Ammoniak neutralisirt und mit neutralem Bleiacetat versetzt so lange der Bleiniederschlag sich wieder löst. Man lässt sodann absetzen, filtrirt und versetzt mit diesem Reagens den mit Ammoniak neutralisirten Wein bis keine Fällung mehr entsteht. Der Niederschlag wird gesammelt, gewaschen und darauf in einer kleinen Menge 80grädigen Alkohols suspendirt. Man setzt dann tropfenweise verdünnte (etwa 15procentige) Schwefelsäure hinzu, indem man jeden zur Abscheidung des Bleies unnöthigen Ueberschuss vermeidet. Während das Bleisulfat sich absetzt, nimmt die Flüssigkeit sofort eine tiefrothe Färbung an. Nach einigen Stunden wird filtrirt und das schön gefärbte Filtrat mit dem zwanzigfachen Volumen reinen Wassers versetzt, wodurch der Farbstoff sogleich gefällt wird. Derselbe wird gesammelt, gewaschen und bei niedriger Temperatur getrocknet. Zur Reinigung genügt es, denselben mit Alkohol aufzunehmen und im Vacuum über Schwefelsäure einzudampfen. Dieses Verfahren lässt sich vortheilhaft zur Extraction des Farbstoffes des Weingelagers anwenden. Man vertheilt 1 kg Weinniederschlag in 2 L Wasser, welches mit 300 g Schwefelsäure versetzt ist, fügt 8 L 50grädigen Alkohol hinzu und lässt vier Tage maceriren. Darauf wird durch Leinwand gegossen und durch Papier filtrirt. Die stark gefärbte Lösung wird mit Ammoniak neutralisirt, mit der oben beschriebenen Bleilösung gefällt und in der angegebenen Weise verfahren. Bei einem Versuche wurden 6.20 g reinen trockenen Weinfarbstoffes erhalten. Der ungelöste Rückstand, welcher das Traubenmark darstellt, erscheint nach dieser Behandlung ebenso gefärbt, wie vorher, giebt aber an angesäuerten Alkohol nur noch Spuren von Farbstoff ab.

Schertel.

Bericht über Patente

von

Ulrich Sachse.

Berlin, den 1. August 1891.

Dünger. Fr. Hulwa in Breslau. Herstellung von Düngemitteln aus unreinem Wasser oder Abwasser. (D. P. 56782 vom 11. April 1890, Kl. 16.) Die Düngemittel werden erhalten durch Fällung unreiner Wässer oder Abwässer mittelst basischer Alkalischmelzen. Die letzteren werden erhalten durch Zusammenschmelzen von Alkalien (Soda, Aetznatron, Potasche, Aetzkali) mit Phosphoriten, Feldspath, Zeolith, Schlacken, Thomasschlacken, Manganerzen oder Manganverbindungen. Die Wirkung dieses Fällungsmittels kann durch Zusatz kaustischer Erdalkalien, von mit Aetzerdalkalien behandeltem Zellstoff (Holzfasern, Papierbrei u. dergl.) oder von löslichen Thonerde- und Magnesiasalzen erhöht werden.

Zur Entfernung der Alkalinität der so behandelten Wässer und um die Reinigung derselben zu vervollständigen, können dieselben sodann nach einer Nachbehandlung mit gasförmiger Kohlensäure oder schwefliger Säure unterworfen werden.

A. Knorre in Wandsbeck. Verfahren zur Gewinnung eines pulverförmigen Düngemittels aus Gerbereiabfällen. (D. P. 57425 vom 20. November 1890, Kl. 16.) Die Abfälle aus den Kalkwerkstätten der Gerbereien werden auf Darren getrocknet und dann fein vermahlen, um dadurch die darin enthaltenen Haare, Haut- und Schleimtheile möglichst zu zerkleinern, sowie unter einander und mit den Kalktheilen innig zu vermischen.

Farben und Anstriche. G. Bischof in Bloomsbury (England). Verfahren zur Herstellung von Bleiweiss. (D. P. 56517 vom 29. Juli 1890, Kl. 22.) Aus einem Gemenge verschiedener Oxydationsstufen des Bleis, wie solche, z. B. als Glätte, gewöhnlich im Handel vorkommen, wird ein reines, weisses amorphes Bleiweiss in der Weise erhalten, dass diese Oxyde zunächst durch wasserstoffreiche Gase, wie Wassergas, bei 250—300° C. zu Suboxyd reducirt, alsdann

gekühlt und durch Löschen mit Wasser unter gleichzeitigem Behandeln mit Luft in das Hydrat eines höheren Oxyds, wahrscheinlich $Pb(OH)_2$ umgewandelt werden, worauf das so erhaltene Hydrat mit Wasser, Zucker und Essigsäure oder einem essigsauren Salz, wie Bleizucker, der Wirkung von Kohlensäure ausgesetzt wird.

A. Sommer in Berkeley (V. S. A.). Herstellung von neutralen trocknenden Anstrichölen. (D. P. 57197 vom 5. September 1888, Kl. 22.) Thrane, Chlorschwefel und Kohlenwasserstoff, wie Petroleum, Benzin werden in möglichst kaltem Zustande mit einander gemischt, und nach erfolgter Sulfochlorirung wird das Oel von den sich während der Reaction bildenden Säuren befreit. Zu diesem Zwecke wird zunächst trockene Luft durch dasselbe geblasen, bis keine Salzsäuredämpfe mehr entweichen, und darauf Terpentinöl zu dem Präparat hinzugesetzt. Zuletzt wird noch, besonders wenn ein schnell trocknendes Präparat erhalten werden soll, demselben eine in Leinöl gelöste Manganseife beigemischt.

Charles Michael Higgins in Brooklyn, V. St. A. Druck-Tinte. (D. P. 57848 vom 7. October 1890, Kl. 22.) Die copirbare Druck- oder Stempeltinte wird durch Lösen von Theerfarbstoffen in Nelken-, Zimmt- oder Pfefferöl hergestellt.

Farbstoffe. L. Cassella & Co. in Frankfurt a. M. Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen aus Diazoverbindungen und Amidonaphtolsulfosäure. (D. P. 57007 vom 2. September 1890. Zusatz zum Patent 55024[1]) vom 13. October 1889, Kl. 22.) An Stelle der γ-Amidonaphtolsulfosäure wird hier die Amidonaphtolsulfosäure B als Farbstoffcomponente verwendet, welche folgendermaassen gewonnen wird: Zunächst wird durch Nitrirung von β_1-β_3-Naphtalindisulfosäure eine Mononitrosäure dargestellt; durch Reduction des rohen Nitrirungsproductes und Versetzen der neutralen Lösung mit Kochsalz wird das Natronsalz der Naphtylamindisulfosäure des Patents 27346[2]) erhalten, welche beim Erhitzen mit Natronhydrat die Amidonaphtolsulfosäure B liefert. — Die erhaltenen Farbstoffe zeigen auffallend dunkle Töne und zeichnen sich durch ihre Echtheit gegen Wäsche und Licht aus.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung gemischter Azofarbstoffe. (D. P. 57331 vom 13. Juli 1890, Kl. 22.) Die gemischten Farbstoffe, welche durch Einwirkung von Tetrazoverbindungen auf 1 Molekül Salicylsäure und 1 Molekül α-Naphtylamin entstehen, liefern nach erneuter Diazo-

[1]) Diese Berichte XXIV, 3, 489.
[2]) Diese Berichte XVII, 3, 266.

tirung durch Combination mit Naphtolsulfosäuren werthvolle Farbstoffe, deren Nuance von olive bis tief grauschwarz wechselt.

Beansprucht werden die Farbstoffe, welche dadurch entstehen, dass die Verbindungen von je 1 Mol. Tetrazodiphenyl, Tetrazoditolyl, Tetrazodiphenoläther mit je 1 Mol. Salicylsäure und 1 Mol. α-Naphtylamin diazotirt und mit einem Mol.:

α-Naphtolmonosulfosäure (Neville-Winther),
α-Naphtolmonosulfosäure (Clève),
α-Naphtoldisulfosäure S (Patent 40571[1]),
α-Naphtol-ε-disulfosäure (Patent 45776[2]),
Dioxynaphtalinmonosulfosäure (aus α-Naphtoldisulfosäure S des Patents 40571)

vereinigt werden.

Dahl & Co. in Barmen. Verfahren zur Darstellung wasserlöslicher indulinartiger Farbstoffe. (D. P. 57346 vom 12. Juli 1890, Kl. 22.) Viele spirituslösliche Induline können durch Verschmelzen mit *p*-Phenylendiamin bei ca. 180° wasserlöslich gemacht werden. Im obigen Patent werden in dieser Weise diejenigen in Wasser unlöslichen Induline behandelt, welche durch Verschmelzen von salzsaurem Amidoazobenzol (oder Azobenzol, Azoxybenzol und deren Amidoderivate) mit Diphenylamin, Benzidin, α- und β-Naphtylamin erhalten werden. Die Farbstoffe erzeugen auf tannirter Baumwolle grünlichblaue bis blauviolette Töne; sie fixiren sich auch auf ungebeizter Baumwolle.

The Clayton Aniline Company, Limited, in Clayton. Verfahren zur Darstellung von zwei isomeren *o*-Tolyl-β-naphtylaminmonosulfosäuren. (D. P. 57370 vom 12. November 1889, Kl. 22.) In der Patentschrift 38424[3]) ist die Darstellung substituirter β-Naphtylaminsulfosäuren beschrieben; so wird z. B. eine *p*-Tolyl-β-naphtylaminsulfosäure dargestellt, indem β-naphtolmonosulfosaures Natron mit *p*-Toluidin und salzsaurem *p*-Toluidin 6 Stunden auf 200° C. erhitzt wird. Nach vorliegender Erfindung entsteht bei Sulfurirung von *o*-Tolyl-β-naphtylamin mit der drei- bis fünffachen Menge Schwefelsäuremonohydrat oder rauchender Schwefelsäure bei einer Temperatur von 25 bis 45° C. ein Gemisch von zwei *o*-Tolyl-β-naphtylaminmonosulfosäuren, welche durch die verschiedene Löslichkeit der Kalksalze getrennt werden. Die dem fast unlöslichen Kalksalz entsprechende Säure soll als *o*-Tolyl-β-naphtylaminmonosulfosäure A (A-Säure) und die dem löslichen

[1]) Diese Berichte XXI, 3, 667.
[2]) Diese Berichte XXI, 3, 917.
[3]) Diese Berichte XX, 3, 126.

Kalksalz entsprechende Säure als *o*-Tolyl-*β*-naphtylaminmonosulfosäure B (B-Säure) bezeichnet werden. Das Natriumsalz der A-Säure krystallisirt in weissen kugelförmigen Drusen, die unter dem Mikroskop aus einer Reihe langer rechtwinkliger Platten zusammengesetzt erscheinen. In 100 Theilen Wasser von 10° C. lösen sich 2.2 Theile, in heissem Wasser ist das Natronsalz etwas leichter löslich. Das Kalksalz der A-Säure bildet schöne silberglänzende, nadelförmige Blättchen; es ist in heissem Wasser beinahe unlöslich und kann ebenso wie das in heissem Wasser sehr schwer lösliche Bariumsalz zur Trennung der beiden isomeren Sulfosäuren verwendet werden. Aus der Lösung des Natronsalzes fällt auf Zusatz von Essigsäure die freie Säure in Form feiner silberglänzender Blättchen aus, welche sich in kaltem Wasser schwer lösen. Das Natriumsalz der B-Säure scheidet sich beim Versetzen einer Lösung des Kalksalzes mit verdünnter Sodalösung aus der heiss filtrirten Lösung in schönen silberglänzenden Blättchen aus, welche in kaltem Wasser ungefähr die gleiche Löslichkeit zeigen, wie das entsprechende Salz der A-Säure. In 100 Theilen Wasser von 15° C. lösen sich 2.09 Theile, in wärmerem Wasser mehr; das Kalksalz und das Barytsalz sind beide in heissem Wasser ziemlich leicht löslich und bilden silberglänzende Blättchen. Die freien *o*-Tolyl-*β*-naphtylamin-A- und -B-sulfosäuren sind beide in Wasser schwer, in Alkohol und Aether leicht lösliche Verbindungen. Die alkoholische Lösung trübt sich beim Mengen mit Wasser. Diese A- und B-Säuren lassen sich durch die aus ihnen erhältlichen Farbstoffe genügend charakterisiren.

Badische Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen a/Rh. Verfahren zur Darstellung einer neuen Naphtosultonsulfosäure. (D. P. 57388 vom 26. April 1889, Kl. 22.) Beim Sulfuriren des Naphtosultons, des inneren Anhydrids der 1.8-Naphtolsulfosäure, entsteht zunächst eine Naphtosultonsulfosäure. Dieselbe geht durch mehrstündiges Kochen mit Wasser in die Naphtosultonsulfosäure und weiter in die dazu gehörige Naphtoldisulfosäure *δ* über. Statt des Naphtosultons kann auch die 1.8-Naphtolsulfosäure direct in Disulfosäure übergeführt werden. Zu der Sulfurirung dient die fünf- bis zehnfache Menge concentrirte oder rauchende Schwefelsäure. Das *δ*-naphtosultonsulfosaure Natrium krystallisirt, am besten aus Kochsalzlösung, in dünnen Blättchen. Zur Unterscheidung der *δ*-Naphtosultonsulfosäure von der *δ*-Naphtoldisulfosäure dient insbesondere das verschiedene Verhalten der betr. Natriumsalze gegen Ammoniak. Das naphtoldisulfosaure Natrium (*δ*) wird durch Ammoniak nicht verändert, während das *δ*-naphtosultonsulfosaure Natrium in eine Natriumammmoniumverbindung übergeführt wird. Die beschriebene *δ*-Naphtosultonsulfosäure stellt das vollständige Analogon der Naphtosultonsulfosäure dar, welche sich bei der Darstellung der Naphtoldisulfosäure *ζ* gleichzeitig bildet.

Badische Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen a/Rh. Verfahren zur Darstellung von Disazofarbstoffen aus *p*-Diamidodiphenylenketoxim. (D. P. 57394 vom 31. October 1890, Zusatz zum Patente 52596[1]) vom 13. December 1889, Kl. 22.) Farbstoffe von blauer und gelbbrauner Nuance werden erhalten durch Combination von diazotirtem Diamidodiphenylenketoxim mit: 2 Mol. *α*-Naphtoldisulfosäure *ε*, mit 2 Mol. 1.8-Benzoylamidonaphtolsulfosäure. Ferner sind gemischte Azofarbstoffe dargestellt worden durch Combination der tetrazotirten Base mit: 1 Mol. *α*-Naphtoldisulfosäure *ε* + 1 Mol. *α*-Naphtol, sowie mit: 1 Mol. Salicylsäure + 1 Mol. Chrysoidinsulfosäure. Die Farbstoffe sind durch reine Nuancen und Echtheit ausgezeichnet.

K. Oehler in Offenbach a. M. Verfahren zur Darstellung eines braunen Disazofarbstoffes aus *p*-Amidoacetanilid und *m*-Phenylendiamin. (D. P. 57429 vom 30. November 1890, Kl. 22.) Durch Einwirkung von 2 Molekülen diazotirtem *p*-Amidoacetanilid auf 1 Molekül *m*-Phenylendiamin entsteht zunächst ein schwerlösliches Product, welches durch darauf folgende Behandlung mit concentrirter Salzsäure in einen leicht löslichen braunen Farbstoff übergeführt wird. Derselbe ist verschieden von dem Product, welches durch Combination von 1 Molekül diazotirtem *p*-Phenylendiamin mit 1 Molekül *m*-Phenylendiamin entsteht. Der braune Farbstoff eignet sich vornehmlich zum Färben von Jute und Leder, mit oder ohne Beize.

Actiengesellschaft für Anilin-Fabrikation in Berlin. Verfahren zur Darstelllung blauer Farbstoffe, welche Baumwolle direct färben. (D. P. 57444 vom 20. April 1890, Kl. 22.) Die Tetrazoverbindung des Dianisidins wird zunächst mit 1 Molekül *α*-Naphtylamin combinirt und das entstehende Zwischenproduct darauf nach nochmaliger Diazotirung mit 2 Molekül der *α*-Naphtoldisulfosäure *ε* des Patent 45776[2]) oder 2 Molekül der *α*-Naphtoldisulfosäure *δ* des D. P. 40571[3]) vereinigt. Man erhält werthvolle, grünblaue Farbstoffe.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung grüner bis blauer Azofarbstoffe der Triphenylmethanreihe. (D. P. 57452 vom 16. November 1889, Kl. 22.) Wie man durch Combination von diazotirten *m*- und *p*-amidotetrasubstituirten Diamidotriphenylmethanderivaten mit Farbstoffcomponenten Azokörper erhält, welche bei darauf

[1]) Diese Berichte XXIII, 3, 535.
[2]) Diese Berichte XXI, 3, 917.
[3]) Diese Berichte XXI, 3, 667.

folgender Oxydation Farbstoffe liefern, so können in gleicher Weise aus den substituirten Triamidotriphenylmethanderivaten gelbgrüne bis blaue Farbstoffe dargestellt werden. Zur Diazotirung werden verwendet: *m*- und *p*-Amidotetramethyldiamidotriphenylmethan, *m*-Amidodimethyldiäthyl-Diamidotriphenylmethan, *m*-Amidotetraäthyl-Diamidotriphenylmethan, *m*-Amidodiäthyldibenzyl-Diamidotriphenylmethan. Als Componenten dienen: Salicylsäure, *m*-Kresolcarbonsäure, *α*- und *β*-Naphtolcarbonsäure, (*α*, *β*-)-Dioxynaphtalin und 1.8-Dioxynaphtalin. Da diese Farbstoffe Oxy- und Carboxylgruppen in Orthostellung zu einander enthalten, so besitzen sie beizenfärbende Eigenschaften.

Kern & Sandoz in Basel. Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung wasserlöslicher blauer Farbstoffe aus Gallocyanin. (D. P. 57453 vom 5. Januar 1890. Zusatz zum Patente[1]) 55942 vom 29. September 1889, Kl. 22.) Statt der im Hauptpatent angeführten Verbindung von Anilin mit Gallocyanin werden die Verbindungen von *p*-Toluidin, *o*-Toluidin oder *m*-Xylidin mit Gallocyanin durch Behandeln mit Schwefelsäure nach dem im Hauptpatent geschützten Verfahren in wasserlösliche Producte übergeführt.

L. Durand, Huguenin & Co. in Hüningen (Elsass). Verfahren zur Darstellung violetter und blauer Farbstoffe aus Gallocyanin. (D. P. 57459 vom 11. September 1890, Kl. 22.) Zur Erzeugung von rein blauen, wasserlöslichen Farbstoffen wird Gallocyanin mit den wässerigen Lösungen primärer und secundärer Amine der Fettreihe bei Wasserbadtemperatur zusammengebracht. Die Farbstoffe dienen für chromgebeizte Wolle und Baumwolle. Als Amine gelangen zur Verwendung: Monomethyl-, Monoäthyl-, Dimethyl- und Diäthyl-Amin.

Badische Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen a/Rh. Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen aus Naphtolsulfamidsulfosäure. (D. P. 57484 vom 31. März 1889, Kl. 22.) Die in dem Patent 53934[2]) beschriebene *ζ*-Naphtolsulfamidsulfosäure liefert Azofarbstoffe, welche verschieden sind von den bei Anwendung der *ζ*-Naphtoldisulfosäure erhaltenen, indem sie erheblich röthere bezw. blauere Töne besitzen. Dieselben Farbstoffe entstehen, wenn man statt der fertigen *ζ*-Naphtolsulfamidsulfosäure eine ammoniakalische Lösung der *ζ*-Disulfosäure anwendet.

R. Hirsch in Berlin. Verfahren zur Darstellung von zwei Nitro-*β*-naphtylaminen. (D. P. 57491 vom 25. Juni 1890, Kl. 22.) Durch Eintragen von salpetersaurem *β*-Naphtylamin in die

[1]) Diese Berichte XXIV, 3, 681.
[2]) Diese Berichte XXIV, 3, 243.

vierfache Menge stark abgekühlten Schwefelsäuremonohydrats unter allmählichem Zusatz der doppelten Menge 20procentiger rauchender Schwefelsäure erhält man zwei Nitro-β-naphtylamine. In beiden Verbindungen steht die Nitrogruppe in einer α-Stellung der andern Kernhälfte. Die Producte unterscheiden sich durch ihre Schmelzpunkte, 143 und 105°, sowie durch ihre verschiedene Löslichkeit, und zwar ist die bei 143° schmelzende Verbindung schwerer löslich und zeigt diese Eigenschaft auch in den Salzen. Dies kann zur Trennung beider Verbindungen von einander benutzt werden. Die Trennung kann auch durch fractionirtes Ausfällen mit Soda erfolgen. Der Schmelzpunkt der Acetylverbindungen beider Nitro-β-naphtylamine ist der gleiche, 197°.

Badische Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen a/Rh. Verfahren zur Darstellung von 2-3-Dioxynaphtalin. (D. P. 57525 vom 3. August 1890, Kl. 22.) Das 2-3-Dioxynaphtalin wird dargestellt, indem man entweder das sog. R-salz direct mit Aetzalkalien verschmilzt oder das bei diesem Verfahren zunächst als Zwischenproduct entstehende Natronsalz der Dioxynaphtalinmonosulfosäure bei 280—320° C. der Alkalischmelze unterwirft. Ferner entsteht das 2-3-Dioxynaphtalin beim Erhitzen des Natronsalzes der genannten Dioxynaphtalinmonosulfosäure R für sich oder mit Mineralsäuren unter Druck. Der Schmelzpunkt des schön krystallisirenden Products liegt bei 160—161°. Eisenchlorid erzeugt in der wässrigen Lösung eine intensive Blaufärbung. Das 2-3-Dioxynaphtalin verleiht den dasselbe enthaltenden Azofarbstoffen den Charakter von Beizenfarbstoffen.

Kern & Sandoz in Basel (Schweiz). Verfahren zur Darstellung blauer Farbstoffe aus Prune und Gallaminblau. (D. P. 57543 vom 5. Januar 1890, Kl. 22.) Ebenso wie die Anilinverbindung des Gallocyanins und deren Homologe, werden auch die Anilin-, *o*- und *p*-Toluidin- sowie *m*-Xylidin-Verbindungen des Prune (Pat. 45786[1])) und des Gallaminblau (Pat. 48996[2])) mittelst Schwefelsäure in Sulfosäuren übergeführt, welche gut ziehende blaue Farbstoffe für ungebeizte Wolle und Seide, sowie für chromgebeizte Wolle und Baumwolle darstellen.

Badische Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen a/Rh. Verfahren zur Darstellung eines blauen substantiven Baumwollfarbstoffes aus *o*-Dianisidin und α-Naphtolmonosulfosäure (1-3). (D. P. 57545 vom 5. März 1890, Kl. 22.) Die α-Naphtolmonosulfosäure (1-3) wird dargestellt, indem entweder die Diazoverbin-

[1]) Diese Berichte XXII, 3, 45.
[2]) Diese Berichte XXII, 3, 851.

dung der Amido-G-Säure (D. P. 27378[1]) und Witt, diese Berichte XXI, 3487) durch Kochen mit Alkohol zersetzt und die so erhaltene Naphtalindisulfosäure (1-3) mit Aetzalkalien verschmolzen wird, oder indem die Amido-G-säure zunächst durch Schmelzen mit Alkali in eine Amidonaphtolmonosulfosäure (Pat. 53076[2])) verwandelt wird, aus welcher durch Diazotiren und Zersetzen in alkoholischer Lösung die Amidogruppe abgespalten wird. Bei der Combination dieser α-Naphtolmonosulfosäure mit Tetrazodiphenoläther entsteht ein sehr klarer Farbstoff, welcher auch bei künstlicher Beleuchtung rein blau erscheint.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a/M. Verfahren zur Darstellung grauer Farbstoffe aus salzsaurem Nitrosodialkylanilin mit 1-5-Dioxynaphtalin, bezw. 1-2-Tetraoxydinaphtyl. (D. P. 57547 vom 12. April 1890, Kl. 22.) Durch Einwirkung von salzsauren dialkylirten Nitrosoanilinen auf 1-5-Dioxynaphtalin bezw. auf 1-2-Tetraoxydinaphtyl (aus β-Naphtochinon) in der Wärme entstehen graue basische Farbstoffe, welche theils zum Druck, theils zum Färben tannirter Baumwolle dienen.

Remy, Erhart & Co. in Neuwied-Weissenthurm. Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen aus Amidobenzenylphenylamidomercaptan. (D. P. 57557 vom 14. September 1890, Kl. 22.) Die Diazoverbindung des Monoamidobenzenylamidophenylmercaptans, erhalten aus der von Hofmann dargestellten Mononitroverbindung, liefert beim Kuppeln mit α-Naphtylaminsulfosäure (Piria) einen rothorange, mit β-Naphtylaminsulfosäure (Brönner) einen orange, mit β-Naphtolmonosulfosäure (Bayer) einen lachsrothen und mit β-Naphtoldisulfosäure R einen blaurothen Farbstoff. Die Farbstoffe färben Baumwolle und Wolle im alkalischen Bade.

Farbwerk Griesheim am Main Wm. Noetzel & Co. in Griesheim a/M. Verfahren zur Darstellung wasserlöslicher blauer Farbstoffe aus phenylirten Rosanilinen. (D. P. 57559 vom 27. September 1890, Kl. 22.) Die bei der Blauschmelze entstehenden, in Wasser unlöslichen phenylirten Rosaniline werden in blaue wasserlösliche Farbstoffe übergeführt, indem man sie in geschmolzenes *p*-Phenylendiamin einträgt und die Schmelze etwa 4 Stunden lang auf 180° erhitzt, bis die Ammoniakentwickelung aufhört. Die nach dem Erkalten zerkleinerte Schmelze wird in salzsäurehaltigem Wasser gelöst und der Farbstoff ausgesalzen. Alle drei bekannten phenylirten Rosaniline, nämlich Mono-, Di- und Triphenyl-

[1]) Diese Berichte XVII, 3, 267.
[2]) Diese Berichte XXIV, 3, 52.

rosanilin liefern Farbstoffe von gleicher Nüance, welche gebeizte Baumwolle, sowie Wolle und Seide in neutralem Bade mit blauer, ungebeizte Baumwolle mit rothblauer Farbe anfärben.

Badische Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen a/Rh. Neuerungen in dem Verfahren zur Darstellung von Naphtolsulfamidsulfosäuren. (D. P. 57856 vom 26. April 1889. Zusatz zum Patent 53934 vom 31. März 1889, Kl. 22.) Statt der im Patent 53934[1]) genannten ζ-Naphtol-α-β-disulfosäure wird die δ-Naphtosultonsulfosäure des Patents 57388[2]) der Einwirkung von Ammoniak unterworfen. Die dadurch entstehende δ-Naphtolsulfamidsulfosäure soll zu Azofarbstoffcombinationen verwandt werden.

Leopold Cassella & Co. in Frankfurt a/M. Verfahren zur Darstellung von Disazofarbstoffen aus Amidonaphtolsulfosäure. (D. P. 57857 vom 7. December 1889. Zusatz zum Patent 55648[3]) vom 13. October 1889, Kl. 22.) Entsprechend den Angaben im Patent 55648 entstehen durch Vereinigung der Tetrazoverbindungen von Benzidin, Tolidin, Diamidoäthoxydiphenyl, Diamidodiphenoläther mit 1 Mol. γ-Amidonaphtolsulfosäure Zwischenkörper, welche verschieden sind, je nachdem die Combination in saurer oder alkalischer Lösung stattfindet. Dieselben liefern dementsprechend bei der Einwirkung auf ein weiteres Molekül eines Phenols oder Amins und deren Sulfosäuren zwei Reihen von gemischten Azofarbstoffen, welche Baumwolle ohne Anwendung von Beize bordeauxroth bis violett und blauschwarz färben und sich durch Licht und Alkalibeständigkeit auszeichnen.

---

[1]) Diese Berichte XXIV, 3, 243.
[2]) Diese Berichte XXIV, 3, 810.
[3]) Diese Berichte XXIV, 3, 490.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin S, Stallschreiberstr. 45/46.

Referate

(zu No. 16; ausgegeben am 9. November 1891).

Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

Ueber das Aurisulfid Au_2S_3, seine Eigenschaften und sein Verhalten gegen die hauptsächlichsten Reagentien, von U. Antony und A. Luchesi (*Gazz. chim.* XXI, 2, 209—212). Aurisulfid (*diese Berichte* XXIV, Ref. 351) hat das spez. Gew. 8.754 auf Wasser von 0° als Einheit bezogen. Gegen Salzsäure, wie gegen verdünnte Salpetersäure ist es stabil, concentrirte Salpetersäure wie kaustische Alkalien scheiden daraus Gold ab, indem sie den Schwefel in der für sie besonderen Weise lösen, Ammoniak übt eine zersetzende Wirkung nur in geringem Grade. In Cyankali löst sich Aurisulfid leicht und vollständig mit gelblicher Farbe; die Lösung entfärbt sich bald; Säuren fällen aus ihr ein wechselndes Gemenge von Schwefelgoldverbindungen und Goldcyanür. Hierdurch unterscheidet sich also Au_2S_3 von Au_2S und Au_2S_2, welche aus ihren Lösungen in Cyankali unverändert wieder ausfallen. Erhitzt man die gesättigte Lösung von Au_2S_3 in 25procentigem Cyankali zum Kochen, so krystallisirt beim Erkalten Kaliumgoldcyanür aus; die Reaction ist im Sinne der Gleichung: $Au_2S_3 + 6KCN = 2AuK(CN)_2 + K_2S + 2KCNS$ verlaufen. Durch sein Verhalten gegen Cyankali dürfte das Aurisulfid als chemisches Individuum sicher nachgewiesen sein. Schwefelammonium zersetzt Aurisulfid unter Abscheidung von Gold; die Sulfhydrate der Alkalimetalle lösen es leicht zu einer braunrothen Flüssigkeit, welche bald hellgelb wird und beim Kochen Gold abscheidet. Auf Säurezusatz fällt ein hellgelber flockiger Niederschlag, welcher sich aber bei seiner Abtrennung aus der Flüssigkeit unter fortwährender Schwefelwasserstoffentwicklung braun färbt und schliesslich nur aus Au_2S_3 besteht. Durch Alkohol wird die Lösung der Sulfosalze gefällt; doch sind die erhaltenen Niederschläge äusserst zersetzlich. Der weisse krystallinische Niederschlag, den man aus

der Lösung von Au_2S_3 in NaHS bei —10° erhält, gab, auch als mit ihm behufs seiner Abtrennung nur bei —10° manipulirt wurde, bei der Analyse keine Zahlen, welche zu einer einfachen Formel geführt hätten. Foerster.

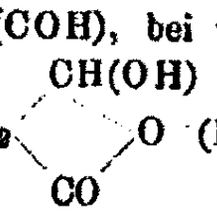
Ueber den Gefrierpunkt der wässrigen Lösungen von Borsäure und Mannit, von G. Magnanini (*Gazz. chim.* XXI, 2, 134—141). Die Existenz einer Verbindung von Borsäure und Mannit (*diese Berichte* XXIII, Ref. 542) in der wässrigen Lösung dieser beiden Substanzen ergiebt sich auch aus der Beobachtung der Gefrierpunkte solcher Lösungen. Dieselben erstarren nämlich stets bei etwas höherer Temperatur als diejenige ist, welche man erwarten sollte, wenn Borsäure und Mannit für sich in getrennten Molekeln existirten. Da die Veränderung der Gefrierpunktserniedrigung im Mittel 5.4 pCt. des Gesammtwerthes beträgt, so darf man wohl als sehr wahrscheinlich annehmen, dass auch die Anzahl der gelösten Molekeln um 5.4 pCt. vermindert wird, indem complexe Molekeln von Borsäure und Mannit entstehen. — Verfasser hat als Ergänzung zu seinen früheren Versuchen noch das elektrische Leitvermögen von Lösungen von Mannit und Borsäure bei verschiedenen Temperaturen geprüft. Es zeigt sich, dass solche Lösungen, welche zwar verschiedene Mengen beider Substanzen enthalten und dabei das gleiche Leitungsvermögen besitzen, sich auch bei erhöhter Temperatur (bis 50°) entsprechend unter einander verhalten. Es zeigte sich aber allgemein, dass mit der Erhöhung der Temperatur das Leitvermögen stetig abnahm. Da aber wohl anzunehmen ist, dass auch Borsäureammoniaklösungen wie andere Elektrolyten positive Temperaturcoëfficienten besitzen, so dürfte sich die genannte Erscheinung dadurch erklären, dass durch Temperatursteigerung eine gewisse Menge der Borsäureammoniakmolekeln gespalten werden. Dann wird die Vereinigung von Borsäure und Mannit unter Wärmeentwicklung vor sich gehen. Foerster.

Verhalten des weinsauren Strontiums zu gegypsten Weinen, von M. Spica (*Gazz. chim.* XXI, 2, 12—19). Im vorigen Jahr hat Dreyfuss (*Moniteur vinicole* 1890, 66) vorgeschlagen, Weine, welche durch Gypsen auf einen zu hohen Gehalt an Kaliumsulfat gelangt waren, durch Zusatz von neutralem Strontiumtartrat und von Weinsäure wieder trinkbar zu machen. Verfasser gelangt auf Grund von Analysen von Weinen, welche nach diesem Verfahren behandelt waren, zu dem Schlusse, dass dadurch ein Vortheil nicht erzielt werden kann. Wenn auch der Wein in seinen sonstigen Eigenschaften sich nicht ändert, so wird doch nicht nur das Kaliumsulfat nicht genügend beseitigt, sondern es bleibt sogar eine nicht unerhebliche Menge von Strontium im Wein gelöst, welche ihn nur verschlechtern kann. Foerster.

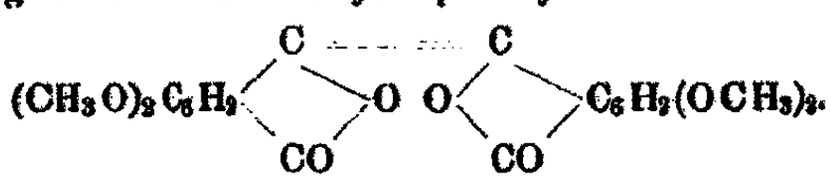
Anwendung der photometrischen Methode auf das Studium der Reaction zwischen gelösten Eisenoxydsalzen und Sulfocyanaten, von G. Magnanini (*Gazz. chim.* XXI, 2, 62—95). Der Haupttheil der Arbeit ist bereits in *diesen Berichten* XXIV, Ref. 388 wiedergegeben. An die dort mitgetheilten Untersuchungen schliessen sich noch einige weitere über das Verhalten von Lösungen von Eisenoxydsalzen zu solchen von freier Rhodanwasserstoffsäure an. Für diese Reaction lässt sich das Guldberg-Waage'sche Gesetz nicht anwenden, indem die Extinctionscoëfficienten von Lösungen von $p\,FeCl_3 + q(HCNS)_3$ und $q\,FeCl_3 + p(HCNS)_3$ nicht die gleichen Werthe haben, was der Fall sein müsste, wenn obiges Gesetz ohne Weiteres auf das Gleichgewicht $FeCl_3 + 3\,HCNS \rightleftarrows Fe(CNS)_3 + 3\,HCl$ anwendbar wäre. Die Erklärung dieses Verhaltens ist noch nicht endgiltig gefunden. — Verdünnt man eine Lösung von Rhodaneisen mit Wasser und multiplicirt das Volumen einer jeden Lösung mit ihrem Extinctionscoëfficienten, so nehmen die erhaltenen Producte mit zunehmendem Volumen ab. Verdünnt man jedoch eine Rhodaneisenlösung mit Rhodanwasserstoffsäure (zehntel normaler), so nehmen die Producte aus Extinctionscoëfficienten und Volumen der Lösung mit dem letzteren zu. Dies Verhalten kennzeichnet die zersetzende Wirkung des Wassers und die »active« Bethätigung von Rhodanwasserstoffsäure gegenüber Rhodaneisenlösungen. Foerster.

Neue Banden und Linien im Emissionsspektrum der Ammoniak-Oxygenflamme, von Josef Maria Eder (*Monatsh. f. Chem.* 12, 86—88). Siehe die Zeichnung im Original. Gabriel.

Organische Chemie.

Einwirkung von Cyankalium auf Opiansäureäthylester, von Guido Goldschmidt und Leo Egger (*Monatsh. f. Chem.* 12, 49—80). Da Opiansäure bei manchen Reactionen als Aldehydcarbonsäure $(CH_3O)_2C_6H_2(CO_2H)(COH)$, bei vielen Reactionen aber wie ein Anhydrid $(CH_3O)_2 . C_6H_2$  (Liebermann und Kleemann, *diese Berichte* XIX, 763, 2284, 2287) wirkt, so durfte man erwarten, dass sie mit Cyankalium entweder unter Bildung eines Benzoïns oder gar nicht resp. in anderem Sinne reagiren würde.

Nach vorliegender Untersuchung ist letzteres der Fall. Die Opiansäure wird nämlich durch Kochen mit Cyankalium und Alkohol grossentheils in ein Harz verwandelt. — Kocht man aber ein Gemisch von je 5 g trockenem Opiansäureester (Schmp. 92°) und Cyankalium mit 50—60 g absolutem Alkohol ½ Stunde lang am Rückflusskühler, filtrirt (A.) dann und wäscht den Rückstand mit Alkohol und dann mit heissem Wasser aus, so erhält man einen gelben Rückstand (ca. 20%). Letzterer bildet zarte, lebhaft gelbe, grünlich fluorescirende Nädelchen, schmilzt erst oberhalb 300° unter Dunkelfärbung, ist schwer oder nicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln, löslich in heissem Phenol, sublimirbar und giebt mit Schwefelsäure eine rothgelbe, gelbroth fluorescirende Lösung, welche mit einer Spur salpetersäure successive grün, indigblau, violett, feurigroth wird. Die neue Verbindung ist Tetramethoxyldiphtalyl



Diese Constitution liess sich in zwiefacher Art erweisen: 1) wurde nach einer in der Phtalsäurereihe zur Bereitung von Diphtalyl anwendbaren Methode das Tetramethoxyldiphtalyl (und zwar durch Reduction von Hemipinsäureanhydrid mit Zinkstaub und Eisessig) bereitet und mit vorliegender Substanz identisch befunden; 2) wurde aus der der Opiansäure entsprechenden Phtalaldehydsäure auf analogem Wege (mit absolut alkoholischem Kali) Diphtalyl gewonnen (vergl. Gräbe und Landriset, *diese Berichte* XXIV, 2296). Tetramethoxyldiphtalyl wird 1) durch Jodwasserstoffsäure verwandelt in Tetroxydiphtalyl $C_{16}H_8O_8$, (schwer lösliche, gelbe, mikroskopische Nadeln, welche bei 300° sich schwärzen, aber noch nicht schmelzen), 2) durch alkoholisches Kali in das Salz der Tetramethoxyldiphtalylsäure $[(CH_3O)_2.C_6H_2(CO_2H).CO—]_2$ übergeführt; diese Säure bildet mikroskopische Blättchen, welche bei 220° zu zerfallen beginnen, erst bei 270° völlig schmelzen, und sich kaum in Wasser, leicht in Aceton lösen; sie liefert das Salz $C_{20}H_{16}O_{10}Ba + 3H_2O$ (orangegelbe Krystalle), ein Dihydrazon $C_{32}H_{30}N_4O_8$ in orangegelben Flocken, welche sich bei ca. 90° unter Gasentwickelung zersetzen, und wird beim Erhitzen auf 250° nach der Gleichung $2C_{20}H_{18}O_{10} = C_{20}H_{16}O_8 + 2C_{10}H_8O_5 + 2H_2O$ in Hemipinsäure und Tetramethoxyldiphtalyl gespalten. Durch Kochen des Tetramethoxyldiphtalyls mit viel alkoholischem Kali, bis eine dunkelcarminrothe Färbung eingetreten ist, erhält man $C_{20}H_{20}O_{11}$, anscheinend Tetramethoxylbenzhydroltricarbonsäure, $(CH_3O)_2C_6H_2.(CO_2H).C(OH)(CO_2H).C_6H_2(OCH_3)_2.CO_2H$, welche mit Aether extrahirt einen Syrup darstellt, bald zu Krystallen vom Schmp. 140° erstarrt

und ein Salz $(C_{20}H_{17}O_{11})_2Ba_3 + 5aq.$ (Nadeln) liefert. Bei der Kalischmelze entsteht aus dem Tetramethoxyldiphtalyl anscheinend Methylnorhemipinsäure. — Aus dem alkoholischen Filtrat (A.) vom Tetramethoxyldiphtalyl liessen sich neutraler Hemipinsäureester (Schmp. 71°) ferner bei 204° schmelzende Nadeln, welche anscheinend Tetramethoxylhydrodiphtalyl, $C_{20}H_{18}O_8$, darstellten, isoliren. Gabriel.

Ueber die Reactionsproducte von Benzylamin und Glycolchlorhydrin, von Guido Goldschmidt und R. Jahoda (*Monatsh. f. Chem.* 12, 81—85). Verfasser haben ihre Absicht, aus den genannten Körpern nach der Gleichung $C_6H_5 . CH_2NH_2 + C_2H_4Cl(OH) = C_6H_4 < \begin{matrix} CH_2 . NH \\ CH_2 . CH_2 \end{matrix}$ (Isochinolin) $+ H_2O + HCl$ zu bereiten, nicht erreicht. Es bildet sich vielmehr, wenn man das Gemisch erst auf dem Wasserbade und dann auf 150° erhitzt, neben Krystallen von salzsaurem Benzylamin eine amorphe gelbe Masse. Letztere stellt anscheinend unreines Oxäthylbenzylaminchlorhydrat dar, denn es geht durch 5stündiges Erhitzen mit Salzsäure (bei 0° gesättigt) auf 170° in salzsaures Chloräthylbenzylamin $C_6H_5CH_2 . NH . C_2H_4Cl, HCl$ (aus Alkohol in Nadeln vom Schmp. 192°) über. Wird dies Salz mit Vitriolöl oder Chlorzink im offenen oder geschlossenen Gefäss erhitzt, so gewinnt man flüchtige Basen, welche anscheinend Benzylamin und (in dem oberhalb 230° siedenden Antheil) eine Base $C_{11}H_{15}NO$ enthalten. Letztere ist anscheinend Benzylmorpholin $C_7H_7 . N < \begin{matrix} C_2H_4 \\ C_2H_4 \end{matrix} > O$, liefert ein Chlorhydrat (Schmp. 200°) und ein in Alkohol sehr schwer lösliches rothgelbes Chloroplatinat, welches sich bei 192° zersetzt. Gabriel.

Ueber die Methylenderivate des Harnstoffes und Thioharnstoffes, von Franz v. Hemmelmayr (*Monatsh. f. Chem.* 12, 89—97). »Chlormethylalkohol« von der Firma Mercklin und Lösekann, welches, durch Fractioniren im luftverdünnten Raume gereinigt, den Sdp. 68° (unter gewöhnlichem Drucke) zeigte, lieferte mit Thioharnstoff zusammengebracht unter freiwilliger Erhitzung eine zähe, beim Erkalten erstarrende Masse. Letztere gab beim Erwärmen mit Wasser eine klare Lösung, aus der sich beim weiteren Erwärmen weisse Flocken von Methylenthioharnstoff $C_2H_4N_2S$ $\left(CS < \begin{matrix} NH \\ NH \end{matrix} > CH_2 \right.$ resp. $\left. NH . C < \begin{matrix} S \\ NH \end{matrix} > CH_2 \right)$ abschieden. Diese Substanz ist amorph, fast völlig unlöslich in den üblichen Lösungsmitteln, und wird beim Lösen in starken Mineralsäuren gespalten in Thioharnstoff und Formaldehyd. — Aus Harnstoff und Chlormethylalkohol wird Methylen-

harnstoff $C_2H_4N_2O$ als blendend weisses, lockeres Pulver erhalten, welches sich gleichfalls äusserst schwer in den üblichen Lösungsmitteln löst und durch Säuren in Harnstoff und Formaldehyd zerfällt.

Gabriel.

Zur Kenntniss des Harzes von Doona zeylanica Thw., von Eduard Valenta (*Monatsh. f. Chem.* 12, 98—106). Dies schöne dem Damar ähnliche Harz hat die Dichte 1.1362 bei 17.5°, löst sich in den üblichen Mitteln, giebt mit ihnen harte und glänzende Lacke, und lässt sich durch geeignete Lösungsmittel in 3 verschiedene Harze zerlegen nämlich: 1. α-Harz, welches sauren Charakter trägt; es geht in Lösung, wenn das Doonaharz mit 4—5 Th. Alkohol von 90 pCt. bei 30—35° digerirt wird; das α-Harz ist gelb, schmilzt bei 115°, hat die Formel $C_{21}H_{39}O_2$, braucht 23 mg KOH pro 1 g zur Neutralisation, hat die Jodzahl 60 und bildet 65 pCt. des Doonaharzes. 2. β-Harz wird dem bei Bereitung des α-Harzes verbleibendem Antheil des Doonaharzes mit Aether entzogen, und aus dieser Lösung mit Alkohol flockig gefällt; es erweicht bei 120°, schmilzt zwischen 150—160° und hat die Formel $C_{21}H_{33}O$. 3. γ-Harz ist unlöslich in Alkokol und Aether, und hat die Zusammensetzung $C_{31}H_{49}O$. Der Antheil des β- resp. γ-Harzes im Doonaharz beträgt 15 resp. 20 pCt.

Gabriel.

Ueber die Umwandlung der Maleïnsäure in Fumarsäure von Zd. H. Skraup (*Monatsh. f. Chem.* 12, 107—145). J. Wislicenus fasst den Uebergang der Maleïnsäure in Fumarsäure als einen Specialfall jener grossen Zahl von Umlagerungen auf, bei welchen intermediär Additionsproducte entstehen: Maleïnsäure und Salzsäure z. B. sollen Chlorbernsteinsäure geben und diese nach stereochemischer Drehung in Salzsäure und Fumarsäure zerfallen. Gegen diese Annahme haben Anschütz und Fittig eingewandt, dass die in mehreren Fällen angenommenen intermediären Producte (z. B. Chlorbernsteinsäure) unter den gegebenen Bedingungen beständig sind. Verfasser ist der Frage nach dem Verlauf der Umlagerung in der Weise näher getreten, dass er theils neue, theils ältere Reactionen, durch welche die Umwandlung stattfindet, qualitativ und quantitativ verfolgt hat. Aus den Ergebnissen sei Folgendes angeführt. Die Umwandlung der Maleïn- in Fumarsäure gelingt unter dem Einflusse der Säuren (und zwar wahrscheinlich der meisten), von Wasser, sie ist durch nebenher laufende chemische Processe möglich. (s. unten), Sehr verdünnte Säuren (halbnormale) wirken so langsam, dass kein sicherer Nachweis möglich war; concentrirte wirken äusserst ungleich, nicht immer abhängig von ihrer Stärke und sicher unabhängig von ihrem Leitungsvermögen. Maleïnsäure, mit Wasser unter Druck erhitzt, giebt Fumarsäure, wobei zwar Aepfelsäure, aber nicht als intermediäres Product auftritt, da letztere unter analogen Bedingungen

nicht in Fumarsäure übergeht. Und doch spielen bei der Umwandlung Additionsproducte (wie z. B. die Aepfelsäure etc.) eine wichtige Rolle, denn es hat sich »gezeigt, dass die beiden Vorgänge, nämlich die Umlagerung der Maleïnsäure und der Uebergang in die gesättigte Verbindung, stets parallel verlaufen. Demnach vermittelt letztere katalytisch die Umlagerung. Solche katalytische Wirkung ist auch bei Processen zu beobachten, bei welchen die Maleïnsäure wohl umgelagert, aber sonst chemisch nicht verändert wird. So bei der Zerlegung maleïnsaurer Salze durch Schwefelwasserstoff«, durch welchen zwar der grösste Theil der Säure als Maleïnsäure, ein kleiner Theil, (dessen Betrag mit der Natur des Metalls in directer Beziehung steht), aber als Fumarsäure abgeschieden wird. Letzterer Vorgang lässt sich nicht im Sinne der Hypothese von Wislicenus erklären, da Schwefelwasserstoff auf Maleïnsäure so gut wie ohne Wirkung ist, ebenso wie Schwefelwasserstoff und Schwefligsäure. »Wirken aber Schwefelwasserstoff und Schwefligsäure auf Maleïnsäure, so entsteht viel Fumarsäure. Besondere Versuche haben festgestellt, dass auch die labilsten additionellen Verbindungen von Maleïnsäure mit einem der beiden Gase keinerlei Einfluss haben können.« Die verschiedenen Processe, welchen die Umwandlung der Maleïnsäure zuzuschreiben ist, und denen ein katalytischer Einfluss zukommt, »haben bloss das gemein, dass sie Aenderungen der chemischen Energie herbeiführen und, soweit ein Urtheil möglich ist, exothermisch verlaufen. Der Uebergang der Maleïnsäure in Fumarsäure ist aber auch exothermisch und demzufolge sind ähnliche Vorstellungen, wie über die Darstellung von Jodwasserstoffsäure aus Jod und Schwefelwasserstoff, hier unannehmbar.

Gabriel.

Zur Theorie der Doppelbindung, von Zd. H. Skraup, (*Monatsh. f. Chem.* 12, 146—150). Verfasser versucht die unmittelbare Umlagerung der Maleïnsäure in Fumarsäure (vgl. d. vorangehende Referat) auf Grund räumlicher Vorstellungen zu erklären, die sich nicht in der Kürze wiedergeben lassen.

Gabriel.

Ueber die Oxydation der Natriumalkoholate durch den Sauerstoff der Luft, von Franz v. Hemmelmayr (*Monatsh. f. Chem.* 12, 151—159). Verfasser leitete trockene Luft bei Temperaturen von 100—210° über trockenes Natriummethylat bezw. -Aethylat bezw. Amylat. Dabei ergab sich, dass alle Alkoholate noch Alkohol abgeben, und dass die dem Alkohol entsprechende Fettsäure (aber auch Ameisensäure, Kohlensäure und etwas Oxalsäure) gebildet wird. Die Menge der entstandenen Fettsäure überstieg niemals bedeutend die Hälfte des Betrages, welcher zur Bindung des vorhandenen Natriums erforderlich war.

Gabriel.

Zur Kenntniss des Euxanthons, von J. Herzig (*Monatsh. f. Chem.* 12, 161—171). Dem Verfasser ist der Parallelismus aufgefallen, welchen die Eigenschaften der Quercetinderivate (*diese Berichte* XXII, Ref. 683) mit den Reactionen der Körper der Euxanthongruppe aufweisen, und theilt über diesen Gegenstand folgende Beobachtungen mit. Euxanthon, $OH.C_6H_3\langle{}^{CO}_{O}\rangle C_6H_3.OH$, sowie Quercetin liefern, obwohl beide gelb, farblose Acetylverbindungen. Aethyleuxanthon (gelbe Nadeln vom Schmp. 144—145°) liefert, obgleich es ein Hydroxyl enthält, ähnlich dem Aethylquercetin, eine schon durch Wasser zersetzliche Kaliumverbindung und ein farbloses Acetylproduct (Schmp. 180—182°). — Verfasser hat ferner gefunden, dass Diäthyleuxanthon durch alkoholisches Kali in die obige Monoäthylverbindung übergeführt wird, dagegen durch concentrirte Schwefelsäure (in 3 Stunden bei 100°) sich in ein isomeres Monäthyleuxanthon verwandelt, welches farblose Nadeln vom Schmp. 223 bis 225° bildet und sich leicht selbst in verdünnter Kalilauge löst.

Gabriel.

Studien über Quercetin und seine Derivate [VI. Abhandlung], von J. Herzig (*Monatsh. f. Chem.* 12, 172—176). Molecargewichtsbestimmungen nach Beckmann, welche Verfasser mit dem Quercetin und Acetyläthylquercetin vorgenommen hat, zeigen, dass die Formel des Quercetins = $C_{15}H_{10}O_7$ (nicht doppelt so gross, *diese Berichte* XXI, Ref. 662) ist; für Rhamnetin (l. c.) ergiebt sich hiernach die Formel $C_{15}H_9(CH_3)O_7$ = Methylquercetin. Gabriel.

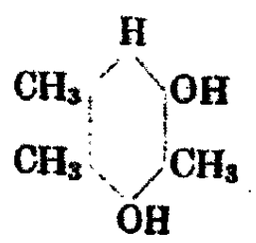
Studien über Quercetin und seine Derivate [VII. Abhandlung], von J. Herzig (*Monatsh. f. Chem.* 12, 177—190). Verfasser hat die Untersuchung des Fisetins (*diese Berichte* XIX, 1734) wieder aufgenommen; die diesem Körper zugeschriebene Formel $C_{23}H_{16}O_9$ (= $C_{23}H_{10}O_3(OH)_6$) unterscheidet sich von der älteren Formel des Quercetins $C_{24}H_{16}O_{11}$ durch einen Mindergehalt an CO_2, während die Reactionen dahin zu deuten sind, dass das Quercetin ein Dioxyfisetin sei. Die vorliegende Untersuchung hat für Fisetin die Formel $C_{15}H_{10}O_6 = C_{15}H_6O_2(OH)_4$ ergeben, so dass also das Quercetin $C_{15}H_{10}O_7$ (vergl. das vorangeh. Referat) als Oxyfisetin erscheint. Acetylfisetin $C_{15}H_6O_2(C_2H_3O_2)_4$ schmilzt bei 196—199°, Methylfisetin $C_{15}H_6O_2(OCH_3)_4$ bildet weisse (nicht gelbe, l. c.) Nadeln vom Schmp. 151—153°, ebenso Aethylfisetin $C_{15}H_6O_2(C_2H_5)_4$ (Schmp. 106—108°). In alkoholischer Lösung oxydirt sich Fisetin durch die Luft zu Protocatechusäure und Resorcin (analog dem Quercetin [=Oxyfisetin], welches unter diesen Umständen Protocatechusäure und Phloroglucin giebt). Aethylfisetin liefert beim Kochen mit alkoholischem Kali Diäthylprotocatechusäure und Aethylfisetol

$C_8H_6O_2(OC_2H_5)_2$ (aus verdünntem Alkohol in Nadeln vom Schmp. 42—44°), welches mit Kali und Jodäthyl in $C_8H_5O(OC_2H_5)_3$ (Nadeln vom Schmp. 66—68°) übergeht. In analoger Weise wird Methylfisetin durch alkoholisches Kali in Dimethylprotocatechusäure und Methylfisetol $C_8H_6O_2(OCH_3)_2$ (Nädelchen vom Schmp. 66—68°) zerlegt; der Methyläther des letzteren, $C_8H_5O(OCH_3)_3$, bildet Nadeln vom Schmp. 62—63°, der Aethyläther $C_8H_5O(OC_2H_5)(OCH_3)_2$ hat den Schmp. 60—62°. — Demnach zerfällt Fisetin in seinen Alkylderivaten durch alkoholisches Kali gemäss der Gleichung:

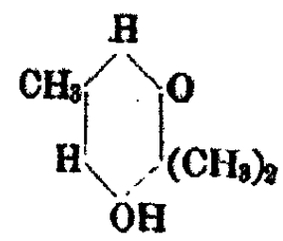
$$C_{15}H_{10}O_6 + 2H_2O = \underset{\text{Protocatechusäure}}{C_7H_6O_4} + \underset{\text{Fisetol.}}{C_8H_9O_4}$$

Letzteres enthält 3(OH) und ist — wie die Kalischmelze seines obengenannten Aethylderivates zeigte — ein Resorcinderivat. Gabriel.

Methylirung des symmetrischen Orcins, von Alfred Kraus (*Monatsh. f. Chem.* 12, 191—204). Durch frühere Arbeiten von Herzig und Zeisel (*diese Berichte* XXIII, Ref. 650, 656) ist die Regel bestätigt worden, nach welcher aus mehratomigen Phenolen, welche mindestens 2 Hydroxyle in Metastellung enthalten, in alkalischer Lösung durch Behandlung mit Jodalkyl die Aether theilweise gar nicht (wie beim Phloroglucin), theilweise nicht ausschliesslich (wie beim Resorcin und Orcin) entstehen, und dass in solchen Fällen immer Alkyl direct an Kohlenstoff tritt. Durch die vorliegende Arbeit über die Einwirkung von Kali und Jodmethyl auf Orcin wird jene Regel im Wesentlichen bestätigt. Verfasser erhielt nämlich ein in Kali lösliches, krystallisirtes Dimethylorcin

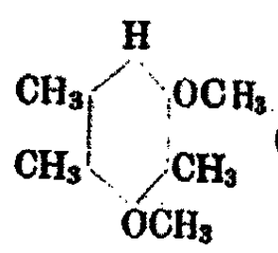


oder



(Schmp. 204°),

und aus dem in Kali unlöslichen Antheile des Reactionsproductes durch Fractionirung im Vacuum und Abkühlung der höher siedenden Antheile ein krystallisirtes Tetramethylorcin



(Schmp. 93—94°).

Aus einer nächst niedrigeren Fraction konnte durch Jodwasserstoffsäure ein zweites methoxylfreies Dimethylorcin in Krystallen vom Schmp. 156° gewonnen werden; in den niedrigsten Fractionen liess sich durch sein Dibromsubstitutionsproduct die Anwesenheit des

gewöhnlichen Orcindimethylesters $C_6H_3(CH_3)(OCH_3)_2$ darthun und durch eine Methoxylbestimmung die Gegenwart einer methoxylärmeren Substanz erkennen. Gabriel.

Ueber das Gentisin (I), von St. v. Kostanecki (*Monatsh. f. Chem.* 12, 205—210). Gentisin, $C_{14}H_{10}O_5$, wird durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure unter Austritt von Methyl in Gentiseïn, $C_{13}H_8O_5$, verwandelt, welches aus verdünntem Alkohol in strohgelben Nädelchen vom Schmp. 315° mit $2H_2O$ krystallisirt, bei 100° wasserfrei wird, mit Alkali rein gelbe Lösungen giebt und ein Triacetylproduct, $C_{13}H_5O_2(C_3H_3O_2)_3$ (aus Eisessig in weissen Nadeln vom Schmp. 226°), liefert. Gentiseïn färbt — im Gegensatz zum Gentisin — mit Thonerde gebeizte Baumwolle hellgelb (vergl. das folgende Referat). Siehe auch *diese Berichte* XXIV, 1894. Gabriel.

Ueber das Gentisin (II), von St. v. Kostanecki und E. Schmidt (*Monatsh. f. Chem.* 12, 318—322). Gentisin sowohl wie Gentiseïn (s. vorangeh. Referat) liefern bei der Behandlung mit Jodmethyl und methylalkoholischem Kali dasselbe Product, $C_{13}H_5O_2(OCH_3)_2OH$, (Gentiseïndimethyläther, Gentisinmonomethyläther), welches aus Eisessig in hellgelben Nadeln vom Schmp. 167° krystallisirt und ein Monoacetylproduct, $C_{13}H_5O_2(OCH_3)_2(OC_2H_3O)$, in weissen Nadeln vom Schmp. 189° giebt. Die schwer löslichen Alkalisalze des Aethers werden durch Zusatz von verdünntem Alkali zu einer alkoholischen Lösung des Aethers als gelbe Niederschläge erhalten. Gabriel.

Ueber die Eigenschaften des *α-m*-Xylylhydrazins und seine Einwirkung auf Acetessigester, von Alfred Klauber (*Monatsh. f. Chem.* 12, 211—220). *α-m*-Xylylhydrazin (*diese Berichte* XXIII, Ref. 650) färbt sich in benzolischer Lösung an der Luft grün, liefert ein Chlorhydrat mit 2 Mol. Krystallwasser und setzt sich mit Acetessigester um zu einer Substanz, $C_{32}H_{34}N_4O_4$, vom Schmp. 203°. Letztere giebt durch Reduction mit Natrium in alkoholischer Lösung neben viel Harz Xylylmethylpyrazolon, $C_{12}H_{14}N_2O$, welches auch beim Erhitzen der Substanz $C_{32}H_{34}N_4O_4$ mit verdünntem Alkali oder besser Salzsäure auf 140° entsteht. Durch Jodmethyl und Methylalkohol geht die Substanz $C_{32}H_{34}N_4O_4$ bei 130° in Xylylantipyrin über.

Xylylmethylpyrazolon, $C_{12}H_{14}N_2O$, bildet Nadeln vom Schmp. 159°; ($C_{12}H_{14}N_2O$. HCl zersetzt sich bei 185°; $[C_{12}H_{14}N_2O]_2H_4FeCy_6$). — Xylylantipyrin, $C_{13}H_{16}N_2O$, Nadeln vom Schmp. 113°, liefert das Salz $C_{13}H_{16}N_2O$. HCl + $2H_2O$, welches sich bei 112° zersetzt und durch Alkalinitrit in Xylylnitrosoantipyrin (grüne, metallisch glänzende Nadeln) übergeht. Gabriel.

Oxydationsversuche in der Chinolinreihe, von G. v. Georgevics (*Monatsh. f. Chem.* 12, 304—317). Verfasser hat folgende Resultate erhalten. 1. Chinolin und seine im Benzolkern substituirten Derivate geben nicht unter allen Umständen mit Chamäleon Chinolinsäure: so entsteht letztere weder in concentrirter schwefelsaurer Lösung aus *a*- und *p*-Chinolinbenzcarbonsäure und *p*-Toluchinolin noch unter anderen Umständen in saurer Lösung aus *p*-Toluchinolin und *p*-Chinolinbenzcarbonsäure. 2. Der Oxydationsverlauf hängt ab a) von den Versuchsbedingungen: so wird aus Chinolin in concentrirter schwefelsaurer Lösung Chinolinsäure, in verdünnter schwefelsaurer Lösung *m*-Chinolinbenzcarbonsäure erhalten; b) von der Stellung der Substituenten: so wird in concentrirt schwefelsaurer Lösung aus *o*-Chinolinbenzcarbonsäure eine kleine Menge Chinolinsäure, aus *a*- und *p*-Chinolinbenzcarbonsäure keine Spur Chinolinsäure erhalten; 3. von der Natur der Substituenten: so wird *p*-Chinolinbenzcarbonsäure in alkoholischer Lösung leicht und völlig zu Chinolinsäure und einer Carbonsäure des Nitrobenzols (Schmp. 226—227°), dagegen die entsprechende Sulfosäure trotz eines kleinen Ueberschusses an Oxydationsmittel nicht vollständig oxydirt, da letzterenfalls ein tieferer Eingriff (Bildung von Oxalsäure) erfolgt.

Gabriel.

Ueber das Vorkommen von Xylose lieferndem Gummi, von A. Voswinkel (*Pharm. Centralh.* 1891, N. F. VII, No. 36, S. 505). Der Verfasser hat in dem Fruchtkörper des Eierpilzes eine gummiartige Substanz nachgewiesen, welche mit dem von Wheeler und Tollens (*Lieb. Ann.* 1889, 254 und 304) untersuchten Holzgummi identisch ist. Die Identität wurde durch Ueberführung des Körpers in Furfurol und in Xylose, sowie durch die Phloroglucinreaction dargethan. Die Verbreitung von Xylose gebendem Kohlenhydrat scheint hiernach eine allgemeinere zu sein.

Will.

Ueber das Epichloramin, von R. Schiff, (*Gazz. chim.* XXI, 2, 1—6). Werden gleiche moleculare Mengen von Epichlorhydrin und Acetessigäther mit überschüssigem alkoholischem Ammoniak einige Zeit stehen gelassen, so tritt bald unter Erwärmung eine Reaction ein, welche man durch viertelstündiges Erwärmen auf dem Wasserbade beendigt. Auf Wasserzusatz scheidet sich aus dem Reactionsproduct ein farbloses Oel ab, welches bald zu nadelförmigen Krystallen erstarrt. Dieselben haben die Zusammensetzung $C_9H_{16}NO_3Cl$; es haben sich je ein Molekül der auf einander wirkenden Körper unter Austritt eines Moleküls Wassers verbunden. Die Substanz ist leicht löslich in Alkohol, sehr viel schwerer in siedendem Wasser; sie schmilzt bei 95° und löst sich leicht in Säuren; vermeidet man dabei eine Steigerung der Temperatur, so fällt sie auf Alkalizusatz unverändert wieder

aus. Setzt man bei der Darstellung des Körpers die Erhitzung auf dem Wasserbade zu lange fort, so scheidet sich ein amorphes, unlösliches Pulver von der Zusammensetzung $C_{12}H_{27}N_3Cl_2O_4$ aus, welches allem Anscheine nach identisch ist mit dem Hemichlorhydramid von Reboul und dem Chlorhydrenimid von Claus (*Lieb. Ann.* 126, 30) ist. Setzt man zu einer warmen, alkoholischen Lösung des Körpers $C_9H_{16}NO_3Cl$ eine alkoholische Lösung von Oxalsäure, so entsteht ein krystallinischer, in warmem Wasser leicht löslicher Niederschlag vom Schmelzpunkt 183—184°, welcher das oxalsaure Epichloramin, $(C_3H_8NOCl)_2(CO_2H)_2$, darstellt. Es ist also aus der ursprünglichen Substanz, welcher wahrscheinlich die Constitution $CH_2Cl.CHOH.CH_2N=C.(CH_3)CH_2.CO_2.C_2H_5$ zukommt, Acetessigäther abgespalten worden, wie sich leicht nachweisen lässt, und es ist Epichloramin, $CH_2Cl.CHOH.CH_2NH_2$, enstanden. Durch warme Salzsäure erhält man in einer der oben genannten analogen Reaction salzsaures Epichloramin, welcher gut krystallisirt und in Wasser sehr leicht löslich ist. Die Darstellung der freien Base gelang bisher nicht. Foerster.

Ueber die Oxime des Chlorals und des Butylchlorals, von R. Schiff und N. Tarugi (*Gazz. chim.* XXI, 2, 6—12). Die bisher nicht dargestellten Oxime des Chlorals und des Butylchlorals werden leicht erhalten. Erhitzt man die Lösung von Chloralhydrat und Hydroxylaminchlorhydrat zum Sieden, so wird sie trübe und es scheidet sich, wenn man nun das Erwärmen unterbricht, ein Oel von durchdringendem, chlorähnlichem Geruch ab, aus dem jedoch Chloraloxim nicht in reiner Form gewonnen werden konnte. Butylchloraloxim erhält man, wenn man kochendes Wasser auf ein Gemenge von salzsaurem Hydroxylamin und Butylchloralhydrat giesst, oder besser, wenn man die kalte Lösung des ersteren mit Butylchloralhydrat einige Tage unter öfterem Umschütteln bei gewöhnlicher Temperatur stehen lässt. Das Oxim ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, Wasser ausgenommen, leicht löslich, aus Ligroïn krystallisirt es in grossen Octaëdern, Schmp. 65°. Mit Essigsäureanhydrid mässig erwärmt, giebt das Oxim ein aus Spiritus krystallisirendes Acetylderivat vom Schmp. 63—64°. Erwärmt man das Oxim zu lange mit Essigsäureanhydrid, so findet eine theilweise Zersetzung unter Entwickelung von Blausäure und Salzsäure statt. Alkalien entziehen dem Butylchloraloxim allmählich sein Chlor; die Substanz wird erst grün, indem ein starker Geruch nach unterchloriger Säure auftritt, und geht schliesslich in ein gelbes Pulver von der Zusammensetzung $C_8H_{12}Cl_3N_2O_3$ über. Versetzt man die mit Bleioxyd vermischte alkoholische Lösung des Oxims mit einigen Tropfen Eisessig und digerirt bei gewöhnlicher Temperatur bis kein Bleioxyd mehr in Blei-

chlorid übergeht, so ist gleichzeitig das Oxim des Dichlorcrotonaldehyds, $CH_3C.Cl=C.Cl.CH.NOH$ entstanden, eine gut krystallisirte Substanz, welche bei 158° unter Zersetzung schmilzt.

Foerster.

Ueber die Constitution des Cymols, von M. Fileti (*Gazz. chim.* XXI, 2, 95—98). Die Versuche, durch welche Widmann (*diese Berichte* XXIV, 439) bewiesen hat, dass das Cymol kein Normalpropyl-, sondern ein Isopropyltoluol ist, werden theilweise wiederholt und vollauf bestätigt.

Foerster.

Ueber einige Derivate des Carvacrols, von G. Mazzara und G. Plancher (*Gazz. chim.* XXI, 2, 155—157). Carvacrolchinonoxim (Nitrosocarvacrol) erhält man in befriedigender Ausbeute, wenn man ähnlich wie Walker bei der Herstellung des Nitrosophenols verfährt, und auf 50 g Carvacrol und 15 g Natron, die in möglichst wenig Alkohol gelöst sind, 35 g Amylnitrit unter Eiskühlung einwirken lässt. Nach dem freiwilligen Verdunsten des Alkohols nimmt man den Rückstand mit viel Wasser auf, filtrirt, fällt mit Schwefelsäure, löst den Niederschlag in Ammoniak, fällt ihn auf's Neue mit Schwefelsäure und krystallisirt aus Benzol um. — Diacetylamidoäthenylamidocarvacrol erhält man, wenn Monoacetylamidoäthenylamidocarvacrol mit Essigsäureanhydrid auf 180—190° erwärmt wird; dasselbe krystallisirt aus Alkohol in Täfelchen vom Schmp. 123—125°. — Acetyldinitrocarvacrol entsteht, wenn Dinitrocarvacrol einige Stunden mit Acetylchlorid am Rückflusskühler gekocht wird. Aus heissem Alkohol scheidet sich der Körper als Oel ab, welches bald erstarrt. Aus Petroleumäther krystallisirt er in Rhomboëdern vom Schmp. 72° bis 73°. Die den beiden eben beschriebenen Verbindungen entsprechenden Thymolderivate sind bereits bekannt; sie schmelzen bezw. bei 92—94° und bei 85°.

Foerster.

Untersuchungen über Carbazacridine. II. *ms*-Methylcarbazacridin, von D. Bizzarri (*Gazz. chim.* XXI, 2, 158—163). In ganz ähnlicher Weise wie das *ms*-Phenylcarbazacridin (*diese Berichte* XXIII, Ref. 562) entsteht das *ms*-Methylcarbazacridin. Man erhitzt 8 g Carbazol mit 7 g Eisessig und 15 g geschmolzenem Chlorzink 8 Stunden im Rohr auf 150—155°, lässt den absolut alkoholischen Auszug des Reactionsproductes in concentrirtes Ammoniak fliessen, verdünnt stark mit Wasser, wäscht und trocknet den Niederschlag, den man nun heissem Alkohol extrahirt. Die sich aus dem Filtrat ausscheidende Substanz wird aus Eisessig, Alkohol und Benzol zur Entfernung des schwerer löslichen Carbazols fractionirt krystallisirt. Sie bildet ein weisses Pulver, welches in Wasser und Ligroïn unlöslich, in den anderen gewöhnlichen Lösungsmitteln ziemlich schwer löslich ist und aus diesen in sehr kleinen Blättchen kry-

stallisirt. Der Körper schmilzt bei 175—178° und zersetzt sich bei höherer Temperatur. Seine Lösung in Eisessig ist kirschroth gefärbt; die alkoholische Lösung zeigt auf Zusatz von Salzsäure eine schön orangerothe Farbe mit blauem Dichroïsmus. Der Körper ist ebenso wie das Phenylcarbazacridin eine schwache Base, deren Salze — zumeist blaue Blättchen — nur bei Gegenwart von überschüssiger Säure beständig sind. Beim Behandeln der essigsauren Lösung mit Zinkstaub entfärbt sich letztere, indem eine dem entsprechenden Derivat in der Phenylreihe analoge Hydroverbindung entsteht, welche aus Alkohol als weisses, krystallinisches Pulver vom Schmp. 206° ausfällt; Säuren verwandeln sie rasch in die ursprüngliche Base zurück. Das *ms*-Methylcarbazacridin entsteht auch in kleiner Menge, wenn man Acetylcarbazol mit Zinkchlorid auf 150—155° im Oelbade erhitzt; es verhält sich also in allen Stücken dem *ms*-Phenylcarbazacridin ähnlich.

Foerster.

Ueber die Constitution der Aethylpyrrole, von C. U. Zanetti (*Gazz. chim.* XXI, 2, 166—173). Verf. wendet die vor Kurzem von ihm zur Bestimmung der Constitution von homologen Pyrrolen angegebene Methode (*diese Berichte* XXIV, Ref. 649) auf die Aethylpyrrole an. Das nach den Angaben von Dennstedt (*diese Berichte* XXIII, 2562) durch Ueberleiten von Alkohol- und Pyrroldämpfen über erhitzten Zinkstaub erhaltene *c*-Aethylpyrrol wurde in seine Oximverbindung umgewandelt, indem seine alkoholische Lösung mit 2 Mol. salzsaurem Hydroxylamin und 1 Mol. Soda 6 Stunden gekocht wurde. Das rohe Oxim wird in Kalilauge gelöst und, nachdem unangegriffenes Aethylpyrrol durch Aether entfernt und die Lösung mit Kohlensäure gesättigt ist, mit Aether ausgeschüttelt. Aus der ätherischen Lösung erhält man zwei isomere Dioxime; in kleiner Menge ein schwerer lösliches vom Schmp. 134—135° und ein zweites leichter löslich vom Schmp. 84—85°. Das letztere geht beim Kochen mit 30 procentigem alkoholischen Kali in eine Säure über, welche, nachdem sie in geeigneter Weise dem Reactionsproducte durch Aether entzogen ist, einen dicken, nicht erstarrenden Syrup bildet. Derselbe löst sich in Alkalicarbonaten unter Aufbrausen, giebt mit Eisenchlorid eine violette Färbung und verbindet sich mit Phenylhydrazin zu einem nicht krystallisirenden Hydrazon. Aus der Analyse des Silbersalzes ergiebt sich für die Säure die Formel einer Propionylpropionsäure; da dieselbe aber mit der von Oppenheim und Hellon und später von Hantzsch und O. Wohlbrück studirten Propionylpropionsäure nicht identisch ist, so dürfte ihr die normale Constitution $CH_3 . CH_2 . CO . CH_2 . CH_2 . CO_2H$ zukommen. Das Ammoniumsalz der Säure giebt mit Bleizuckerlösung einen im Ueberschuss des Fällungsmittels sehr löslichen Niederschlag; auf Zusatz von Quecksilberchlorid bleibt die Lösung anfangs klar, bald aber trübt sie sich und wird gelatinös;

das Silbersalz fällt aus sehr concentrirter Lösung als gelblich weisser Niederschlag; Fehling'sche Lösung wird nicht reducirt, Kalk- und Barytlösung wird nicht gefällt. Aus der Entstehung der Säure folgt, dass das dem Dioxim vom Schmp. 84—85° zu Grunde liegende Aethylpyrrol eine α-Verbindung war; mithin ist das dem Dioxim vom Schmp. 134—135° entsprechende Aethylpyrrol die β-Verbindung; es fehlte an Material, um dies direct zu beweisen. Damit liegt also in dem nach obiger Methode erhaltenen Aethylpyrrol vom Schmp. 163—165° ein Gemenge zweier isomeren vor. Ein Aethylpyrrol vom gleichen Siedepunkte wurde von Dennstedt und Zimmermann (*diese Berichte* XIX, 2189) durch Einwirkung von Paraldehyd auf Pyrrol bei Gegenwart von Zinkchlorid dargestellt; damit identisch erwies sich (*diese Berichte* XXIV, Ref. 203) das von Ciamician und dem Verfasser aus Aethyljodid und Pyrrolkalium dargestellte Aethylpyrrol. Das letztere giebt, und zwar nur in geringer Menge, ein Dioxim, nämlich das vom Schmp. 134—135°; es liegt also hier β-Aethylpyrrol vor, welches ja eben als β-Verbindung nur schwierig mit Hydroxylamin reagirt und daher nur wenig Dioxim giebt (vergl. *diese Berichte* XXIII, 1787). Das *αα*-Diäthylpyrrol reagirt mit Hydroxylamin überhaupt nicht mehr. Aus der Arbeit geht also besonders hervor, dass die verschiedenen Aethylpyrrole vom gleichen Siedepunkte nicht identisch sind.

Foerster.

Ueber die Oxime einiger Ketonsäuren der aromatischen Reihe, von F. Garelli (*Gazz. chim.* XXI, 2, 173—188). Die Oxime der Piperonyl-, der Apiol- und der Anisketonsäure konnten bei früheren Versuchen (*diese Berichte* XXIV, Ref. 154) nicht erhalten werden. Es hat sich aber herausgestellt, dass diese Oxime zwar sehr zersetzlich, aber immerhin nicht allzu schwierig darstellbar sind, und dass die früheren Ergebnisse lediglich deshalb gewonnen wurden, weil jene Oxime unter dem Einfluss der Wärme wie dem von Säuren, besonders aber unter der Einwirkung von überschüssigem salzsauren Hydroxylamin sehr leicht in Nitrile gespalten werden. Was die Oxime der genannten Ketonsäuren im Allgemeinen anbelangt, so sind sie schon in Anbetracht der genannten Spaltung als β-Oxime aufzufassen (vergl. die Untersuchungen von Hantzsch, *diese Berichte* XXIV, 13—61); α-Oxime konnten in keinem Falle, weder bei der Einwirkung des Hydroxylamins auf die Ketonsäuren bei 0° noch unter dem Einflusse des Acetylchlorids erhalten werden; es verhalten sich also die substituirten Phenylglyoxylsäuren anders als die Phenylglyoxylsäuren selbst und ähnlich der Thiënylglyoxylsäure. Zur Darstellung der Oxime erwies es sich mehrfach als zweckmässig, statt von der freien Ketonsäure von deren Methyläther auszugehen; angesichts des erwähnten Verhaltens von überschüssigem salzsauren Hydroxylamin durfte davon

nie ein Ueberschuss angewendet werden. — Piperonylketonsäuremethyläther, kleine weisse Nädelchen vom Schmp. 60°, giebt beim 2stündigen Erwärmen seiner alkoholischen Lösung mit salzsaurem Hydroxylamin auf dem Wasserbade das entsprechende Oxim, daneben entsteht Piperonylnitril und das Oxim der freien Säure. Die beiden Oxime werden dem Reactionsproducte durch Alkali entzogen; Kohlensäure fällt aus der erhaltenen Lösung das Oxim des Piperonylketonsäuremethyläthers, welches mit Aether extrahirt wird, und aus dem stark concentrirten Filtrate fällt auf Ansäuern mit Salzsäure eine kleine Menge des Piperonylketonsäureoxims. Das erstere Oxim wird am besten gereinigt, wenn man es in Benzol löst und mit wenig Ligroïn fällt; es bildet rosettenartig angeordnete Nädelchen vom Schmp. 102°, welche in kaustischen Alkalien löslich, in Alkalicarbonaten unlöslich sind. In alkalischer Lösung geht dieses Oxim langsam in der Kälte, leicht beim Erwärmen auf 50—60° in das Piperonylketonsäureoxim über; aus der angesäuerten Lösung wird der Körper durch Aether ausgeschüttelt; durch Lösen in Essigäther und Fällen mit Ligroïn erhält man ihn in kleinen Krystallen, welche bei 150—151° unter Zersetzung schmelzen. Denselben Körper kann man auch direct darstellen, wenn man die verdünnte wässerige Lösung der Piperonylketonsäure mit der berechneten Menge von salzsaurem Hydroxylamin kurze Zeit bei 60—70° oder 1—2 Tage bei gewöhnlicher Temperatur behandelt. Durch Acetylchlorid geht das Oxim leicht in sein Acetylderivat über (rechtwinklige Prismen vom Schmp. 139—140°), welches beim Verseifen auch bei 0° nur in das β-Oxim übergeht, während bei höherer Temperatur zumeist das Nitril entsteht. — Apionketonsäuremethyläther krystallisirt aus Spiritus in Nadeln vom Schmp. 62° und giebt fast ausschliesslich das ihm zugehörige Oxim. Man reinigt dasselbe durch wiederholtes Lösen in Benzol und fractionirtes Fällen mit Ligroïn. Das Oxim bildet weisse Krystalle, schmilzt unzersetzt bei 129° und giebt beim Verseifen mit verdünnter Kalilauge bei gewöhnlicher Temperatur Apionketonsäureoxim, welches aus Spiritus in silberglänzenden Krystallen erhalten wird. Ein Acetylderivat konnte nicht dargestellt werden, da sowohl Essigsäureanhydrid wie Acetylchlorid das Oxim nur schwierig lösen und nur die Bildung des Nitrils herbeiführen. — Anisketonsäureoxim entsteht durch directe Einwirkung von Hydroxylaminchlorhydrat auf Anisketonsäure bei gewöhnlicher Temperatur oder bei 50—60°. Aus Essigäther erhält man den Körper in hübschen Krystallen, welche bei 145—146° schmelzen. Beim Acetyliren erhält man in geringer Menge ein bei 118° schmelzendes Acetylderivat. Bei der Oxydation von Isosafrol entsteht in geringer Menge neben der von Ciamician und Silber (*diese Berichte* XXIII, 1159) aufgefundenen Piperonylketonsäure auch Dioxymethylenphenylglykol-

säure, welche von jener auf Grund ihrer Schwerlöslichkeit in Benzol getrennt werden kann. Der Schmp. wurde bei 156° gefunden, während Lorenz (*diese Berichte* XIV, 793) ihn zu 152—153° angiebt. — Löst man die aus Apiol, Safrol, Anethol, Methyleugenol entstehenden Ketonsäuren in Benzol und fügt etwas Thiophen und concentrirte Schwefelsäure hinzu, so färbt sich letztere intensiv roth; durch Wasser geht die Färbung in Violett und Schmutziggrün über und verschwindet schliesslich. Erwärmt man die Lösung jener Säuren in Phenol mit etwas Schwefelsäure, so entsteht eine vorübergehende blaue Färbung, welche unter Gasentwickelung in intensives Roth übergeht; Wasser fällt die färbenden Substanzen, welche in Alkalien mit weinrother Farbe löslich sind. Beim Erwärmen mit Dimethylanilin und Zinkchlorid geben jene Ketonsäuren grüne Färbungen. Foerster.

Bemerkungen über die Arbeit von A. Hantzsch: Ueber die Isomerie der Oxime und ihr Vorkommen in der Fettreihe, von G. Minunni (*Gazz. chim.* XXI, 2, 192—205). Die Einwände, welche A. Hantzsch (*diese Berichte* XXIV, 1192) gegen die vom Verfasser (*diese Berichte* XXIV, Ref. 561) vertretene Ansicht betreffs der Constitution der isomeren Oxime erhebt, sucht Verfasser, zunächst ohne neues experimentelles Material, zurückzuweisen, indem er gleichzeitig neue Stützen für seine Hypothese herbeizuschaffen bestrebt ist. Nach einigen früheren Beobachtungen, sowie nach eigenen, noch nicht publicirten Versuchen des Verfassers gehen in gewissen Fällen α-Oxime ebenso wie β-Oxime glatt in Nitrile über, was nach der Hypothese des Verfassers sich deuten liesse, nicht aber nach den stereochemischen Anschauungen. Auch für die Beckmann'sche Umlagerung hat Verfasser nach seinen Formeln eine Erklärung. Den Einwand, dass die Hypothese von der Structurverschiedenheit der Oxime drei und nicht die stets nur beobachteten zwei Monoxime voraussetzen liesse, erledigt der Verfasser durch den Hinweis, dass auch die stereochemische Hypothese in vielen Fällen mehr Isomere verlange als bisher wirklich aufgefunden seien. Der Haupteinwand gegen die Structurverschiedenheit der Oxime ergab sich daraus, dass eine solche nur für Benzolderivate möglich erschien, während doch isomere Oxime in der Bernsteinsäurereihe aufgefunden waren. Mit Rücksicht auf diese Thatsachen präcisirt Verfasser seine Ansicht dahin, dass ganz allgemein jede organische Substanz, welche die Kette $H = C - C = H$ enthalte, auf Grund der vorhandenen doppelten Bindung Structuränderungen im Sinne der von ihm für die aromatischen Oxime aufgestellten Formeln erleiden könne. Nähere Anwendungen dieser Hypothese besonders in Bezug auf die Oxime der Bernsteinsäurereihe werden nicht gemacht. Foerster.

Physiologische Chemie.

Beiträge zur Kenntniss der Bildung der Harnsäure und der Xanthinbasen, sowie der Entstehung der Leukocytosen im Säugethierorganismus, von J. Horbaczewski (*Monatsh. f. Chem.* 12, 221—275). I. Bildung der Harnsäure und der Xanthinbasen aus der Milzpulpa. Im Anschluss an seine frühere (*diese Berichte* XXII, Ref. 772) Beobachtung, der zufolge bei der Behandlung von Milzpulpa mit Blut Harnsäure entsteht, hat Verfasser gefunden, dass das Nucleïn der lymphoïden Elemente der Milzpulpa als Muttersubstanz nicht nur der Xanthinbasen, sondern auch der Harnsäure zu betrachten ist. — II. Bildung der Harnsäure aus anderen Organen. Mit Ausnahme der Sehnen geben sämmtliche untersuchten Kalbs- und Menschenorgane bei der Behandlung mit Blut bis zur beginnender Fäulniss Harnsäure, welche dabei aus Muttersubstanzen entsteht, die mit den in der Milz enthaltenen identisch sind. — III. Harnsäure bildet sich im Säugethierorganismus in der Norm aus den Zerfallproducten der Leukocyten. In Uebereinstimmung hiermit steht die IV. Harnsäureausscheidung unter dem Einflusse einiger Gifte: es wird nämlich die Leukocytenzahl und gleichzeitig die Harnsäureabscheidung durch Chinin und Atropin vermindert, durch Pilocarpin vermehrt. — V. Die Harnsäurebildung in pathologischen Zuständen des Säugethierorganismus. Die pathologischen Zustände, bei denen vermehrte Harnsäureabscheidung stattfindet, sind dadurch ausgezeichnet, dass bei ihnen die lymphoïden Elemente, vor allem Leukocyten, reichlicher als in der Norm producirt werden und in grösserer Menge zerfallen, oder dass Organgewebe im Gesammtorganismus oder in einzelnen Organen einem Zerfalle anheimfallen: in beiden Fällen treten die Harnsäurevorstufen reichlicher als in der Norm auf. — VI. Zur Kenntniss der Leukocytosen. Nucleïn (aus Milzpulpa, wahrscheinlich auch andere Nucleïne) ruft eine relativ viel intensivere Leukocytose als das Eiweiss hervor; ferner wird durch Antifebrin, Antipyrin und Pilocarpin der Leukocytengehalt des Blutes vermehrt: hieraus ergeben sich Anhaltspunkte zur Beurtheilung pathologischer Leukocytosen. (s. Orig.). — VII. Ueber Harnsäurediathese und Xanthinbasendiathese. Harnsäure und Xanthinbasen entstehen nachweislich aus denselben Muttersubstanzen im Organismus. Es wurde gezeigt, dass, wenn die gemeinsamen Vorstufen zuerst oxydirt und zersetzt worden, nur Harnsäure, dagegen durch Zersetzung ohne vorherige Oxydation nur Xanthinbasen sich bilden: gewöhnlich werden beide Prozesse gleichzeitig — je nach den Bedingungen der eine stärker als der andere — sich vollziehen. Gabriel.

Ueber das Xanthokreatinin im Harn von G. Colasanti (*Gazz. chim.* XXI, 2, 188—192). Im normalen Harne des Löwen warden zu wiederholten Malen nicht unerhebliche Mengen von Xanthokreatinin aufgefunden. Verfasser vermuthet den Grund hierfür darin, dass bei der fast ausschliesslichen Fleischnahrung des Löwen der Organismus desselben nicht im Stande sei, die reichlichen ihm zugeführten Mengen von Kreatin und Kreatinin ganz in letzteres zu verwandeln und als solches abzuscheiden, sondern vielmehr einen Teil derselben in Xanthokreatinin überführe. Dass dies geschehen kann, warde früher bereits mehrfach in ähnlichen Fällen bemerkt, in denen übermässige Mengen obiger Basen—auf irgend welchem Wege dem Organismus einverleibt wurden (vergl. *diese Berichte* XX, Ref. 225, 339). In solchen Fällen war jedoch die Ueberführung sehr reichlicher Mengen von Kreatin oder Kreatinin auf zufällige äussere Veranlassungen zurückzuführen, während die vom Verfasser beobachteten Fälle durchaus normale sind. Foerster.

Untersuchungen über den Nährwerth und die Ausscheidung des Alkohols, von F. Strassmann (*Arch. f. die ges. Physiol.* 49, 315—330). Alkohol, in geringen, regelmässigen Dosen eingegeben, ist als Nährmittel anzusehen; bei längerem Genuss desselben erfolgt reichlicher Ansatz von Fett im Thierkörper. 90 pCt. des eingegebenen Alkohols kommen dem Organismus zu Gute; 6.18 pCt. desselben werden durch die Lungen, 1.71 pCt. durch die Nieren unverändert wieder ausgeschieden. Krüger.

Ueber die Einwirkung der Muskelthätigkeit auf den Stoffverbrauch des Menschen, von G. Katzenstein (*Arch. f. die ges. Physiol.* 49, 330—404). Die vorliegende Abhandlung enthält die ausführliche Mittheilung der in *diesen Berichten* XXIV, Ref. 780 beschriebenen Versuche. Hinzuzufügen ist Folgendes: Der respiratorische Quotient zeigt während der Dauer der Arbeitsleistungen, so lange keine störenden Momente, wie Mangel an Sauerstoff oder Ermüdung, eingreifen, keine Abweichung vom Ruhewerth. Nur in den unmittelbar der Arbeit folgenden Minuten steigt derselbe und überschreitet mitunter die Einheit. Krüger.

Die Wirkung ermüdender Muskelarbeit auf den respiratorischen Stoffwechsel, von A. Loewy (*Arch. f. die ges. Physiol.* 49, 405—422). Die Arbeitsleistungen bestanden in Dreharbeit am Gärtner'schen Ergostaten. Die Versuche bestätigen die von Katzenstein (s. voriges Referat) bezüglich des Verhaltens des respiratorischen Quotienten bei nicht angestrengter Arbeit erhaltenen Resultate. Ermüdende Arbeit erhöht den respiratorischen Coëfficienten. Nach Beendigung der Arbeitsleistungen sinkt das Athemvolumen, die Kohlen-

säureausscheidung und der Sauerstoffverbrauch und erreichen in wenigen Minuten, nach ermüdender Arbeit erst in längerer Zeit, die Ruhewerthe. Der respiratorische Coëfficient steigt nach der Arbeit mehr oder minder beträchtlich, zeigt ein Herabgehen bis zum Ruhewerth und darunter und endlich ein Wiederansteigen bis zu diesem Werthe. Krüger.

Zur Kritik der im Zuntz'schen Laboratorium geübten Methode der Respirationsversuche an Menschen, von A. Loewy (*Arch. f. die ges. Physiol.* **49**, 492—498). Aus den Versuchen, welche den Zweck haben, die ermüdender Arbeit (s. voriges Referat) folgenden Nachwirkungen zu vergleichen, wenn die Arbeit unter Athmung am Ventilationsapparat oder frei geschieht, schliesst Verfasser, dass die angewandte Methode der Untersuchung den natürlichen Verhältnissen entspricht und dass die Unterschiede der an Menschen und Thieren gewonnenen Resultate in der Natur der Versuchsthiere begründet und nicht auf die Methode zurückzuführen seien. Krüger.

Ueber den sogenannten Curarediabetes und die angebliche Schutzwirkung der Leber gegen dieses Gift, von K. Sauer (*Arch. f. d. ges. Physiol.* **46**, 423—436). Curare in kleineren oder grösseren, Lähmung erzeugenden Dosen per os oder ins Rectum eingegeben erzeugt niemals Glykosurie, sobald beim Auftreten dyspnoischer Athembewegungen künstliche Athmung eingeleitet wird. Die Wirkung des Curare vom Magen aus ist etwa 70 mal so schwach, als bei subcutaner Injection. Bei nüchternem Magen ist die vergiftende Dosis des Körpers etwas kleiner, als bei gefülltem Magen. Die Leber übt keine schützende Wirkung bei Curare-Vergiftungen aus. Krüger.

Beiträge zur Kenntniss der Verdaulichkeit und des Nährwerthes des Brodes, von N. Zuntz und A. Magnus-Levi (*Arch. f. d. ges. Physiol.* **49**, 438—460). Die Verdaulichkeit des Brodes wird selbst durch bedeutenden Zusatz von Stärkemehl nicht vermindert; Weizenmehl, mit 20 pCt. Kartoffelstärke und Magermilch verbacken, wurde sehr gut verdaut. Ein schädlicher Einfluss von Alkohol war bei den Versuchen nicht zu konstatiren. Nach Genuss von Weizenbrod und Butter erfordert die Verdauungsarbeit einen O-Vorrath von wenigstens 10 pCt. des Ruhewerthes, d. h. des in ruhendem Zustande verbrauchten Sauerstoffes. Krüger.

Der Einfluss der als Gährungsproduct der Cellulose gebildeten Essigsäure auf den Gaswechsel, von A. Mallèvre (*Arch. f. d. ges. Physiol.* **49**, 360—477). Verfasser untersucht den Einfluss der Essigsäure auf den Gaswechsel in der von Munk (*diese Berichte* XXIV, Ref. 771, 772) angegebenen Weise. Für eine Verbrennung der Essigsäure im Thierkörper spricht das Herabsinken des respiratorischen Coëfficienten nach Injection von essigsaurem Natron an den für die Verbrennung

der Essigsäure berechneten Werth; ferner die Zunahme der Alkalescenz des Blutes und die Alkalescenz des Harnes. Die Essigsäure wirkt ebenso wie Buttersäure, wenn auch in geringerem Grade, N-freies Körpermaterial ersparend. Der Nährwerth der Cellulose steht nach Verfasser hinter dem der übrigen Kohlenhydrate beträchtlich zurück.

Krüger.

Bemerkungen über die Verdaulichkeit und den Nährwerth der Cellulose, von N. Zuntz (*Arch. f. d. ges. Physiol.* 49, 477—483). Verfasser sucht den Widerspruch der Resultate von Mallèvre (siehe voriges Referat) mit den neueren Untersuchungen, aus denen sich die annähernde Gleichwertigkeit von Cellulose und der übrigen Kohlenhydrate als Nährmittel ergiebt, aufzuklären. Krüger.

Untersuchungen über die giftige Wirkung des Amidoacetals, von A. Mallèvre (*Arch. f. d. ges. Physiol.* 49, 484—492).

Krüger.

Studien über den Phloridzindiabetes, von F. Moritz und W. Prausnitz (*Zeitschr. f. Biolog.* 47, 81—118). Das aus dem zu den Versuchen benutzten Phloridzin dargestellte Phloretin zeigte ein von dem gewöhnlichen abweichendes Verhalten: es krystallisirt in Nadeln und schmilzt erst bei 226—230°. Eine wässerige Lösung des Phloridzins giebt beim Eindampfen mit einigen Tropfen alkoholischer Vanillinlösung und etwas Salzsäure Rothfärbung. Zum qualitativen und quantitativen Nachweis desselben empfiehlt sich die Bestimmung des Zuckers nach Invertirung mit Schwefelsäure. Phloridzin wird leicht und vollständig resorbirt. Der nach Verfütterung desselben im Harn sich findende Zucker besteht nur aus Traubenzucker und ist in Mengen von 6—13,5 pCt. vorhanden. Die Aetherschwefelsäuren des Harns zeigen sich vermehrt, gleichzeitig findet sich ein Körper vor, der sich mit Eisenchlorid braunroth färbt. Wie Phloridzin erzeugt auch Phloretin, nicht aber die Spaltungsproducte des letzteren, Phloretinsäure und Phloroglucin, Glykosurie. Die Höhe des Zuckergehaltes wächst mit der Menge des Phloridzins und bei Fleisch- und Kohlenhydratkost auch mit der Menge der Nahrung. Die Zuckerausscheidung ist auch im Hungerzustand des Versuchsthieres und bei Fettnahrung sehr beträchtlich. Bei reichlicher Fleischkost wird der Eiweisszerfall durch Phloridzin nicht vermehrt, im Hungerzustande findet dagegen eine Vermehrung desselben bis zu 100 pCt. statt. Geringer ist diese Steigerung des Eiweisszerfalls bei Fettnahrung, noch geringer bei Kohlenhydratkost. Krüger.

Zur Kenntniss der Wirkungen des Phloridzins, resp. Phloretins, von E. Külz und A. E. Wright (*Zeitschr. f. Biologie* 47, 181 bis 214). Die an Hunden ausgeführten Versuche widersprechen der von v. Mering gemachten Angabe, dass durch tagelanges Fasten

der Hunde und Zufuhr reichlicher Mengen an Phloridzin das Glykogen in Muskeln und Leber schwindet. Verfasser zeigen durch eine Reihe von Versuchen, dass unter den genannten Bedingungen noch 0.55 bis 2,99 g Glykogen pro Kilo Versuchsthier vorhanden sind. Versuche mit Phloretin, welches gleichfalls Glykosurie erzeugt, führten an Katzen zu demselben Resultat. Im Harn von Kaninchen konnte nach Eingabe von Phloridzin, resp. Phloretin, kein Zucker oder höchstens Spuren nachgewiesen werden. Bei Hühnern erzeugte Phloridzin nur spurenweise, bei Fröschen keine Glykosurie. Enten mit Phloretin gefüttert schieden keinen Zucker aus.

Krüger.

Analytische Chemie.

Die directe Bestimmung von Aluminium in Eisen und Stahl, von Drown und Mekenna (*Transact. Am. Min. Engin.* Juni 1891). Es ist möglich, unter Benutzung von Quecksilber als Kathode alles Eisen aus saurer Lösung vollständig niederzuschlagen, ohne dass Aluminium mit niederfällt. Die Einzelnheiten zur directen Bestimmung des Aluminiums unter Benutzung dieser Thatsache s. d. Orig.

Will.

Chemische Analyse des warmen Mineralwassers von Sclafani, von E. Paternò (*Gazz. chim.* XXI, 2, 40–51). Die Analyse des bei Sclafani quellenden warmen Mineralwassers (Temp. = 32.9°, spec. Gew. bezogen auf Wasser von 0° = 1.0074) hat folgendes Resultat ergeben: Im Liter waren 0.1982 g CO_2, 0.0171 g H_2S und 16.9 ccm N gelöst; im Ganzen, einschliesslich der Menge an gebundener Substanz, waren 0.3527 g CO_2 und 0.0185 g H_2S darin enthalten; der bei 110° getrocknete Salzrückstand von 1 L des Wassers enthielt in Grammen: 0.0746 SiO_2, 0.0789 SO_3, 6.69 Cl, 0.0148 Br, 0.0062 J, 0.472 CaO, 0.1145 SrO, 0.3549 MgO, 5.551 Na_2O, 0.017 K_2O, 0.0015 Fl_2O_3, Al_2O_3, 0.0003 organische Substanz und Spuren von H_3PO_4, Li_2O, BaO und MnO. Das Wasser zeigt neutrale Reaction, kann also nicht, wie Cappa im Jahre 1847 für dasselbe Wasser fand, erhebliche Mengen Soda enthalten.

Foerster.

Ueber die Bestimmung des Schwefels in organischen Substanzen, von A. Angeli (*Gazz. chim.* XXI, 2, 163—165). Bei der Schwefelbestimmung in organischen Substanzen nach der Cariusschen Methode muss man oft sehr lange und auf verhältnissmässig hohe Temperaturen erhitzen, um vollständige Oxydation herbeizu-

führen. Beide Uebelstände kann man man vermeiden, wenn man der zur Reaction angewandten Salpetersäure etwas Brom hinzufügt. Auf diese Weise wird z. B. Sulfonal bei 6stündigem Erhitzen auf 210° vollständig oxydirt. Foerster.

Neue Modification der Dalton-Pettenkofer'schen Methode zur Bestimmung der Kohlensäure in der Luft, von Arsenius Lebedinzeff (*Zeitschr. f. analyt. Chem.* 30, 267—279). Bei dem vorliegenden Verfahren wird die Barytlösung in Glaskapseln eingeschlossen und, im Gegensatz zu dem üblichen Vorgehen, in die benutzte Flasche gebracht, bevor dieselbe mit der zu analysirenden Luft gefüllt wird. Die Berührung der Barytlösung mit Kautschuk während der Absorption der Kohlensäure wird vermieden. Die Titriroperationen werden in Gefässen vorgenommen, welche kohlensäurefreie Luft enthalten. Der Apparat, dessen sich der Verfasser bei seinen Versuchen bedient, wird genau beschrieben und durch Abbildungen erläutert. Nach besonders angestellten Controlbestimmungen erhält man sehr genaue Resultate; ein Fehler, welcher auf die Löslichkeit des Glases im Barytwasser zu schieben wäre, konnte nicht bemerkt werden. In der Luft von Odessa und seiner Umgebung wurde zu verschiedenen Zeiten 2.88—3.34, im Mittel 3.04 Vol. Kohlensäure (auf 10 000 Vol. Luft) gefunden. Mylius.

Qualitativer und quantitativer Nachweis von Jodsalzen in dem Harne, von Adolf F. Jolles (*Zeitschr. f. analyt. Chem.* 30, 288—292). Etwa 10 ccm Harn werden mit dem gleichen Volumen concentrirter Salzsäure versetzt; hierauf lässt man mittelst einer Pipette 2—3 Tropfen einer schwachen Chlorlösung an den Wänden der Eprouvette in die Flüssigkeit laufen. Bei Anwesenheit selbst sehr geringer Jodmengen entsteht an der Ueberschichtungsstelle ein braungelber Ring, welcher sich nach Zusatz von Stärkelösung intensiv blau färbt; eine Verwechselung mit Indigo, welches bei Indicangehalt des Harns durch die angegebene Reaction entsteht, soll ausgeschlossen sein. Die Grenze des Nachweises liegt bei $^1/_{500}$ pCt. Jodgehalt des Harns. Die quantitative Bestimmung des Jods erfolgt gewichtsanalytisch durch Fällen mit Silbernitrat nach bekannten Methoden. Mylius.

Ein neues Verfahren zur Untersuchung der Butter und der Fette, von J. Koenig und F. Hart (*Zeitschr. f. analyt. Chemie* 30, 292—300). Um in Mischungen von Fetten Butter nachzuweisen, benutzt man in neuerer Zeit den Gehalt der letzteren an flüssigen oder in Wasser leicht löslichen Fettsäuren, auf deren Bestimmung insbesondere die durch Meissl und durch Wollny modificirte Methode von Reichert gegründet ist. Diese Methode ist jedoch nicht sehr empfindlich; bei ihrer Anwendung kann man in der Kuhbutter bis-

weilen einen Gehalt von 30 pCt. fremden Fettes übersehen, und ebenso lässt sie einen kleineren Gehalt von Kuhbutter in der Margarine nicht sicher erkennen. Die Verfasser finden nun, dass man zu genaueren Bestimmungen gelangt, wenn man der Thatsache Rechnung trägt, dass das Butterfett besonders reich an Fettsäuren ist, deren Baryumsalze in Wasser löslich sind; schon J. West-Knights und G. Firtsch (1890) haben die Mengen von löslichen und unlöslichen Baryumsalzen, welche sie aus Fettgemischen erhielten, bestimmt und daraus Schlüsse auf die Zusammensetzung derselben gezogen; da aber das Verfahren des Letzteren, welcher die Verseifung des Fettes unter Druck bei 140° vornimmt, nicht frei von Einwänden ist, bewirken die Verfasser die Verseifung durch Baryumhydrat in einer alkoholischen Lösung des Fettes, wozu bei Anwendung von 5 g Fett, 60 ccm Alkohol und 40 ccm heisser Barytlauge (17,5 g Baryumhydrat in 100 ccm Wasser) 3stündiges Kochen nothwendig ist. Bei dem Erkalten der Mischung erfolgt ein starker Niederschlag von unlöslichen Baryumsalzen. Die mit Wasser verdünnte Mischung wird nach dem Einleiten von Kohlensäure auf dem Wasserbade stark eingedampft, mit Wasser auf ein bestimmtes Volumen gebracht und filtrirt. Die im Filtrat gewichtsanalytisch gefundene Menge Aetzbaryt entspricht den »löslichen« Fettsäuren. Wird diese Barytmenge auf 5 g Fett bezogen, so heisst sie: »Barytzahl.« Dieselbe geht, wie eine besondere Tabelle ergiebt, mit der Reichert-Meissl-Wollny-schen Zahl im Allgemeinen parallel, ist aber bei Palmkern- und Cocosnussfett etwas höher als diese letztere. Die »Barytzahl« schwankte bei 6 verschiedenen Buttersorten zwischen 200 und 239, während sie z. B. für Rindertalg = 35,8, für Hammeltalg = 4,9, für Margarine = 22, für Cocosöl = 118 gefunden wurde. In Betreff weiterer Einzelheiten und Berechnungen muss auf das Original verwiesen werden.

Belgische Methode zur Bestimmung der in Wasser löslichen Phosphorsäure in Superphosphaten, von D. Crispo (*Zeitschr. f. analyt. Chemie* 30, 301—303). Auf Veranlassung des Verfassers hat es sich in Belgien eingeführt, die lösliche Phosphorsäure nicht durch längere Digestion des Supherphosphats mit Wasser zu entfernen, sondern dasselbe mit Wasser zu verreiben, alsbald zu filtriren und den Rückstand mit Wasser auszuwaschen; bei dem Vermischen des Waschwassers mit dem ersten Filtrate erhält man gewöhnlich einen Niederschlag von Eisen- und Thonerde-Phosphaten, welcher vor der Fällung der Phosphorsäure durch Zusatz von Salpetersäure in Lösung zu bringen ist. Als Gründe für das Einhalten des neuen Verfahrens wird angeführt: Wenn man ein Superphosphat mit viel Wasser digerirt, vollziehen sich die folgenden beiden Vorgänge: 1. Die freie Phosphorsäure, das Monocalciumphosphat, ein Theil des Gypses und

die durch Schwefelsäure aufgeschlossenen Antheile des Eisenoxydes und der Thonerde gehen in Lösung, die Körnchen nicht aufgeschlossenen Phosphats werden blossgelegt. 2. Die Phosphorsäure und das Monocalciumphosphat wirken auf das Rohphosphat ein und bilden so basische, in schwach saurem Wasser unlösliche Phosphate, Eisenoxyd und Thonerde binden ebenfalls einen Theil der ursprünglich löslich gewesenen Phosphorsäure zu Phosphaten, welche in einer schwach sauren Flüssigkeit unlöslich sind. Mylius.

Ueber Indikatoren, von Otto Foerster (*Zeitschr. f. analyt. Chem.* 30, 304—305). Eine Lösung von 3 g Lackmoïd und 5 g Naphtolgrün in 300 ccm Alkohol und 700 ccm Wasser wird als Indikator bei der Maassanalyse empfohlen. Das Naphtolgrün hat vor dem Malachitgrün den Vorzug, dass es mit Lackmoïd keinen Niederschlag giebt und in der Lösung haltbar ist. Mylius.

Zur bakteriologischen Wasseruntersuchung, von Georg Frank (*Zeitschr. f. analyt. Chem.* 30, 305—312). Es werden ausführlich die Regeln besprochen, welche bei der Entnahme von Wasserproben behufs der bakteriologischen Untersuchung beobachtet werden müssen. Da hier nicht näher auf dies Thema eingegangen werden kann, soll wenigstens darauf hingewiesen werden, dass vom Verfasser der vollständige Apparat zur Herstellung der Kulturen nebst den Gebrauchsanweisungen, für den Fall, dass eine bakteriologische Analyse des Wassers nothwendig ist, zur Versendung gelangt. Mylius.

Ueber eine neue Methode zur volumetrischen Bestimmung des Mangans, von L. Blum (*Zeitschr. f. analyt. Chem.* 30, 284—288). Das Mangan wird in weinsaurer ammoniakalischer Lösung mit Ferrocyankaliumlösung von bestimmtem Gehalte als $Mn(NH_4)_2Fe(CN)_6$ gefällt; als Indikator dient die Tüpfelprobe; bei einem Ueberschuss des Fällungsmittels entsteht in einem mit Essigsäure versetzten Tropfen der Mischung (bei Gegenwart von Eisenoxydsalz) eine blaue Zone von Berlinerblau. Das Verfahren entspricht also der von E. Donath und Hattensaur (*diese Berichte* XXIII, 256 Ref.) empfohlenen Methode zur Bestimmung des Zinks und Kupfers. Im Einzelnen wird auf die Zweckmässigkeit des neuen Verfahrens bei der Analyse von Manganerzen hingewiesen, und die Technik der Methode wird an Beispielen näher erläutert. (Vergl. das folgende Referat.)

Mylius.

Ueber Manganammoniumferrocyanür, von L. Blum (*Zeitschr. f. analyt. Chem.* 30, 282—283). Während man in sauren Lösungen von Mangansalzen mit Ferrocyankalium einen Niederschlag von Ferrocyanmangan, $Mn_2Fe(CN)_6$, resp. $MnH_2Fe(CN)_6$ erhält, wird aus ammoniakalischen Manganlösungen Ferrocyanammoniummangan nach

folgender Gleichung gefällt: $K_4Fe(CN)_6, 3H_2O + MnCl_2 + 2NH_4Cl = Mn(NH_4)_2Fe(CN)_6 + 4KCl + 3H_2O$. Die Eigenschaften der Verbindung werden nicht näher besprochen. Mylius.

Kohlensäurebestimmung, von F. Tschaplowitz (*Zeitschr. f. analyt. Chem.* 30, 279—282). Die Absorption der mit Schwefelsäure entwickelten Kohlensäure geschieht mit verdünnter Kalilauge; dieselbe befindet sich in einem U-förmigen Gefässe, in welchem sie eine Schicht erbsengrosser Glaskugeln benetzt. Nach geschehener Absorption wird die Flüssigkeit mit Chlorbaryumlösung gefällt; die Mischung wird dann in bekannter Weise mit Oxalsäurelösung unter Anwendung von Curcumafarbstoff auf ihren Alkaligehalt untersucht. Mylius.

Chemische Untersuchungen im östlichen Mittelmeere, von K. Natterer (*Monatsh. f. Chem.* 12, 323—324). Notizen über den analytischen Befund von 80 Wasserproben, welche von verschiedenen Stellen des Jonischen Meeres bis zur nordafrikanischen Küste (Barka) stammten. Gabriel

Bericht über Patente

von

Ulrich Sachse.

Berlin, den 15. August 1891.

Farbstoffe. Badische Anilin- und Sodafabrik zu Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen aus Naphtolsulfamidsulfosäure (D. P. 57907 vom 31. März 1889, Zusatz zum Patent 57484[1]) vom 31. März Kl. 22). Durch Vereinigung der im Patent 53934[2]) beschriebenen ζ-Naphtolsulfamidsulfosäure mit Diazoverbindungen entstehen Azofarbstoffe, welche ganz eigenthümliche, bisher noch nicht beobachtete Umwandlungen erleiden, wenn sie mit conc. Schwefelsäure in Berührung gebracht, oder der Einwirkung von kaustischen oder kohlensauren Alkalien, Ammoniak, Ammoncarbonat etc. unterworfen werden. Im ersteren Fall tritt eine Aenderung der Farbe nach der minder brechbaren Seite des Spectrums ein z. B. von violett nach gelbroth, im letzteren ein Umschlag der gelbrothen bis violetten Farbe in gelb bis violettroth.

Die so entstehenden Farbstoffe scheinen zum Theil identisch mit den entsprechenden aus der ζ-Naphtoldisulfosäure zu sein; nach der Umwandlung mitteltst Alkalien ist in ihnen noch das aus der Sulfamidsulfosäure stammende Stickstoffatom vorhanden. Sie sind fast alle krystallisirbar, in Wasser bei Gegenwart von wenig Alkali meist sehr leicht löslich und zum Theil schwer aussalzbar. Sie färben Wolle im sauren Bad mit blaueren Tönen als die ursprünglichen Farbstoffe.

Badische Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshaven a. Rh. Verfahren zur Darstellung einer α-Naphtolmonosulfosäure. (D. P. 57910 vom 22. Februar 1890, Kl. 22). Durch Eliminirung der Amidogruppe und Ersatz einer Sulfogruppe durch Hydroxyl entsteht aus der β-Naphtylamindisulfosäure G (Patent 27378[3]) und Witt, diese Berichte XXI, 3487) eine neue α-Naphtolmonosulfosäure.

---

[1]) Diese Berichte XIV, 3 812.
[2]) Diese Berichte XXIV, 3, 243.
[3]) Diese Berichte XVII, 3, 267.

Es ist hierbei gleichgiltig, in welcher Reihenfolge diese Operationen vorgenommen werden; man verfährt entweder so, dass man die Diazoverbindung der Amido-*G*-säure durch Kochen mit Alkohol zersetzt und die so entstehende Naphtalindisulfosäure mit Aetzalkalien bei 200—220° verschmilzt, oder man verwandelt die nach Angabe der Patentschrift 53076 [1]) aus der Amido-*G*-säure dargestellte Amidonaphtolsulfosäure in die Diazoverbindung und zersetzt letztere durch Kochen mit Alkohol.

Die so entstehende Naphtolmonosulfosäure enthält die substituirenden Gruppen in der Stellung 1 . 3 und ist ein Derivat des α-Naphtols; sie soll zur Darstellung von Azofarbstoffen dienen. Das Natronsalz, sowie die freie Säure sind in Wasser und Alkohol leicht löslich.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung blauer bis grünblauer Azofarbstoffe aus Tetrazodiphenyl oder ähnlichen Körpern, α-Naphtylamin und Dioxynaphtalinmonosulfosäure S. (D. P. 57912 vom 6. August 1890, Kl. 22.) Beim Verschmelzen der Naphtoldisulfosäure S des Patentes 40571 [2]) mit Alkalien, entsteht eine Sulfosäure des 1, 8-Dioxynaphtalins (als Dioxynaphtalinmonosulfosäure S bezeichnet), welche dadurch ausgezeichnet ist, dass sie, in Azofarbstoffcombinationen eingeführt, die blausten bezw. grünsten Producte liefert. Besonders werthvoll sind wegen ihrer indigblauen, klaren Nuance diejenigen Azofarbstoffe, welche entstehen, wenn man 1 Molekül Tetrazoverbindung mit 1 Molekül α-Naphtylamin vereinigt, das gebildete Zwischenproduct weiter diazotirt und dieses entweder in alkalischer oder besser in essigsaurer Lösung auf die Dioxynaphtalinmonosulfosäure S einwirken lässt. Zur Anwendung gelangen die Tetrazoverbindungen von Diphenyl, Ditolyl, Phenyltolyl, Aethoxydiphenyl, Aethoxyphenyltolyl.

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a/Rh. Verfahren zur Darstellung blauer Farbstoffe aus symmetrischer *m*-Dioxybenzoësäure. (D. P. 57938 vom 15. Juli 1890, Kl. 22.) Durch Erwärmen von symmetrischer Dioxybenzoësäure mit salzsaurem Nitrosodimethyl- bezw. Nitrosodiäthylanilin bei Gegenwart eines Lösungsmittels, wie Wasser, Alkohol oder Eisessig, entstehen blaue Farbstoffe. Dieselben bilden metallglänzende, violettschwarze Nadeln, welche in kaltem Wasser schwer, in Alkalien dagegen leicht mit blauer Farbe löslich sind. Die Lösungen in Alkohol sind violett und besitzen eine starke rothe Fluorescenz. Die Farbstoffe eignen sich nicht nur zum Färben für sich, sondern auch in Verbindung mit anderen auf Chrombeize ziehenden Farbstoffen.

---

[1]) Diese Berichte XXIV, 3, 52.
[2]) Diese Berichte XXI, 3, 667.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a/M. Verfahren zur Darstellung von Verbindungen, welche die Atomgruppe CS enthalten. (D. P. 57963 vom 1. August 1890, Kl. 22.) Bei Einwirkung von Schwefel auf gewisse Verbindungen, welche die Methylengruppe enthalten, werden die beiden Wasserstoffatome des Methylens durch Schwefel ersetzt. Man erhält so durch Erhitzen von Schwefel mit Benzylanilin auf 220° Thiobenzanilid (Schmp. 98°), aus Tetramethyl- und aus Tetraäthyldiamidodiphenylmethan das Tetramethyl- und das Tetraäthyldiamidothiobenzophenon. Beide Verbindungen besitzen keinen constanten Schmelzpunkt. Das Methylderivat ist identisch mit dem in diesen Berichten XX, 1731, beschriebenen, das Aethylderivat mit dem in der Patentschrift 39074[1]) genannten Körper.

A. Leonhardt & Co. in Mühlheim (Hessen). Verfahren zur Darstellung grüner Azinfarbstoffe. (D. P. 56990 vom 24. Juni 1890, Kl. 22; Zusatz zum Patente 54087[2]) vom 24. December 1889.) Ebenso wie im Allgemeinen bei der Meldola'schen Reaction die Nitrosokörper durch analog wirkende Substanzen, wie Chlorimide, ersetzt werden können, so wird hier in dem Verfahren des Hauptpatentes Chinondichlorimid verwendet. Die erhaltenen Farbstoffe sind denjenigen des Hauptpatentes ganz ähnlich.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a/M. Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen durch Einwirkung von primären Aminen auf das Condensationsproduct von Nitrosodialkylanilin mit β-Naphtolsulfosäure. (D. P. 56992 vom 6. Juli 1890, Kl. 22.) Rothgraue bis grüne Wollfarbstoffe entstehen, wenn man auf das Condensationsproduct von Nitrosodialkylanilin auf β-Naphtolmonosulfosäure (Schäffer) primäre aromatische Amine, wie Anilin, seine Homologen und Mononitroderivate, *p*-Phenylendiamin, Naphtylamin, Amidophenol, Amidosalicylsäure, Naphtionsäure, *p*-Amidodiphenylamin und dessen Sulfosäure unter Zusatz von verdünnter Natronlauge einige Stunden einwirken lässt. Die Derivate aus dem Nitrosodimethylanilin-Condensationsproduct lösen sich leicht in Wasser mit rothbrauner Farbe, diejenigen der Diäthylreihe dagegen bei weitem schwerer und mit violetter Farbe. Die freien Sulfosäuren, besonders diejenigen der Diäthylreihe, sind in Alkohol ziemlich leicht löslich.

R. Hirsch in Berlin. Verfahren zur Darstellung von Phenyläther und Oxydiphenyl, sowie deren Homologen. (D. P. 58001 vom 10. Juni 1890, Kl. 22.) Werden die wässerigen

[1]) Diese Berichte XX, 3, 274.
[2]) Diese Berichte XXIV, 3, 238.

Lösungen von salzsaurem Diazobenzol, *o*- und *p*-Diazotoluol oder Diazo-*α*-naphtalin mit Phenol durchgeschüttelt, so lösen sich die Diazoverbindungen in demselben auf. Die erhaltenen Lösungen sind bei niederer Temperatur ziemlich beständig, bei höherer zersetzen sie sich unter Stickstoffentwickelung. Man erhält als Reactionsproduct ein Gemenge mehrerer Körper — beispielsweise beim Diazobenzol — die isomeren Verbindungen: Phenyläther, $C_6H_5 . O . C_6H_5$, und *p*-Oxydiphenyl, $C_6H_5 . C_6H_4 . OH$; in geringer Menge entsteht auch der Aether des letzteren: $C_6H_5 . C_6H_4 . OC_6H_5$. Dieselben lassen sich durch fractionirte Destillation, besser durch ihr verschiedenes Verhalten gegen Natronlauge von einander trennen. Die Homologen des Anilins verhalten sich durchaus ähnlich. Dargestellt wurden: Phenyläther, Phenyl-*o*- u. *p*-tolyläther, Phenyl-*α*-naphtyläther und die entsprechenden Oxyphenylverbindungen des Phenyls, Tolyls und Naphtyls.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von beizenfärbenden Hydrazinfarbstoffen aus Dioxyweinsäure. (D. P. 58069 vom 17. November 1890, Kl. 22.) Wendet man bei der Darstellung von Hydrazinfarbstoffen nach Art der Tartrazine (Pat. 34294[1]) an Stelle von Hydrazinsulfosäuren die Hydrazincarbonsäuren an, so erhält man echte, beizenfärbende Farbstoffe, welche sich im Gegensatz zum Tartrazin infolge der in ihnen enthaltenen Carboxylgruppe zum Drucken eignen, wenn man sie mit Chromsalzen fixirt.

Zur Verwendung gelangen die Hydrazine der *m*-Amidobenzoësäure, *m*-Amidosalicylsäure und *p*-Amidosalicylsäure; dieselben liefern bei der Condensation mit Dioxyweinsäure gelbe bis braunrothe Farbstoffe.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a/M. Verfahren zur Darstellung von Diphenyldiamidodiphenylmethan. (D. P. 58072 vom 18. März 1890; II. Zusatz zum Patente zu 53937[2]) vom 27. November 1889, Kl. 22.) Wendet man bei der im Hauptpatent beschriebenen Reaction secundäre Basen an Stelle der primären an, so erhält man dementsprechend secundäre Basen der Diphenylmethanreihe. So condensirt sich Diphenylamin mit Formaldehyd zu dem Körper $C_{25}H_{22}N_2$, dem Diphenyldiamidodiphenylmethan. Dasselbe scheidet sich aus dem Reactionsgemisch als feste, krystallinische Masse aus, die sich beim Stehen an der Luft gelbbraun färbt. Fast in allen indifferenten Lösungsmitteln ist es unlöslich, nur in aromatischen Basen löst es sich leicht; in verdünnten Säuren ist es unlöslich, in conc. Schwefelsäure löst es sich beim Erwärmen unter Bräunung.

---

[1]) Diese Berichte XIX, 3, 74 und XX, 1, 840.

[2]) Diese Berichte XXIV, 3, 235 und 503.

H. Koch in Marburg. Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen aus einer neuen Naphtoltrisulfosäure. (D. P. 58076 vom 23. April 1890, Kl. 22.) Aus der in der Patentschrift 38281 [1]) beschriebenen Naphtalintrisulfosäure erhält man durch Nitriren und darauffolgenden Ersatz der Nitro- durch die Hydroxylgruppe eine Naphtoltrisulfosäure. Zum Unterschied von der Naphtoltrisulfosäure des Patentes 22038 [2]) vereinigt sich die neue Naphtoltrisulfosäure mit allen Diazoverbindungen ohne Ausnahme; die so entstehenden Azofarbstoffe sind durch ihre klare und rein blaustichige Nuance sowie durch Lichtechtheit ausgezeichnet. Durch Wasserabspaltung geht die neue Naphtoltrisulfosäure in ein inneres Anhydrid über unter Bildung einer Naphtosultondisulfosäure.

Société anonyme des matières colorantes et produits chimiques de St. Denis in Paris. Verfahren zur Darstellung von Disazofarbstoffen des Azoxyanilins und seiner Homologen. (D. P. 58160 vom 7. Juni 1890. Zusatz zum Patent 56456 [3]) vom 24. December 1889, Kl. 22). Behufs Darstellung gelber Farbstoffe, welche mit Chromoxyd gebeizte Wolle licht- und seifenecht färben, wird die im Patent No. 56456 beschriebene Reductionsmethode mittelst Traubenzucker in alkalischer Lösung auf die Nitroazokörper angewandt, welche durch Paarung der Diazoverbindungen folgender Nitramine mit Salycilsäure oder den Kresotinsäuren entstehen. Von Nitraminen kommen zur Verwendung: *m*-Nitranilin, *m*-Nitro-*o*-toluidin, *m*-Nitro-*p*-toluidin und Gemische dieser Verbindungen. Die auf diese Weise entstehenden Azoxyfarbstoffe zeichnen sich durch ihre Echtheit und grünlichgelbe Nuance aus; sie werden am besten in Form von Paste verbraucht.

E. Täuber in Berlin. Verfahren zur Darstellung von Diamidocarbazol und Diamidodimethylcarbazol. (D.P.58165 vom 2. November 1890, Kl. 22.) Das in diesen Berichten XXIII S. 797 beschriebene Diamidobenzidin geht durch Erhitzen mit Mineralsäuren unter Druck unter Ammioniakabspaltung in ein Diamidocarbazol über. Dasselbe liefert Azofarbstoffe, welche Baumwolle kräftig färben. In analoger Weise erhält man aus Diamido-*o*-Tolidin eine Diamidodimethylcarbazol. Das Diamidocarbazol krystallisirt aus Sprit in silberglänzenden, flachen Nadeln; einen scharfen Schmelzpunkt besitzt die Base nicht, ca. 230°; charakteristisch ist das selbst in siedendem Wasser äusserst schwer lösliche Sulfat. Das Diamidodimethylcarbazol bildet ein in feinen, weissen Nadeln krystallisirendes salzsaures und

---

[1]) Diese Berichte XX, 3, 125.
[2]) Diese Berichte XVI, 1, 981.
[3]) Diese Berichte XXIV, 3, 682.

ein ähnliches schwefelsaures Salz; das letztere ist in Wasser wesentlich leichter löslich als das Diamidocarbazolsulfat. Die Base krystallisirt aus Alkohol; Schmelzpunkt ca. 280°.

Badische Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen a/Rh. Verfahren zur Darstellung von Sulfosäuren eines rothen basischen Naphtalinfarbstoffes. (D. P. 58197 vom 5. October 1890, Kl. 22.) Der in der Patentschrift 56843 [1]) beschriebene gelbrothe Farbstoff liefert beim Verschmelzen mit Anilin und salzsaurem Anilin eine in kaltem wie in heissem Wasser schwer lösliche Sulfosäure A. Aus dieser Sulfosäure A entsteht durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure eine in heissem Wasser leicht lösliche Sulfosäure B; beide gehen beim Erwärmen mit rauchender Schwefelsäure auf dem Wasserbade in eine bereits in kaltem Wasser lösliche Sulfosäure C über. Die letztere stimmt in allen ihren Eigenschaften mit der im Patent-Anspruch 4 des Patentes 45370 [2]) beschriebenen leicht löslichen Sulfosäure überein und scheint mit dieser identisch zu sein. Das als Sulfosäure B bezeichnete Product stellt infolge seines Egalisirungsvermögens einen werthvollen Wollfarbstoff dar; derselbe färbt die animalische Faser in saurem Bade bläulich roth. In concentrirter Schwefelsäure lösen sich diese Sulfosäuren mit grüner Farbe.

Badische Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen a/Rh. Verfahren zur Darstellung von Tetramethyl-Diamidothiobenzhydrol. (D. P. 58198 vom 9. October 1890, Kl. 22.) Das Tetramethyldiamidothiobenzhydrol wird dargestellt durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine mit Essigsäure schwach angesäuerte alkoholische Lösung von Tetramethyldiamidobenzhydrol. Der Thiokörper scheidet sich in Form von öligen, allmählich erstarrenden Tropfen aus. Beim Erwärmen mit verdünnten Säuren spaltet er Schwefelwasserstoff ab und geht wieder in das gewöhnliche Hydrol über. Die Verbindung schmilzt bei 81°. — Das Product dient zur Herstellung von Farbstoffen, wie z. B. Auramin.

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung von Auramin. (D. P. 58277 vom 9. October 1890. Zusatz zum Patente No. 53614 [3]) vom 8. August 1889, Kl. 22.) In der Patentschrift No. 53614 ist ein Verfahren beschrieben, um Farbstoffe der Auramingruppe durch Einwirkung von Schwefel auf Tetramethyldiamidodiphenylmethan bei Gegenwart von Ammoniak oder von primären aromatischen Aminen darzustellen. Die

[1]) Diese Berichte XXIV, 3, 684.
[2]) Diese Berichte XXI, 3, 921.
[3]) Diese Berichte XXIV, 3, 177.

gleichen Farbstoffe entstehen auch, wenn in dem genannten Verfahren an Stelle des Methankörpers das entsprechende Hydrol oder Thiohydrol (Patent 58198, vergl. vorstehend) angewendet werden.

Farbwerk Griesheim a. Main Wm. Noetzel & Co. in Griesheim a. M. Verfahren zur Darstellung von symmetrischem Diamidodiphenylthioharnstoff. (D. P. 58204 vom 27. November 1890, Kl. 22.) Durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf *p*-Phenyldiamin in alkoholischer Lösung in der Wärme entsteht der symmetrische Diamidodiphenylthioharnstoff von der Zusammensetzung: $CS<\begin{matrix}NHC_6H_4NH_2\\NHC_6H_4NH_2\end{matrix}$; daneben bildet sich in geringer Menge Phenylenthioharnstoff: $CS<\begin{matrix}NH\\NH\end{matrix}>C_6H_4$.

Die Reaction kann in jedem indifferenten Lösungsmittel ausgeführt werden und vollzieht sich auch ohne Anwendung von Wärme nach längerem Stehen des Reactionsgemisches bei gewöhnlicher Temperatur.

Der Diamidodiphenylthioharnstoff löst sich nur wenig in Alkohol und ist unlöslich in den übrigen, organischen Lösungsmitteln. Aus viel heissem Wasser krystallisiren farblose Nadeln von Schmp. 195°. In Essigsäure, Salzsäure und Sapetersäure ist die Verbindung leicht löslich; mit Pikrinsäure und mit Schwefelsäure entstehen unlösliche, krystallinische Niederschläge.

Der Diamidodiphenylthioharnstoff dient zur Herstellung von Tetrazofarbstoffen, welche Baumwolle ohne Beize färben.

M. Lange in Amersfoort (Holland). Verfahren zur Darstellung von α-Nitro-α-naphtylamin. (D. P. 58227 vom 6. September 1890, Kl. 22.) Die α-Naphtylaminoxaminsäure (diese Berichte VI, 247) liefert beim Nitriren mit der 6fachen Menge concentrirter Salpetersäure (spec. Gewicht 1.36) oder mit einem Gemisch von Salpeter-Schwefelsäure quantitativ die α-Nitro-α-naphtylaminoxaminsäure; diese Verbindung krystallisirt aus heissem Wasser und Alkohol in hellgelben, feinen Nadeln vom Schmp. 190—195°. Durch Erwärmen mit Alkalien, Alkalicarbonaten oder mit verdünnten Mineralsäuren wird daraus der Oxalsäurerest abgespalten, und man erhält glatt α-Nitro-α-naphtylamin. Dasselbe ist identisch mit dem von Liebermann dargestellten (Ann. Chem. Pharm. 183, 232); es krystallisirt in gelben Nadeln vom Schmp. 190°; in verdünnten Säuren löst es sich in der Wärme; durch anhaltendes Kochen mit Natronlauge geht es in α-Nitro-α-naphtol über; durch Reduction erhält man α-α-Naphtylendiamin (Ann. Chem. Pharm. 183, 238).

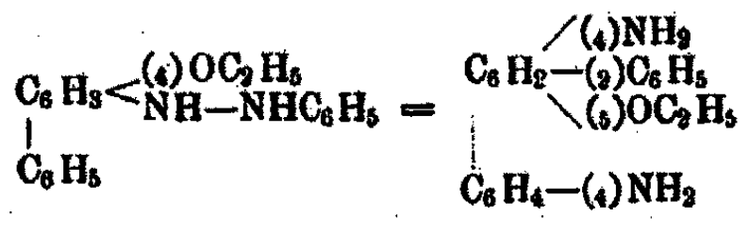
Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung echter Azofarbstoffe für Färberei und Druck aus Amidocarbonsäuren. (D. P. 58271 vom 10. November 1889, Kl. 22.) Die in der Patentschrift 51504 [1]) beschriebenen Azofarbstoffe aus Amidocarbonsäuren vermögen in Folge der Orthostellung der allen diesen Farbstoffen eigenen Hydroxyl- und Carboxylgruppen zu einander mit Chrom einen festen Lack zu bilden, wodurch dieselben zu Färberei- und Druckzwecken gleich gut geeignet sind. Im Patent 55649 [2]) ist dann weiter ausgeführt, dass vor allem die Carboxylgruppe der Träger dieser Eigenschaft zu sein scheint. — Dieselben Vorzüge besitzen auch die Farbstoffe, welche aus *o*-, *m*- und *p* Amidobenzoësäure mit Salicylsäure und den Kresolcarbonsäuren erhalten werden; ferner die Combinationen der Diazoverbindungen von *o*- und *p*-Amidosalicylsäure, *o*-Amido-*m*-kresolcarbonsäure, Amido-*p*-oxybenzoësäure, *m*-Amidobenzoësäure, Amidosulfobenzoësäure, Amidosulfosalicylsäure, Amidosulfokresolcarbonsäure, Amidophtalsäure, mit β-Hydronaphtochinon, (1 : 2-Dioxynaphtalin), (1 : 8)-Dioxynaphtalin, α-Naphtolcarbonsäuren oder β-Naphtolcarbonsäuren; und die Combinationen aus Diazophtalsäure mit *m*-Phenylendiamin, α-Naphtylamin, Phenol, Resorcin, α- und β-Naphtol, Salicylsäure und Kresolcarbonsäuren. — Die Farbstoffe besitzen im Allgemeinen eine gelbe bis röthlichgelbe Nüance.

Badische Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen a/Rh. Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen aus der Indigoreihe. (D. P. 58276 vom 15. August 1890; Zusatz zum Patente 54626 [3]) vom 6. Mai 1890, Kl. 22.) Homologe oder Substitutionsproducte des Indigo entstehen, wenn man die homologen oder substituirten Phenylglycine der in der Patentschrift No. 54626 beschriebenen Umwandlung unterwirft. Dieselben entstehen im allgemeinen durch Erhitzen von 1 Mol. Monochloressigsäure mit 2 Mol. eines aromatischen, primären oder secundären Amins. Als besonders geeignet haben sich die die Glycine des *o*-Toluidins und des Monoäthylanilins erwiesen. Das erstere ist bereits von Staats beschrieben (Ber. XIII S. 137), das letztere stellt ein dickes, gelbliches in Wasser lösliches Oel dar. Die daraus dargestellten Indigofarbstoffe gleichen im Allgemeinen dem gewöhnlichen Indigo; in Alkohol sind dieselben wenig löslich, leicht in heissem Anilin. Beim Behandeln mit rauchender Schwefelsäure (oder den bekannten Ersatzmitteln derselben) entstehen wasserlösliche Producte, welche direct zum Färben verwendet werden können.

---

[1]) Diese Berichte XXIII, 3, 441.
[2]) Diese Berichte XXIV, 3, 491.
[3]) Diese Berichte XXIV, 3, 380.

R. Hirsch in Berlin. Verfahren zur Darstellung von alkylirtem Oxydiamidotriphenyl. (D. P. 58295 vom 29. August 1890, Kl. 22.) Durch Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf *p*-Oxydiphenyl entsteht ein Azokörper von folgender Constitution: $C_6H_3<^{(4)OH}_{(3)N=NC_6H_5}$ (mit C_6H_5); derselbe wird durch Erwärmen mit Bromalkyl in alkoholischer Lösung alkylirt und darauf der Reduction unterworfen; dabei entsteht zunächst eine Hydrazoverbindung, welche sich in der sauren Reductionsflüssigkeit, nach Art des Hydrazobenzols in Benzidin, in ein Derivat des Triphenyls in folgender Weise umlagert:



Man fällt die Verbindung, das Phenyläthoxybenzidin, mit schwefelsaurem Natron als schwerlösliches Sulfat. Auf dieselbe Art und Weise werden auch andere Alkyloxydiamidotriphenyle erhalten. Die Sulfate dieser Basen sind in Krystallform, Löslichkeit und sonstigem Verhalten einander sehr ähnlich. Sie sind in heissem Wasser erheblich leichter löslich als schwefelsaures Benzidin und krystallisiren daraus in glänzenden Nadeln. Die salzsauren Salze sind in Wasser und namentlich in freier Salzsäure sehr schwer löslich. Die freien Basen werden aus den wässerigen Lösungen der Salze durch Ammoniak in weissen, amorphen Flocken gefällt, die in Wasser unlöslich, in Alkohol, Aether, Essigsäure und Benzol leicht löslich sind, aber nicht krystallisirt erhalten wurden. Die aus den Basen durch Diazotiren und Combination mit Naphtylaminsulfosäure erhaltenen Farbstoffe färben ungebeizte Baumwolle gelbstichiger als die entsprechende Combination mit Tetrazodiphenyl.

L. Cassella & Co. in Frankfurt a/M. Verfahren zur Darstellung von secundären Disazo- und Tetrazofarbstoffen. (D. P. 58306 vom 28. März 1889, Kl. 22.) Die Verbindungen, welche durch Einwirkung von Diazosulfosäuren auf *α*-Naphtylamin entstehen, können nach dem im Patent 39029[1]) beschriebenen Verfahren bekanntlich aufs Neue diazotirt und mit Phenolen etc. combinirt werden. Aehnliche Farbstoffe, welche jedoch bedeutend reiner und besonders blauer resp. grüner als die oben erwähnten sind, entstehen, wenn man das Naphtylamin als Zwischenglied durch Amidonaphtoläther und deren Sulfosäuren ersetzt.

[1]) Diese Berichte XX, 3, 273.

Man erhält drei Gruppen von Zwischenproducten, je nachdem man einwirken lässt:

a) Diazosulfosäuren auf Amidonaphtoläther,

b) Diazoverbindungen (nicht sulfurirt) auf Amidosulfonaphtoläther,

c) Diazosulfosäuren auf Amidosulfonaphtoläther,

welche weiter diazotirt und mit Phenolen etc. combinirt werden.

Von den Naphtoläthern haben sich die Methyl- und Aethylverbindung als brauchbar erwiesen; die angewendeten Amidosulfonaphtoläther werden durch Nitriren und Reduciren der Methyl- bezw. Aethyläther der β_1-β_3- und β_1-β_4-Naphtolmonosulfosäure dargestellt.

Zur Anwendung gelangen die Diazoverbindungen von: Anilin, *o*-Toluidin, *m*-Xylidin, Sulfanilsäure, *o*-Toluidin-*p*-sulfosäure, Anilin-*o*-*p*-disulfosäure, α-Naphtylamin, β-Naphtylamin, β-Naphtylamin-α-monosulfosäure (2 : 8), β-Naphtylamin-γ-disulfosäure, α-Naphtylamin-β-disulfosäure (Patent 27346[1])), β-Naphtylamintrisulfosäure (aus der Säure Patent 22038[2])), Benzidin, *o*-Tolidin und Benzidin-*o*-disulfosäure; dieselben werden mit α-Amido-β-naphtoläther (1 : 2) bezw. mit α-Amido-β-sulfo-β-naphtoläther verbunden, aufs Neue diazotirt und mit folgenden Körpern combinirt: β-Naphtol, β_1-β_4-Dioxynaphtalin, β-Naphtol-β-monosulfosäure, α-Naphtol-α-monosulfosäure (1 : 4), β-Naphtoldisulfosäure (R) und *m*-Oxydiphenylamin.

---

[1]) Diese Berichte XVII, 3, 267.

[2]) Diese Berichte XVI, 1, 981.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin S, Stallschreiberstr. 45/46.

Referate

(zu No. 17; ausgegeben am 23. November 1891).

Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

Ueber die Zersetzung des Chlorsilbers durch Licht, von A. Richardson (*Chem. Soc.* 1891, I, 536—544). Wenn Chlorsilber in Gegenwart von Wasser dem Sonnenlicht ausgesetzt wird, so entwickelt sich Sauerstoff und das Wasser enthält Salzsäure neben geringen Mengen von freiem Chlor, und zwar um so weniger von letzterem, je grösser die Menge des vorhandenen Wassers ist. Das unter dem Einfluss des Lichtes geschwärzte Chlorsilber ist kein Oxychlorid, sondern ein Subchlorid; denn Sauerstoff ist in demselben nicht nachweisbar, weder durch Schmelzen desselben für sich, noch durch Schmelzen desselben in Wasserstoffgas. Im letzteren Fall konnte Wasser in irgend erheblicher Menge durch Phosphorsäureanhydrid nicht nachgewiesen werden. Dass das durch Licht geschwärzte Chlorsilber kein Oxychlorid ist, geht übrigens auch daraus hervor, dass weisses Chlorsilber sich auch dann schwärzt, wenn es vollkommen trocken mit reinem und durch Aufkochen von Luft befreitem Tetrachlorkohlenstoff übergossen dem Licht ausgesetzt wird. Schotten.

Ueber flüchtige Platinverbindungen, von W. Pullinger (*Chem. Soc.* 1891, I, 598—604). Beim abwechselnden Ueberleiten von Chlor und Kohlenoxyd über auf 250° erhitzten Platinschwamm erhielt Verfasser nicht die von Schützenberger (vergl. Mylius und Förster *diese Berichte* XXIV, 2424) beschriebenen Verbindungen, sondern Phosgenplatindichlorid, $PtCl_2 . 2COCl_2$, als gelben, krystallinischen, luftbeständigen und nur wenig zerfliesslichen Körper. Er löst sich leicht in Wasser und krystallisirt beim Verdunsten der Lösung scheinbar unverändert wieder aus. In Alkohol ist er wenig, in Chlorkohlenstoff kaum löslich. Stark erhitzt zersetzt er sich unter Entwicklung von Chlor und Phosgen. Wird Kohlenoxyd über erhitztes

Platindibromid geleitet, so bildet sich ein aus gelben und weissen Krystallen und einem rothen Pulver bestehendes Sublimat und es bleibt eine nur äusserst schwierig flüchtige Flüssigkeit zurück, die beim Erkalten zu glänzenden rothen Nadeln erstarrt, von der Zusammensetzung $PtBr_2 . 2CO$. Das Carbonylbromoplatinit schmilzt bei 177—178°; es ist luftbeständig. In Wasser löst es sich zunächst mit rother Farbe, wird aber dann unter Dunkelfärbung der Lösung zersetzt. Versuche zur Bestimmung der Dampfdichte dieses Bromides wie des analog zusammengesetzten Carbonylchloroplatinits haben nicht zum Ziel geführt. Schotten.

Einwirkung des Fluors auf Phosphortrifluorid, von Henri Moissan (*Bull. soc. chim.* [3] 5, 880). Eine an beiden Enden mit durchsichtigen Flussspathscheiben verschlossene Platinröhre wurde mit Phosphortrifluorid gefüllt und Fluor dazu geleitet. Es trat augenblicklich Vereinigung ein, begleitet vom Auftreten einer gelben Flamme von anscheinend nicht sehr hoher Temperatur. In dem neu gebildeten Gasgemenge fand sich Phosphorpentafluorid (*diese Berichte* XIX, Ref. 51; XX, Ref. 41) neben noch unverändertem Trifluorid. Schertel.

Ueber die Stellung des Fluors in der Reihe der einfachen Körper, von H. Moissan (*Bull. soc. chim.* [3] 5, 880—885). Dem Fluor gebührt die Stelle an der Spitze der Halogene, denn es ist gefärbt wie alle Glieder dieser Gruppe, es bildet mit Wasserstoff und vielen Metalloïden Verbindungen, welche denjenigen des Chlors völlig entsprechen, und viele seiner Salze sind isomorph mit den entsprechenden Chloriden. Die Verbindungen des Fluors mit den Metalloïden sind flüchtiger, diejenigen mit den Metallen, einschliesslich Wasserstoff, sind weniger flüchtig und schmelzbar als die entsprechenden Verbindungen der übrigen Halogene. Manche Verbindungen des Fluors nähern sich dagegen in ihren Eigenschaften mehr den entsprechenden Verbindungen des Sauerstoffes als des Chlors (unlösliches Fluorcalcium, lösliches Fluorsilber, gasförmiges Fluorid des Kohlenstoffes). Schertel.

Ueber die Einwirkung von Eisenchlorid auf Schwefelmetalle, von Cammerer (*Berg- und hüttenmänn. Ztg.* 1891, 203, 261 ff.). Die Versuche wurden mit einer Lösung angestellt, welche 0.0151 g Fe_2Cl_6 im Kubikcentimeter enthielt. Aus der Analyse der Lösungen und des Rückstandes folgert der Verfasser folgende Zersetzungsvorgänge:

1. $CuS + Fe_2Cl_6 = CuCl_2 + 2FeCl_2 + S$.
2. $Cu_2S + Fe_2Cl_6 = CuCl_2 + 2FeCl_2 + CuS$; $CuS + Fe_2Cl_6 = CuCl_2 + 2FeCl_2 + S$.
3. $FeS + Fe_2Cl_6 = 3FeCl_2 + S$.
4. $FeS_2 + Fe_2Cl_6 = 3FeCl_2 + 2S$.

5. $CuFeS_2 + 2 Fe_2Cl_6 = CuCl_2 + 5 FeCl_2 + S_2$.

6. $As_2S_3 + 5 H_2O + 5 Fe_2Cl_6 = As_2O_5 + 10 FeCl_2 + 10 HCl + 3 S$.

7. $Sb_2S_3 + 3 Fe_2Cl_6 = 2 SbCl_3 + 6 FeCl_2 + 3 S$.

8. $SnS + 2 Fe_2Cl_6 = SnCl_4 + S + 4 FeCl_2$.

9. $SnS_2 + 2 Fe_2Cl_6 = SnCl_4 + 2 S + 4 FeCl_2$.

10. $HgS + Fe_2Cl_6 = HgCl_2 + S + FeCl_2$; $2 HgS + HgCl_2 = (HgS)_2 HgCl_2$.

Ebenso werden Ag_2S, PbS, Bi_2S_3, CoS und MnS unter Abscheidung von Schwefel in die entsprechenden Chloride verwandelt.

Schertel.

Organische Chemie.

Ueber die Verbindungen der Ester ungesättigter Säuren mit den Elementen eines Alkohols, von T. Purdie und W. Marshall (*Chem. Soc.* 1891, I, 468—483). Säureester nehmen, in alkoholischer Lösung mit einer geringen Menge Natriumalkoholat versetzt, die Elemente des Alkohols auf und bilden Alkyloxyester. Die bei einer früheren Untersuchung (*diese Berichte* XVIII, Ref. 536) offen gebliebene Frage nach der Identität der entsprechenden Verbindungen der Maleïn- und Fumarsäure wird jetzt im bejahenden Sinne entschieden. Ueber die Structur einer der bei der in Rede stehenden Reaction auftretenden Natriumverbindungen können Verfasser auch jetzt einen Aufschluss nicht geben. — Acrylsäureester verbinden sich mit Alkoholen in Gegenwart von Natriumalkoholat zu Alkyloxypropionsäureestern. Nur aus der Analogie der Bildung der Hydracrylsäure schliessen die Verfasser, dass hier Ester der β-Alkyloxypropionsäure vorliegen. Der Methylester der Crotonsäure verbindet sich mit Methylalkohol zu (α-?) Methoxybuttersäureester; der Aethylester mit Aethylalkohol zu (β-?) Aethoxybuttersäureester. Mit Alkoholen vereinigen sich ferner die Ester der Methacrylsäure und der Phenylpropiolsäure, nicht aber die Ester der Angelicasäure, Allylessigsäure, Zimmtsäure und Aethylcumarsäure. Dieses verschiedene Verhalten der ungesättigten Säuren scheint von der Stellung der doppelt gebundenen Kohlenstoffatome und der Natur der mit ihnen verbundenen Radicale abhängig zu sein.

Schotten.

Ueber die Einwirkung von Essigsäure und von Propionsäure auf Phenylthiocarbimid, von E. Werner (*Chem. Soc.* 1891,

I, 544—551). Beim Erhitzen von Phenylsenföl mit der mono- oder bimolecularen Menge wasserfreier Essigsäure auf Temperaturen von 135—170° im Rohr entsteht nur Acetanilid und Kohlenoxysulfid. Erhitzt man aber das Senföl mit der molecularen Menge einer Essigsäure, welche 10 pCt. Wasser enthält, auf 135—140°, so bildet sich die der vorhandenen Menge Wasser entsprechende Menge Diphenylharnstoff neben Schwefelwasserstoff und Kohlensäure. Erhöht man endlich bei Anwendung von wässeriger Essigsäure die Temperatur auf 160—170°, so setzt sich der zunächst entstandene Diphenylharnstoff mit Essigsäure um in Acetanilid, Kohlensäure und Wasser. Propionsäure wirkt in derselben Weise wie Essigsäure. Bei der Einwirkung von 99procentiger Ameisensäure auf Phenylsenföl entsteht neben Formanilid und Diphenylharnstoff eine geringe Menge Sulfocarbanilid. (Vergl. auch die Mittheilungen des Verf., *diese Berichte* XXIV, Ref. 766, und Cain und Cohen, *diese Berichte* XXIV, Ref. 764.)

Schotten.

Ueber neue Benzylderivate des Thiocarbamids von A. Dixon (*Chem. Soc.* 1891, 551—569). Der bei der Einwirkung von Rhodankalium auf salzsaures Benzylamin entstehende, bei 101° schmelzende und von Paternò und Spica (*diese Berichte* IX, 81) als Benzylthiocarbamid beschriebene Körper ist nach den Versuchen des Verfassers rhodanwasserstoffsaures Benzylamin. Beim Erhitzen auf 150—160° geht dasselbe in Monobenzylthiocarbamid, Schmp. 162°, über, welches letztere auch aus Benzylsenföl und Ammoniak dargestellt wurde. Verfasser beschreibt ferner: Benzyl-*o*-tolylthiocarbamid, Schmp. 139°, Benzyl-*m*-tolylthiocarbamid, Schmp. 114°, Benzyl-*p*-tolylthiocarbamid, Schmp. 121°, Benzyl-*m*-xylylthiocarbamid, Schmp. 85°; Benzyl-α- und β-naphtylthiocarbamid, Schmp. 173 bezw. 166°; Allylbenzylthiocarbamid, Schmp. 94°. Letzteres geht beim Erhitzen mit Salzsäure im Rohr, analog dem Allylthiocarbamid und anderen Alkylderivaten desselben (vergl. Gabriel, *diese Berichte* XXII, 2984 und 2991; XXIV, 260) in Benzylpropylen-ψ-thiocarbamid, Schmp. 66°, über. Das aus Acetylcarbimid und Benzylamin dargestellte Acetylbenzylthiocarbamid schmilzt bei 129°. Aus Benzylsenföl und Methylanilin wurde Benzylmethylphenylthiocarbamid, Schmp. 85°, und aus Methylsenföl und Benzylanilin Methylphenylbenzylthiocarbamid, Schmp. 121°, dargestellt. Die homologen Aethylkörper scheinen sowohl nach dem Schmelzpunkt, 91°, als nach den übrigen Eigenschaften nicht isomer, sondern identisch zu sein. Aus Benzylsenföl und Benzylanilin, bezw. Piperidin wurden Benzylphenylbenzylthiocarbamid, Schmp. 103°, und Benzylpiperidylthiocarbamid, Schmp. 88°, dargestellt.

Schotten.

Ueber $\alpha\alpha'$-Dimethyl-$\alpha\alpha'$-Diacetylpimelinsäureester und seine Spaltungsproducte, von St. Kipping und J. E. Mackenzie (*Chem. Soc.* 1891, I, 569—589) ist in der Hauptsache bereits (*diese Berichte* XXIV, Ref. 729) mitgetheilt. Als Schmelzpunkt der $\alpha\alpha'$-Dimethylpimelinsäure, $CO_2H.CHCH_3(CH_2)_3CH.CH_3.CO_2H$, wird jetzt 80—81° angegeben. Die Säure siedet unter 53 mm Druck bei 250°, der Diäthylester unter 80 mm Druck bei 190—191°.

Schotten.

Ueber das Lacton der Triacetsäure, von J. N. Collie (*Chem. Soc.* 1891, I, 607—617). Wenn man Dehydracetsäure (vergl. *diese Berichte* XXIV, Ref. 633) mit concentrirter Schwefelsäure, die 8 bis 10 pCt. Wasser enthält, einige Minuten auf 130—135° erhitzt und nach dem Erkalten in Wasser giesst, so scheidet sich das Lacton der Triacetsäure, $C_6H_6O_3$, in Krystallen ab. Es löst sich in Wasser leichter, als die Dehydracetsäure, leicht auch in Alkohol und heissem Aceton, nur wenig in Aether, Benzol und Chloroform. Bei 189° schmilzt es und zersetzt sich wenige Grade über 200° unter Bildung von Kohlensäure und Acetylaceton. Aus der Dehydracetsäure entsteht es wahrscheinlich nach der Gleichung:

$$C_8H_8O_4 + H_2O = C_6H_6O_3 + C_2H_4O_2.$$

Mit Basen bildet es Salze der Formeln $C_6H_5O_3Me$ und $C_6H_7O_4.Me$. Beim Erwärmen mit Alkalien zerfällt es unter Bildung von Essigsäure, Kohlensäure und Aceton, beim Kochen mit Wasser oder mit Säuren unter Bildung von Kohlensäure und Acetylaceton. In kalter Eisessiglösung mit Brom behandelt, geht es in das in Nadeln krystallisirende Bromid $C_6H_5BrO_3$ über, welches, wie das Lacton, zwei Arten von Salzen bildet. Beim Eindampfen mit Ammoniak geht das Lacton mit diesem eine aus Alkohol umkrystallisirbare Verbindung $C_6H_7NO_2$ ein, aus welcher durch heisse Alkalien Ammoniak nicht ausgetrieben werden kann.

Schotten.

Ueber einige Reactionen der Dehydracetsäure, von J. N. Collie (*Chem. Soc.* 1891, I, 617—621). Beim Durchleiten des Acetessigesters durch ein rothglühendes Rohr entsteht neben der Dehydracetsäure (*diese Berichte* IX, 324) Aceton, Alkohol, Wasser, Kohlensäure und Aethylen. Die Dehydracetsäure ist mit Wasserdämpfen erheblich flüchtig; sie wird auch von heissem Wasser zum Theil unter Bildung von Kohlensäure und Dimethylpyron zersetzt. Beim Kochen mit starker Salzsäure liefert sie Kohlensäure und einen krystallisirten, bei 83—85° schmelzenden Körper $C_7H_{11}O_3Cl$. Mit Baryt scheint die Dehydracetsäure ein wahres Salz der Tetracetsäure $(C_9H_9O_5)_2Ba$ zu bilden, mit ammoniakalischer Kupferlösung ein blassrothes, gut krystallisirtes Salz von der Zusammensetzung $C_{24}H_{25}O_9N_3Cu$.

Schotten.

Eine directe Synthese primärer Alkohole, von Paul Henry (*Compt. rend.* 112, 368—370), besteht darin, dass man chlorirte Aether, wie $ClCH_2OCH_3$ oder $ClCH_2OC_2H_5$ mit Zinkalkyl zusammenbringt:

$$2\,ClCH_2.O.CH_3 + Zn(C_2H_5)_2 = ZnCl_2 + 2\,C_2H_5.CH_2.O.CH_3.$$

Um diese Reaction auszuführen, lässt man in die Chlorverbindung, welche sich in einem Kohlensäure-gefüllten, stark gekühlten Kolben befindet, das Zinkalkyl eintropfen, versetzt die dicke Masse mit Wasser und destillirt mit Dampf. Die Ausbeute beträgt mindestens 90 pCt. der Theorie. Auf diesem Wege sind dargestellt a) aus Chlormethyläther: $CH_3.O.CH_2CH_2CH_3$, vom Siedepunkt 41° bei 761 mm (nicht 49—52°, Chancel), $d_{20} = 0.7381$; $CH_3.O.CH_2.CH_2.CH_2CH_3$, vom Sdp. 71° bei 759 mm, $d_{20} = 0.7593$; b) aus Chlormethyläther: $C_2H_5.O.CH_2.CH_2.CH_3$, Sdp. 63—64°, $d_{20} = 0.7474$; $C_2H_5.O.(CH_2)_3CH_3$, Sdp. 92° bei 753 mm. — Die beiden Chlorverbindungen werden nach Louis Henry sehr leicht dadurch gewonnen, dass man auf ein Gemisch von 40procentigem wässerigem Methylaldehyd und dem betreffenden Alkohol Salzsäuregas einwirken lässt: $CH_2O + CH_3.OH + HCl = H_2O + ClCH_2.O.CH_3$. — Zinkpropyl kann mittelst des Zinkkupferpaares (Gladstone und Tribe) in einer Ausbeute von 70—75 pCt. erhalten werden, wobei nebenher Propylen und Propan auftreten. Gabriel.

Ueber den Pentaerythrit, einen aus Formaldehyd und Acetaldehyd synthetisch hergestellten vierwerthigen Alkohol, von B. Tollens und P. Wigand (*Lieb. Ann.* 265, 316—340). Wenn man ein Gemisch von Formaldehyd, Acetaldehyd, Wasser und Kalk stehen lässt, so erlangt die Flüssigkeit vorübergehend Reductionskraft gegen Fehling'sche Lösung; die Reaction ist meist nach 2—3 Wochen vollendet, doch liess man die Flüssigkeit meist 2—3 Monate stehen. Alsdann wird sie vom Kalk abgegossen, heiss durch Zusatz der grade nöthigen Menge Oxalsäure von Kalk befreit filtrirt und eingedampft. Der dabei erhaltene Syrup scheidet bald gelbliche Krystalle ab, welche aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt farblos werden und zwischen 250—255° schmelzen. Die neue Verbindung, Pentaerythrit, krystallisirt tetragonal, hat die Formel $C_5H_{12}O_4$, wie Analysen und eine Moleculargewichtsbestimmung nach Raoult lehrte, löst sich in ca. 18 Th. Wasser von 15°, ist in wässriger Lösung mit sowie ohne Zusatz von Borax optisch inactiv (im Gegensatz zum Mannit), wohl aber nimmt die neutrale Pentaerythritlösung — ähnlich den Lösungen von Mannit und anderen mehrwerthigen Alkoholen — auf Zusatz der alkalischen Boraxlösung saure Reaction an. Pentaerythrit ist in kleinen Mengen sublimirbar, giebt mit Jodjodkalium und Natron kein Jodoform, liefert ein Tetracetat, $C_5H_8(C_2H_3O_2)_4$

(aus warmem Wasser in Nadeln vom Schmp. 84°), und giebt mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor, je nachdem man es im offenen Gefässe kocht oder im Rohre auf 150° erhitzt, ein Dijodhydrin, $C_5H_8(OH)_2J_2$, vom Schmp. 130° (schwer in Wasser, leicht in Alkohol löslich) oder ein Trijodhydrin, $C_5H_8(OH)J_3$ (aus Alkohol in Rhombentafeln vom Schmp. 70° resp. in Nadeln vom Schmp. 62°) neben einem Tetrajodhydrin, welches in Blättchen vom Schmp. 225° anschiefst und sich sehr schwer in Alkohol löst. — Chlorhydrine liessen sich nicht bereiten. — Die Oxydation des Pentaerythrits mit Salpetersäure ergab neben einem amorphen Product ($C_5H_8O_4$?, $C_{10}H_{14}O_8$?) Oxalsäure, und die Oxydation mit Chromsäure lieferte Ameisensäure und Kohlensäure; in beiden Fällen war keine Essigsäure entstanden: der Körper enthält also keine Methylgruppe. Dem Pentaerythrit wird die Constitution $C(CH_2OH)_4$ zugeschrieben und seine Entstehung durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$4\,CH_2O + CH_3COH + H_2O = C_5H_{12}O_4 + HCOOH.$$

Gabriel.

4. Nitrirung der *o*-Chlor-*p*-toluylsäure, von Ad. Claus und Nils Davidsen (*Lieb. Ann.* 265, 341—350). [Fortsetzung; vergl. *diese Berichte* XXIV, Ref. 755). Bei dieser Reaction entstehen 2 Mononitroproducte und zwar vorwiegend 5-Nitro-2-*p*-toluylsäure [1]) vom Schmp. 181° (*diese Berichte* XXII, Ref. 488), deren Magnesiumsalz mit 8 H_2O (auf 1 Mg) in unsymmetrischen Tafeln anschiesst und deren Aethylester bei 60° schmilzt. Der Nachweis dieser Structur wurde zweifach geführt: erstens wurde 5-Nitro-2-chlor-*p*-toluidin [2]) (Schmp. 129.5°) nach Sandmeyer in das Nitril (Schmp. 93°) verwandelt und daraus eine mit der obigen identische Säure erhalten, zweitens wurde in der Nitrochlorsäure NO_2 durch Cl ersetzt, wobei die bei 187° schmelzende 5,2-Dichlor-*p*-toluylsäure entstand. — Zur Darstellung des genannten 5-Nitro-2-chlor-*p*-toluidins wird *o*-Chlor-*p*-toluidinnitrat in reines Schwefelsäurehydrat bei —12 bis —15° eingetragen. (Wendet man dagegen ein Gemisch des Hydrates mit 20 pCt. Wasser bei 0° an, so entsteht nur 6-Nitro-2-chlor-*p*-toluidin [2]) (Schmp. 70.5°). — Die aus der oben genannten entsprechenden Nitrosäure bereitete 5-Amido-2-chlor-*p*-toluylsäure schmilzt bei 220°, die aus letzterer dargestellte 5,2-Dichlor-*p*-toluylsäure bei 187° (Ba-Salz mit 4 H_2O) und die 5-Brom-2-chlor-*p*-toluylsäure [1]) bei 192—193° (Ba-Salz mit $1^1/_2$ H_2O). — 3-Nitro-2-chlor-*p*-toluylsäure [1]) wird durch ihr leichter lösliches Magnesiumsalz (+ $3^1/_2$ H_2O) von der eingangs erwähnten Isomeren geschieden, bildet Nadeln vom Schmp. 192°. Beide Nitrosäuren geben

[1]) CO_2H bei 1.
[2]) NH_2 bei 1.

bei weiterer Nitrirung 5, 3-Dinitro-2-chlor-*p*-toluylsäure [1]) in Nadeln vom Schmp. 233°, deren Barytsalz mit $1 H_2O$ (auf 1 Ba) krystallisirt, und welche einen Aethylester vom Schmp. 71° liefert.

Gabriel.

5. **Nitrirung der *m*-Chlor-*p*-toluylsäure**[1]), von Ad. Claus und Ph. Böcher (*Lieb. Ann.* 265, 351—363). Bei dieser Reaction entstehen immer die drei möglichen Mononitroderivate nebeneinander und zwar I) hauptsächlich 6-Nitro-3-chlor-*p*-toluylsäure [1]) (60 bis 70 pCt.); II) 5-Nitro-3-chlor-*p*-toluylsäure [1]) (20—30 pCt.) und III) 2-Nitro-3-chlor-*p*-toluylsäure[1]) (5—10 pCt.).

Die Säure I, welche auch aus dem 6-Nitro-3-chlor-*p*-toluidin [2]) vom Schmp. 165° [hergestellt aus *m*-Chlor-*p*-acettoluid] durch Ueberführung in das 6-Nitro-3-chlor-*p*-tolunitril (Schmp. 157°) und darauf folgende Verseifung sich bereiten liess, schmilzt bei 184—185°, liefert die Salze $\bar{A}_2Ba + 1\frac{1}{2}H_2O$, $\bar{A}_2Ca$, $\bar{A}K + 1\frac{1}{2}H_2O$, $\bar{A}_2Cu$ und wird zur 6-Amido-3-chlor-*p*-toluylsäure (Schmp. gegen 220°) reducirt.

Die Säure II schmilzt bei 159°, ist identisch mit einer aus Di-*m*-dinitro-*p*-toluylsäure (durch Austausch eines NO_2 gegen Cl) erhältlichen Säure, wird durch Einführung von Cl für NO_2 in 5,3-Dichlor-*p*-toluylsäure (Schmp. 188°) verwandelt und liefert die Salze $\bar{A}_2Ba + 1\frac{1}{2}H_2O$ und $\bar{A}_2Ca$.

Die Säure III schmilzt bei 211° und liefert die Salze $\bar{A}Ba + 1\frac{1}{2}H_2O$ und $\bar{A}Ca$.

Gabriel.

C. **Nitrirung und Bromirung der *o*-Brom-*p*-toluylsäure** [1]), von Ad. Claus und Jul. Herbabny (*Lieb. Ann.* 265, 364—378). Durch die vorliegende Untersuchung werden die in der Abhandlung No. 4 (s. oben) bezüglich der Nitrirung der *o*-Chlor-*p*-toluylsäure gemachten Beobachtungen für die Bromverbindung bestätigt: die beiden entstehenden Nitroproducte werden ebenfalls durch ihre Magnesiumsalze getrennt. — Es folgt die Beschreibung der Körper.

I. 5-Nitro-2-brom-*p*-toluylsäure vom Schmp. 203° giebt die Salze $\bar{A}Na + 4\frac{1}{2}H_2O$, $\bar{A}K + H_2O$, $\bar{A}_2Ba + 5H_2O$, $\bar{A}_2Ca + 5H_2O$, $\bar{A}_2Mg + 7\frac{1}{2}H_2O$, das Chlorid $\bar{A}Cl$ vom Schmp. 60°, das Amid vom Schmp. 191° und den Aethylester vom Schmp. 61°. Die nämliche Säure wird gewonnen, wenn man in 5-Nitro-2-brom-*p*-toluidin vom Schmp. 121° (aus *o*-Brom-*p*-toluidinnitrat + Schwefel-

---

[1]) CO_2H bei 1.
[2]) NH_2 bei 1.

säurehydrat) in 5-Nitro-2-brom-*p*-tolunitril (Schmp. 132°) verwandelt und dies verseift.

II. 3-Nitro-2-brom-*p*-toluylsäure vom Schmp. 214° giebt die Salze $\bar{A}_2Mg + 3^1/_2H_2O$ und $\bar{A}_2Ba + 4H_2O$; die angegebene Constitution folgt daraus, dass die Verfasser das dritte mögliche Nitroderivat der *o*-Brom-*p*-toluylsäure, nämlich

III. 6-Nitro-2-brom-*p*-toluylsäure (Schmp. 206°) aus dem 6-Nitro-2-brom-*p*-toluidin (Schmp. 64°) durch Austausch von NH_2 gegen CO_2H bereitet und von vorstehender Säure verschieden befunden haben. Das hierbei als Zwischenproduct erhältliche 6-Nitro-2-brom-*p*-tolunitril (Schmp. 130°) wird durch Kochen mit Schwefelsäure und Wasser (1 : 1) in das Amid (Schmp. 171°) und dies durch Salzsäure bei 220—230° in die gewünschte Säure verwandelt. — Die Bromirung der *o*-Brom-*p*-toluylsäure mit Brom und Wasser bei 90—95° liefert ausschliesslich 2,6-Dibrom-*p*-toluylsäure (Schmp. 199°), welche das Salz $\bar{A}Na + 7H_2O$ und ein Chlorid vom Schmp. 60° liefert. — 2,3-Dibrom-*p*-toluylsäure (Schmp. 194°?) wurde aus der entsprechenden 3-Nitro-2-brom-*p*-toluylsäure bereitet. — 2,6-Dibrom-*p*-toluylsäure (Schmp. 182°) wurde aus dem 2.6-Dibrom-*p*-toluidin (Schmp. 73°) nach Ueberführung in das 2,6-Dibrom-*p*-tolunitril (Schmp. 150°) gewonnen, indem man letzteres durch 50procentige Schwefelsäure zunächst in das Amid (Schmp. 148°) und dann dieses durch Salzsäure bei 240° in die gewünschte Säure (Schmp. 182°) verwandelte. Gabriel.

7. **Di-*m*-Dibrom-*p*-toluylsäure**[1]), nach Untersuchungen von R. Seibert (*Lieb. Ann.* 265, 378—380). 3,5-Dibrom-*p*-tolunitril[2]), aus dem entsprechenden Dibromtoluidin bereitet, schmilzt bei 49° und wird verseift zur 3,5-Dibrom-*p*-toluylsäure[1]) (Schmp. 235—236°), welche die Salze $\bar{A}Na + H_2O$, $\bar{A}K + 1^1/_2H_2O$ und $\bar{A}_2Ba + 4H_2O$, ein Chlorid vom Schmp. 80°, ein Amid vom Schmp. 117° und einen Aethylester (Schmp. 79—80°) liefert.

Gabriel.

Ueber die Constitution der Lignocellulosen, von C. F. Cross und E. I. Bevan (*Chem. News* 64, 63). Schertel.

---

[1]) CO_2H bei 1.

[2]) CN bei 1.

Physiologische Chemie.

Ueber Salpeterbildung, 4. Mitth. von R. Warington (*Chem. Soc.* 1891, I, 484—529). Aus der inhaltreichen Abhandlung sei nur als Hauptresultat hervorgehoben, dass die Nitrification im Boden durch zwei ganz verschiedene, gleichzeitig vorhandene und unter gewissen Bedingungen gleich thätige Mikroorganismen zu Stande kommt, von welchen der eine Ammoniak in Nitrit, der andere Nitrit in Nitrat umwandelt. Die Angaben über die Herstellung der Reinculturen dieser Organismen und über die Eigenschaften und Lebensbedingungen derselben mögen im Original eingesehen werden. Vergl. auch die von der hier gegebenen abweichende Auffassung von Müntz (*diese Berichte* XXIV, Ref. 576), welcher die Umwandlung von Nitrit in Nitrat nicht von der Thätigkeit eines Mikroorganismus abhängig macht, sondern durch die gleichzeitige Einwirkung von Kohlensäure und Sauerstoff zu Stande kommen lässt, und die mit derjenigen des Verfassers übereinstimmende Auffassung von Winogradsky (*diese Berichte* XXIV, Ref. 787). Schotten.

Untersuchungen über den Einfluss der Weine auf die Pepsinverdauung von L. Hugounenq (*Bull. soc. chim.* [3] 5, 849—853). Aus den Versuchen geht hervor: 1. Der natürliche Farbstoff des Weines wirkt, wie Alkohol und Weinstein, verzögernd auf die Pepsinverdauung. 2. Der Säuregehalt normaler Weine vermag die Wirkung des Pepsins nicht zu verstärken. 3. Unter den Farbstoffen, welche bei der Weinfälschung Verwendung finden, verzögern Methylenblau, Azoflavin, Bleu solide und besonders Fuchsin die Verdauung durch Pepsin; ebenso wirken Pflanzenfarbstoffe, wie Maki, der Farbstoff der Malven und des Hollunders. 4. In Gegenwart von gegipstem Weine verläuft die Verdauung rascher, weil durch den Gips ein Theil der Weinsäure, welche die Wirkung des Pepsins bei der künstlichen Verdauung ausserhalb des Magens verlangsamt, niedergeschlagen wird. Schertel.

Ueber die gleichzeitige Anwesenheit eines immunisirenden, durch Alkohol fällbaren und eines prädisponirenden alkohollöslichen Stoffes in den Culturen von Staphylococcus pyogenes, von A. Rodet und J. Courmont (*Compt. rend.* 112, 432—435). In den filtrirten Culturen ist die Wirkung des erstgenannten Stoffes durch die Wirkung des zweiten verdeckt, tritt aber durch 24stündiges Erwärmen auf 55° hervor. Gabriel.

Analytische Chemie.

Ueber die Beurtheilung der Glasgefässe zu chemischem Gebrauche. Das Verhalten von Glasoberflächen zu Wasser, von F. Mylius und F. Foerster (*Zeitschr. f. Instrumentenk.* 1891, 311—330). Glasgefässe sollen sich bei chemischen Operationen widerstandsfähig erweisen gegen Wasser, gegen Alkalien und gegen Säuren. Die vorliegende Abhandlung beschäftigt sich ausschliesslich mit der Angreifbarkeit von Glasgefässen durch Wasser. Bisher vermochte man nicht, dieselbe nachzuweisen oder zu messen (ausser durch Bestimmung des elektrischen Leitungsvermögens), wenn die Einwirkung des Wassers bei gewöhnlicher Temperatur geschah; den Verfassern gelang dies mit Hülfe der in *diesen Berichten* XXIV, 1482 beschriebenen Methode, bei welcher das in Lösung gegangene Alkali durch Schütteln mit ätherischer Eosinlösung an Jod-Eosin gebunden und seiner Menge nach an der entstandenen Farbenintensität erkannt wird. Unter der Bezeichnung »Alkali« sind hier auch die kleinen in Lösung gehenden Mengen Kalk (Magnesia-Bleioxyd-Zinkoxyd) mit inbegriffen. Es wird die Voraussetzung gemacht, dass die »Brauchbarkeit« der Glasgefässe sich umgekehrt verhält wie die Mengen der in Lösung gehenden Alkalien; diese Voraussetzung ist jedoch insofern einseitig, als dabei die gelöste Kieselsäure ausser Acht gelassen ist.

Die Versuche wurden mit verschiedenen Sorten Kolben und Flaschen angestellt, welche als besonders gut aus dem Handel bezogen waren. In der ersten Versuchsreihe wurden die Mengen Alkali festgestellt, welche bei 24stündiger Behandlung der Glasgefässe mit neutralem Wasser von 20° in Lösung gingen. Während die einzelnen Exemplare derselben Lieferung sich gleich verhielten, zeigten sich bei den verschiedenen Lieferungen sehr beträchtliche Unterschiede; die folgenden Zahlen bedeuten die von 100 qcm Oberfläche abgegebenen Mengen Alkali, ausgedrückt in tausendstel Milligramm Natron.

A) Kolben.		B) Flaschen.	
No. 1	= 5	No. I	= 23
» 2	= 10	» II	= 30
» 3	= 12	» III	= 31
» 4	= 14	» IV	= 42
» 5	= 25	» V	= 76
» 6	= 53	» VI	= 189
» 7	= 66	» VII	= 201
» 8	= 66	» VIII	= 339
» 9	= 83	» IX	= 498
» 10	= 309		
» 11	= 435		

Versuchsreihe II. Durch successive Behandlung der Gefässe mit neutralem Wasser an vielen hintereinander folgenden Tagen, und jedesmalige Prüfung, wird festgestellt, dass die in gleichen Zeiten in Lösung gehenden Mengen Alkali zunächst sehr schnell abnehmen, um sich bei längerer Dauer der Digestion einem constanten Werthe zu nähern; so ergiebt z. B. die Flasche No. VII die auf 24stündige Einwirkung berechneten Zahlen:

Digestionsdauer	1 Tag	2 Tage	4 Tage	11 Tage	18 Tage	25 Tage
	202	65	20	11	8.8	4.5

Die Unterschiede der verschiedenen Glassorten sind auch nach langer Digestionsdauer noch sehr deutlich ausgeprägt. Zur Erklärung dieses Verhaltens genügt es anzunehmen, dass das Glas in allen Schichten gleichartig zusammengesetzt sei, und dass, nachdem die oberste Schicht ausgelaugt ist, der weitere Uebergang von Alkalien in die Lösung durch Diffussionsvorgänge erschwert wird. In den Versuchsreihen III und IV wird die Wirkung des Wassers von 80° studirt; auch hier erfolgt mit der Dauer der Digestion allmählich eine Abnahme der Angreifbarkeit. Das Verhältniss der Angreifbarkeit durch kaltes und heisses Wasser ist für die einzelnen Glassorten verschieden. Die Versuchsreihen V und VI zeigen, bis zu welchem Grade die Gefässe durch längere Einwirkung von kaltem und heissem Wasser für den Gebrauch verbessert werden; es wird festgestellt, dass die Unterschiede in der Angreifbarkeit verschiedener Glassorten durch längere Einwirkung heissen Wassers wesentlich verringert werden, jedoch gelingt es nicht, sehr alkalireiche Gläser für Wasser unangreifbar zu machen. Versuchsreihe VII behandelt den Einfluss der Temperatur auf die Löslichkeit des Glases; derselbe ist sehr beträchtlich, da bei 18° schon 3 mal so viel Alkali gelöst wird als bei 0°. Ein besonderer Abschnitt ist den Verwitterungs- und Absorptionserscheinungen gewidmet. Die aus dem Handel bezogenen Glasgeräthe sind ohne Ausnahme bereits verwittert; die Verwitterung äussert sich in zweierlei Weise, erstens in der »Auswitterung« von Alkalicarbonaten, welche sich leicht durch Wasser abspülen lassen, und zweitens in der Aufnahme von Wasser in die Substanz des Glases, wodurch die Angreifbarkeit der Oberfläche erleichtert wird. Auch Glasoberflächen, welche durch Behandlung mit Wasser alkaliärmer gemacht worden waren, sind wiederum der Verwitterung ausgesetzt.

Um die Methode zu einer vergleichenden Prüfung neuer Gefässe zu verwenden, ist es zweckmässig, den Einfluss der Verwitterung zunächst durch eine dreitägige Vorbehandlung der Glasoberflächen mit Wasser zu beseitigen und darauf eine dreitägige Behandlung mit

Wasser von 20° vorzunehmen; die so behandelten Gefässe werden dann andererseits eine Stunde lang mit Wasser von 80° digerirt. Die bei den beiderseitigen Verfahrungsweisen in Lösung gegangenen Bestandtheile können, auf 100 qcm Oberfläche bezogen, in $^1/_{1000}$ mg Natron ausgedrückt und mithin zur Aufstellung einer Vergleichstabelle benutzt werden. Bei der Prüfung von 22 Gefässen aus verschiedenen Glassorten schwankten die erhaltenen Werthe für die dreitägige Behandlung mit Wasser von 20° von 1 bis 100, für die einstündige Digestion mit Wasser von 80° von 6.7 bis 472. Die ganze Untersuchung befindet sich in Uebereinstimmung mit einer soeben erschienenen umfangreichen Arbeit von Pfeiffer (Wiedemann's Annalen XLIV, 239—264), nach welcher die Bestimmung der aus dem Glase gelösten alkalischen Bestandtheile auch durch die Messung der elektrischen Leitfähigheit der Lösung geschehen kann. Mylius.

Verfahren zur Bestimmung des Antimons und seiner Oxydationsstufe, von F. A. Gooch und H. W. Gruener (*Americ. Journ. of science* [3] 42, 213—220.) Die Grundlage des Verfahrens bildet die Oxydation des Antimontrioxydes durch Jod und die Reduction der Antimonsäure beim Kochen mit Jodwasserstoff. (Siehe auch die entsprechende Arsenbestimmung *diese Berichte* XXIII, Ref. 703.) Das Antimonsalz, welches nicht mehr Antimon enthalten soll, als 0.2 g Antimontrioxyd entspricht, wird in Gegenwart von 1 g Natriumtartrat und überschüssigem Natriumbicarbonat mit Jodlösung titrirt, welche auf Brechweinstein gestellt ist. Dadurch erfährt man die Menge des vorhandenen Antimontrioxydes. Zur Lösung fügt man nun 4 g Weinsäure und, wenn nöthig, noch soviel verdünnte Schwefelsäure, als zur Neutralisation erforderlich ist, hierauf 10 ccm halbverdünnter Schwefelsäure und genug Jodkalium, so dass die Menge der Jodwasserstoffsäure etwas mehr als 1 g Jodkalium entspricht. Man verdünnt auf 100 ccm und kocht in einer Erlenmeyer'schen Flasche auf 50 ccm ein. Um Stossen zu verhindern, wirft man eine Platinspirale ein, zur Verhütung von mechanischen Verlusten setzt man eine kurz abgeschnittene Kugelröhre auf. Ist die Lösung nach der Concentration gefärbt, so nimmt man die Farbe mit einigen Tropfen stark verdünnter Schwefligsäure hinweg. Man neutralisirt nahezu mit Natriumhydroxyd, giebt eine gesättigte Lösung von Natriumbicarbonat im Ueberschusse zu, und titrirt die völlig abgekühlte Flüssigkeit mit Jod. Dadurch erfährt man die Gesammtmenge des anwesenden Antimons. Die beigefügten Belege sind befriedigend. Schertel.

Verfahren zur Bestimmung der Chlorate, von F. A. Gooch und C. G. Smith (*Amer. Journ. of science* [3] 42, 220—223). Erhitzt man ein Chlorat in saurer Lösung mit einer bekannten Menge Jod-

kalium, welche etwas grösser ist, als zur Zersetzung des Chlorates erfordert wird, und in Gegenwart eines Ueberschusses von Arsensäure, so wirkt die Arsensäure erst dann jodausscheidend, wenn das Chlorat völlig zersetzt ist und die Menge der arsenigen Säure dient als Maass für das vom Chlorate nicht angegriffene Jodkalium (siehe *diese Berichte* XXIII, Ref. 703.). Zur Ausführung der Bestimmung ermittelt man zunächst den Gehalt einer etwa $^1/_{10}$ normalen Lösung von Jodkalium, indem man Theile derselben in eine Erlenmeyer'sche Flasche abmisst, eine Lösung von etwa 2 g reinen Monokaliumarseniates und 20 ccm mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnter Schwefelsäure zufügt, die Lösung mit Wasser auf etwas mehr als 100 ccm bringt und in früher beschriebener Weise bis auf 35 ccm einkocht. Das zur Oxydation der entstandenen arsenigen Säure verbrauchte Jod ist der Menge der ausgetriebenen gleich. Zur Bestimmung der Chlorsäure wurde genau verfahren wie oben beschrieben, nur wurden noch abgewogene Mengen reinen Kaliumchlorates in die Flasche gebracht und in jedem Falle Sorge getragen, dass die Menge Jodkalium mindestens das 8.5fache des Kaliumchlorates betrug. Die mit sehr verschiedenen Mengen des Chlorates angestellten Versuche ergaben befriedigende Resultate.

Schertel.

Ueber die Anwendung des Metaphenylendiamin zur Erkennung des activen Sauerstoffes, von P. Cazeneuve (*Bull. soc. chim.* [3] 5, 855—857). Nach Versuchen des Verfassers eignet sich das von Denigès (siehe *diese Berichte* XXIV, Ref. 334) als Reagens auf Wasserstoffhyperoxyd empfohlene *m*-Phenylendiamin zur Bestimmung der Form des activen Sauerstoffes. Leitet man durch eine mit einigen Tropfen Ammoniak versetzte 1 proc. Lösung des Diamins in 93 grädigem Alkohol einen anhaltenden Strom von Sauerstoff oder lässt man dieselbe längere Zeit an der Luft stehen, so tritt erst nach sieben Stunden eine schwache Blaufärbung ein. Auf 300 Atmosphären comprimirter Sauerstoff ist ohne Wirkung auf das Reagens. Wird aber Platinschwarz, Blutkohle, Kokspulver mit dem Reagens geschüttelt, so färbt sich dasselbe sofort deutlich indigblau. Vom Platinschwarz genügt schon ein Milligramm, um 10 ccm der Lösung, die mit etwa 20 Tropfen Ammoniak versetzt sind, deutlich zu bläuen. Holzkohle ist ohne Wirkung. Wenige Tropfen Wasserstoffhyperoxyd färben 10 ccm der Diaminlösung in der Kälte nach einigen Minuten tiefblau. Ozon aber, sei es durch elektrische Entladung oder durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Baryumhyperoxyd oder Permanganat erhalten, färbt das Reagens deutlich braun. Das *m*-Phenylendiamin bietet sonach die Möglichkeit, einerseits die Analogie zu erweisen, welche zwischen dem Sauerstoff des Platinschwarz, der entfärbenden Kohle und des Wasserstoffhyperoxydes besteht und andererseits den davon verschiedenen Charakter des Ozons.

Schertel.

Ueber die jodometrische Bestimmung der Salpetersäure in Nitraten, von G. Mc. Gowan (*Chem. Soc.* 1891, I, 530—536). Das Princip der Methode ist dasselbe, wie das von de Koninck und Nihoul (*diese Ber.* XXIII, Ref. 705) angewandte; nur in Einzelheiten und hinsichtlich der Einrichtung des Apparates, welches im Original eingesehen werden mag, weichen die beiden Methoden von einander ab.

Schotten.

Zur Frage der Constitution des Butterfettes, von Alf. Allen (*Analyst* XVI, No. 185, S. 161). Verfasser wendet sich zunächst gegen die Isoglycerin-Theorie von Wanklyn und Fox und spricht dann über Glycerinbestimmungsmethoden in der Butter. Wanklyn und Fox nehmen ein hypothetisches Isoglycerin $CH_3 . CH_2 . C(OH)_3$. an. Dasselbe soll nur in chemischer Bindung existenzfähig sein, in Freiheit gesetzt, in Propionsäure und Wasser zerfallen. Als Beweise führen sie an 1. dass bei der Verseifung von Fett mit einer zur vollkommenen Verseifung unzureichenden Menge von Alkali Aethylbutyrat gebildet wird, 2. dass die Glycerinausbeute unter der theoretischen liege. Dagegen bemerkt Verfasser: 1. wird nach Hehner durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf synthetisches Butyrin (das gewöhnliches Glycerin enthält) ebenfalls Aethylbutyrat gebildet, 2. sind die Beträge an Glycerin, wie sie durch Analyse und in der Technik erhalten werden, wesentlich grössere, als von Wanklyn angegeben. Zur Glycerinbestimmung. Die Methode von Hehner, Umwandlung des Glycerins in Oxalsäure mittels saurer Bichromatlösung (*Analyst* XII, S. 44) und Zurücktitriren mittels Eisensalzlösung giebt mit der Permanganatmethode (Benedict und Zsigmondy) übereinstimmende Resultate, ebenso mit der Alkoholfällungsmethode. Die Buttersäure wird nicht in Oxalsäure umgewandelt. Die Permanganatmethode giebt gute Resultate, vorausgesetzt, dass neben Glycerin keine anderen Oxalsäure liefernden Substanzen vorhanden sind, z. B. Alkohol. Es ist daher zweckmässig nach Allen, nicht in alkoholischer, sondern in wässriger Lösung zu verseifen. Bei Anwesenheit von Leinölsäure soll die Permanganatmethode nicht anwendbar sein. Dagegen geben, entgegen den Angaben (*Journ. Soc. Chem. Ind.* X, S. 93), dass Buttersäure bis zu 94 pCt. in Oxalsäure übergeführt werden soll, Hehner sowohl wie Allen an, dass keine Spur von Oxalsäure bei der Permanganatmethode (aus Buttersäure) gebildet werde. Folgende Schlüsse zieht Verfasser: 1. die Buttersäure liefert bei der Permanganatmethode keine Oxalsäure. 2. Die Menge des nach der Permanganat- (sowie der Bichromat- und der Alkoholfällungs-) Methode gefundenen Glycerins beträgt 11—12 pCt., 3. die Isoglycerin-Theorie von Wanklyn und Fox ist hinfällig.

Virchow.

Notiz über Reaction von Acetin (Glyceryl-Acetat) mit alkoholischem Kali, von Allen und Homfrey (*Analyst* XVI, No. 185,

S. 167). Verfasser werfen die Frage auf, ob Glyceryl-Acetat (Acetin) ähnlich gegen alkoholische Kalilauge reagire, wie Glyceryl-Butyrat (Butyrin). Darstellung des Acetin. 5 Thl. Glycerin, 6 Thl. wasserfreies Natriumacetat und 15 Thl. Eisessig am Rückflusskühler 1 Stunde kochen, dann mit Wasser behandeln, Natriumcarbonat zufügen bis zur dauernd alkalischen Reaction, mit Aether schütteln, trennen, Aether abdestilliren: der Rückstand ist Acetin. Dasselbe wurde auf Reinheit geprüft durch Verseifen mit überschüssiger gestellter alkoholischer Lauge, und ergab an Essigsäure 76.03 pCt. gegen Theorie 76.8 pCt. Die Versuche wurden in der Weise ausgeführt, dass eine gewogene Menge Acetin wiederholt mit kleinen Mengen einer 8procentigen alkoholischen Lauge (0.5—1.0 ccm) und Alkohol destillirt, das Destillat (der gebildete Essigäther) mit überschüssiger Lauge auf dem Wasserbad verseift, und mit gestellter Salzsäure und Phenolphtaleïn zurücktitrirt wurde. Aus der so gefundenen Essigsäure wurde der Procentgehalt des (in Essigäther umgewandelten) Acetins berechnet. Es wurden gefunden zwischen 69.41 und 70.8 pCt. Essigsäure, woraus sich berechnen lässt zwischen 84.4 und 86.34 pCt. Acetin. Verfasser schliessen mit der Bemerkung, dass es merkwürdig sei, dass nach der Theorie etwa die 10fache Menge alkoholischer Lauge zum Verseifen des Acetins erforderlich sei, wie durch die Versuche gefunden.

Virchow.

Bericht über Patente

von

Ulrich Sachse.

Berlin, den 1. September 1891.

Lederbereitung. L. Kopp in Pirmasens (Rheinpfalz). Verfahren zum Imprägniren von Leder. (D. P. 58040 vom 9. September 1890, Kl. 22.) Das Leder wird zunächst mit einem an der Luft verharzenden, mit borsaurem Mangan und gebranntem Alaun versetzten Oel (Leinöl) imprägnirt und darauf mit einer alkoholischen Harzlösung überzogen. Es verharzt in Folge dessen nur ein Theil des Firnisses, während der andere in einem zähen, halbflüssigen Zustande verbleibt und dem Leder eine gewisse Geschmeidigkeit bewahrt.

Anstriche und Farben. H. Heyne in Landshut (Bayern). Trockenverfahren für Leim- und Gelatinelösungen. (D. P. 57706 vom 6. Februar 1890, Kl. 22.) Das Verfahren besteht darin, dass man Lösungen von Leim oder Gelatine mit Benzin, Terpentinöl oder anderen flüchtigen, gegen Leim und Gelatine indifferenten, über 100° siedenden Stoffen versetzt und dann auf heissen Flächen, Walzen oder dergl. Vorrichtungen trocknet.

Die auf die heissen Flächen gebrachte Mischung verliert zunächst den grössten Theil des Wassers, während beim weiteren Erwärmen der zurückbleibenden zähen Masse das Zusatzmittel sich in Dampf verwandelt, der eine schnelle Austreibung der letzten Reste Wasser aus der Substanz bewirkt.

Bei diesem Processe wird die zähe Masse nicht nur vollkommen trocken, sondern auch in einen porösen, pulvrigen Zustand übergeführt.

G. Larrony in St. André-les-Lille (Frankreich). Apparat zur Herstellung von gelbem und rothem Bleioxyd. (D. P. 58035 vom 13. März 1890, Kl. 22.) Bei dem Verfahren zur Herstellung von gelbem und rothem Bleioxyd kommen Oefen zur Verwendung, die durch überhitzten Dampf geheizt werden.

In den Zug eines Ofens ist ein Rahmen eingebaut, welcher von einem zweiten Rahmen eingeschlossen ist, so dass dadurch ein Hohlraum gebildet wird, welcher dazu dient, den von einem Dampferzeuger im gleichen Ofen abgehenden Dampf aufzunehmen, um die Rahmen zu erhitzen, wobei dieselben ausserdem noch dem Einfluss der Feuergase im Zuge ausgesetzt sind.

Auf Leisten des Rahmenkastens sind Schiebfächer mit dem zu oxydirenden Blei aufgestellt, denen durch Oeffnungen in den Zugwandungen die erforderliche Oxydationsluft zugeführt wird.

Farbstoffe. Farbwerk Griesheim a. M., Wm. Noetzel & Co., in Griesheim a. M. Verfahren zur Darstellung safraninartiger Farbstoffe. (D. P. 58345 vom 8. October 1889, Kl. 22.) Entgegen den Angaben der Patentschrift 19224[1]) findet bei der Einwirkung von salzsaurem Nitrosodimethyl-(-äthyl-)Anilin auf primäre, aromatische Amine bei Gegenwart von Condensationsmitteln, wie Salzsäure, Schwefelsäure, Oxalsäure, Chlorzink und bei einer Temperatur zwischen 90 und 150° C in glatter Weise Farbstoffbildung statt. An Stelle der Amine können auch Amidoazoverbindungen verwendet werden; weniger gut die Sulfosäuren derselben. Je nach der Höhe der Temperatur, der Menge der Salzsäure oder der Dauer der Reaction resultiren rothviolette, rothblaue bis rothgraue Farbstoffe. Diese bilden ähnlich den Safraninen drei Reihen von Salzen, von denen nur die einsäurigen beständig sind und sich auf der Faser fixiren lassen. Sie besitzen zum Theil stark ausgesprochene Fluorescenz sowohl in wässriger als auch in alkoholischer Lösung. Concentrirte Schwefelsäure löst die Farbstoffe mit grüner Farbe auf. Die Farbstoffe färben mit Tannin und Brechweinstein gebeizte Baumwolle sehr waschecht, auch ohne Zusatz Baumwolle direct, am schönsten Wolle in neutralem Bad ohne andern Zusatz. Sie eignen sich zum Theil besonders zum Aufsetzen oder Nüanciren von Indigoblau und zum Druck.

L. Cassella & Co. in Frankfurt a. M. Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen aus Disazoverbindungen und Amidonaphtolsulfosäure. (D. P. 58352 vom 3. Juli 1890; II. Zusatz zum Patente 55648[2]) vom 13. October 1889, Kl. 22.) Werthvolle Azofarbstoffe werden erhalten, wenn man in dem im Hauptpatent beschriebenen Verfahren die dort angewendete γ-Amidonaphtolsulfosäure durch eine Isomere der α-Reihe ersetzt. Dieselbe, als Amidonaphtolsulfosäure B bezeichnet, wird in folgender Weise dargestellt: Die β_1-β_2-Naphtalindisulfosäure wird nitrirt, reducirt und aus

[1]) Diese Berichte XV, 2, 2645.
[2]) Diese Berichte XXIV, 3, 490 und 815.

der so erhaltenen *α*-Naphtylamindisulfosäure durch Erhitzen mit Natronhydrat und der doppelten Menge Wasser unter Druck bei 200—210° eine Sulfogruppe abgespalten und durch Hydroxyl ersetzt. Diese Amidonaphtolsulfosäure *B* liefert mit salpetriger Säure eine in Wasser sehr schwer lösliche, gelbe Diazoverbindung, welche beim Kochen mit Alkohol die *β*-Naphtolmonosulfosäure (Schäffer) giebt. Das in Wasser leicht lösliche Natronsalz der Amidosäure wird durch den Sauerstoff der Luft nicht verändert; ihre Constitution ist wahrscheinlich: $OH : SO_3H : NH_2 = 2 : 6 : 8$. Die Farbstoffe, welche aus Benzidin und den analogen *p*-Diaminen mit zwei Molekülen der Amidonaphtolsulfosäure *B* in alkalischer Lösung entstehen, sind meist etwas schwer löslich; hervorragende Eigenschaften besitzen die gemischten Azofarbstoffe, welche die Amidonaphtolsulfosäure *B* als einen Componenten besitzen. Die Nuance derselben bewegt sich zwischen braun und violett. Dargestellt werden diejenigen Combinationen, welche entstehen, wenn man die Diazoverbindungen von Benzidin, Tolidin, Diamidoäthoxydiphenyl mit zwei Molekülen Amidonaphtolsulfosäure *B* bezw. mit einem Molekül Amidonaphtolsulfosäure *B* und einem Molekül folgender Körper vereinigt: *γ*-Amidonaphtolsulfosäure, Phenol, Salicylsäure, *α*-Naphtol-*α*-monosulfosäure, *β*-Naphtoldisulfosäure *R*, Naphtionsäure, *β*-Naphtylamin-*β*-monosulfosäure, *m*-Phenylendiamin und *m*-Toluylendiamin.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung aromatischer Nitro- und Amidoketone. (D. P. 58360 vom 30. November 1890, Kl. 22.) Durch Condensation von Chloral mit aromatischen Kohlenwasserstoffen bilden sich Producte der allgemeinen Formel: $CCl_3 - CH < {R \atop R}$; dieselben gehen leicht durch Salzsäureabspaltung in Aethylenderivate der Formel: $CCl_2 = C < {R \atop R}$ über. Beide Arten von Verbindungen, die Tri- und besonders leicht die Dichlorproducte, spalten bei der Behandlung mit rauchender Salpetersäure oder mit Salpeterschwefelsäure das chlortragende C-Atom ab unter gleichzeitiger Bildung nitrirter Ketone; so entsteht z. B. aus $CCl_2 = C < {C_6H_5 \atop C_6H_5} = CO < {C_6H_4NO_2\,(p) \atop C_6H_4NO_2\,(p)}$. Diese nitrirten Ketone gehen durch Reduction leicht in die entsprechenden Amidoderivate über; dieselben sollen zur Darstellung von Farbstoffen der Triphenylgruppe Verwendung finden. Beschrieben sind: 1. Dinitrodiphenylketon Schmp. 189°, unlöslich in Wasser, krystallisirt gut aus Eisessig. 2. Diamidodiphenylketon Schmp. 237°, wenig löslich in Wasser; Acetylverbindung, Schmp. 235°. 3. Dinitro-di-*p*-tolylketon; krystallisirt aus Essigsäure oder besser Essigäther Schmp. 144°, unlöslich in Wasser. 4. Diamido-di-*p*-tolylketon; krystallisirt aus

sehr verdünntem Alkohol in Prismen, unlöslich in Wasser, Schmp. 171—172°. Acetylverbindung, Schmp. 197—198°.

L. Durand, Huguenin & Co. in Hüningen i. Els. Verfahren zur Darstellung von Sulfosäuren des Basler Blau. (D. P. 58363 vom 4. December 1890, II. Zusatz zum Patente No. 40886[1]) vom 23. September 1886, Kl. 22.) Die nach dem Patent 40886 erhaltenen, unter der Bezeichnung »Basler Neublau« bekannten Farbstoffe werden durch Behandeln mit rauchender Schwefelsäure in Mono- bezw. Polysulfosäuren übergeführt, deren Salze in Wasser leicht löslich sind und gebeizte und ungebeizte Wolle, gebeizte Baumwolle, sowie Seide im sauren Bade in blauen Nuancen färben. Die Polysulfosäuren färben in grauteren Tönen als die Monosulfosäure. Die Darstellung geschieht durch Behandlung des Basler Blaus mit der 4 fachen Menge rauchender Schwefelsäure von 20—25 pCt. Anhydridgehalt bei 40—45° bezw. bei 80°.

L. Durand, Huguenin & Co. in Hüningen (Elsass). Verfahren zur Darstellung eines violetten Farbstoffes aus Diphenylnaphtylendiamin (2. 7). (D. P. 58371 vom 6. Januar 1891, III. Zusatz zum Patente No. 40886 vom 23. September 1886, Kl. 22 siehe vorstehend.) Die im Hauptpatent angegebenen Nitrosokörper können durch Chinondichlorimid ersetzt werden. Man erhält durch Einwirkung von 10 kg Chinondichlorimid auf 12 kg Diphenylnaphtylendiamin (2:7) in 200 kg Methylalkohol bei gewöhnlicher Temperatur einen violetten Farbstoff, der sich in seinen Eigenschaften von den nach dem Verfahren des Hauptpatents dargestellten Producten durch seine grössere Löslichkeit in Wasser und Alkohol, sowie durch die bedeutend rötheren Nüancen seiner Ausfärbungen auf mit Tannin und Brechweinstein gebeizter Baumwolle unterscheidet.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung secundärer Disazofarbstoffe für Druck und Färberei aus der Amidophtalsäure. (D. P. 58415 vom 24. Mai 1889, Kl. 22.) Zur Herstellung beizenfärbender Azofarbstoffe eignen sich auch die Amidophtalsäuren; denn auch diese liefern Producte, welche infolge der in ihnen enthaltenen Carboxylgruppen befähigt sind, mit Chromsalzen einen beständigen, festen Lack zu bilden, der sie zu Druckzwecken geeignet macht. Das Verfahren zur Darstellung dieser Beizenfarbstoffe besteht (analog dem in der Patentschrift 51504[2]) beschriebenen) darin, dass man die Amidophtalsäure zunächst mit 1 Mol. α-Naphtylamin vereinigt, den gebildeten

[1]) Diese Berichte XX, 3, 756 und XXII, 3, 463.
[2]) Diese Berichte XXIII, 3, 441.

Amidoazokörper diazotirt und auf irgend welche Farbstoffcomponenten einwirken lässt. Als solche werden angewandt:

m-Toluylendiamin, *α*- und *β*-Naphtylamin, *α*-Naphtylaminsulfosäure (Piria-Witt), *β*-Naphtylaminmonosulfosäure (Brönner), Phenol, Resorcin, Salicylsäure, *α*- und *β*-Naphtol, *α*-Naphtolmonosulfosäuren [a) Néville-Winther, b) Clève], *β*-Naphtolmonosulfosäuren [a) Schäffer, b) Patent 18027[1])], *α*-Naphtoldisulfosäure (Patent 45776[2])), *β*-Naphtoldisulfosäuren (R und F). *α*- und *β*-Naphtolcarbonsäure, (2-7)- und (1-8)-Dioxynaphtalin, β_1-β_1-Dioxynaphtalinsulfosäure.

Die Nüancen der erhaltenen Farbstoffe bewegen sich zwischen gelbbraun und dunkelrothbraun, und von rothviolett bis stumpfblau.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von Triphenyl- bezw. Diphenylnaphtylmethan-Farbstoffen. (D. P. 58483 vom 22. August 1890, Kl. 22.) Das Diamidobenzhydrol und dessen in der Amidogruppe alkylirten Derivate vereinigen sich bei Gegenwart eines geeigneten Condensationsmittels mit den Hydroxylsubstitutionsproducten des Benzols und Naphtalins, sowie mit deren Carbon- und Sulfosäuren zu Leukokörpern, welche bei der Oxydation werthvolle Farbstoffe liefern.

Als Condensationsmittel wird concentrirte Schwefelsäure angewandt. Die Reaction vollzieht sich bei verschiedenen Temperaturen; je nach der Wahl der Componenten muss abgekühlt oder erwärmt werden. Die Darstellung geschieht im Allgemeinen in der Weise, dass die Phenole in eine kalte Lösung von Tetraalkyldiamidobenzhydrol in concentrirter Schwefelsäure allmählich unter Abkühlen und Umrühren eingetragen werden im Verhältniss von 1 Molekül Phenol auf 1 Mol. Hydrol.

Die Combination der Oxycarbon- bezw. der Oxycarbon-Sulfosäuren mit dem Hydrol vollzieht sich durch Eintragen der auf je 1 Mol. berechneten Gewichte der beiden Componenten in die vierfache Menge concentrirter Schwefelsäure.

Das Ende der Reaction erkennt man in allen Fällen an dem Verschwinden der zuerst gelben Farbe der Schmelze; die Leukobase wird aus der mit Eiswasser verdünnten und mit Natronlauge abgestumpften nur noch schwach sauren Flüssigkeit mit essigsaurem Natron ausgefällt und in essigsaurer Lösung mit Bleisuperoxyd zum Farbstoff oxydirt; derselbe wird aus der Lösung seines Chlorhydrats mittelst Kochsalz und Chlorzink als Chlorzinkdoppelsalz abgeschieden.

---

[1]) Diese Berichte XV, 1, 1352.
[2]) Diese Berichte XXI, 3, 917.

Die bei der Condensation des Hydrols mit α- und β-Naphtol entstehenden Leukobasen werden behufs Ueberführung in wasserlösliche Producte mit rauchender Schwefelsäure sulfurirt und dann erst der Oxydation unterworfen.

Als Componenten haben sich brauchbar erwiesen:

Einerseits: Tetramethyl- und unsymmetrisches Dimethyldiäthyl-Diamidobenzhydrol; andererseits: o-, m-, p-Kresol, Resorcin, Pyrogallol, α- und β-Naphtol, Salicylsäure, Sulfosalicylsäure, p-Oxybenzoësäure, o-Oxy-p-toluylsäure, p-Kresol-o-carbonsäure, β-Resorcylsäure, α-Oxynaphtoësäure, Sulfo-α-oxynaphtoësäure, β-Oxynaphtoësäure (gewöhnl.), deren Sulfosäure, β-Oxynaphtoësäure (Schmp. 216°), Gallussäure, o-Phenolsulfosäure, p-Phenolsulfosäure, α-Naphtolmonosulfosäuren [Néville-Winther, Clève und (1-8)], β-Naphtol-α-sulfosäure (Patent 18027 [1])), β-Naphtol-δ-monosulfosäure, β-Naphtol-β-sulfosäure (Schäffer), Phenoldisulfosäure, β-Naphtoldisulfosäuren (R und G).

Actiengesellschaft für Anilin-Fabrikation in Berlin. Verfahren zur Darstellung rother, violetter und brauner Farbstoffe, welche Baumwolle direct färben. (D. P. 58505 vom 9. Mai 1890, Kl. 22.) Substantive, rothe, violette und braune Hexa-Azofarbstoffe, welche sich von den seither bekannten durch grosse Lichtechtheit auszeichnen, werden in der Weise dargestellt, dass man die Tetrazoverbindungen von Benzidin, o-Tolidin oder o-Dianisidin auf 1 Molekül α-Naphtylaminsulfosäure ($\alpha_1 - \alpha_4$ oder $\alpha_1 - \alpha_3$) einwirken lässt, die so entstehenden Producte diazotirt und alsdann mit 2 Molekülen Naphthionsäure, α-Naphtoldisulfosäure (Néville-Winther), α-Naphtoldisulfosäure (δ oder ε), β-Naphtolmonosulfosäure (Schäffer) oder β-Naphtoldisulfosäure (R) vereinigt. Die Nüance der Farbstoffe wechselt nach der Wahl der Componenten zwischen roth, violett und braun.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von Azotriphenylmethanfarbstoffen. (D. P. 58572 vom 25. Februar 1890; I. Zusatz zum Patent 57452 [2]) vom 16. November 1889, Kl. 22.) Die in der Patentschrift 57452 beschriebenen Azotriphenylmethanfarbstoffe kann man auch in der Weise darstellen, dass man statt der Diazoverbindungen der Leukobasen der dort verwendeten m- und p-amidotetrasubstituirten Diamidotriphenylmethane hier die Diazoverbindungen der Farbstoffe benutzt.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von Azotriphenylmethanfarbstoffen. (D. P. 58573 vom 31. Januar 1890; II. Zusatz zum Patent

[1]) Diese Berichte XV, 1, 1352.
[2]) Diese Berichte XXIV, 3, 811.

57452 vom 16. November 1889; Kl. 22 siehe vorstehend.) Es hat sich als vortheilhaft erwiesen, bei der Darstellung der in der Patentschrift 57452 beschriebenen Azotriphenylmethanfarbstoffe die Reihenfolge der Operationen derart abzuändern, dass man die Diazoverbindungen der *m*- und *p*-amidotetraalkylirten Diamidotriphenylmethanleukobasen erst oxydirt und dann mit den betreffenden Componenten kuppelt.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von Azotriphenylmethanfarbstoffen. (D. P. 58574 vom 12. April 1890, III. Zusatz zum Patente 57452 vom 16. November 1889, Kl. 22; siehe vorstehend.) Ausser den in der Patentschrift 57452 aufgeführten Farbstoffcomponenten geben auch noch einige andere, mit Diazotriphenylmethanderivaten gekuppelt, brauchbare Farbstoffe. Die besten Resultate werden erhalten bei Anwendung von Phenol, *o*-Phenolsulfosäure, *m*-Oxybenzoesäure, Resorcin, Metanilsäure. Die mit *m*-Amidotetraalkyldiamdotriphenylmethan erzeugten Farbstoffe sind gelbgrün bis blaugrün, diejenigen aus *p*-Amidoderivaten dagegen blau, mit Ausnahme der mit Phenol und Phenolsulfosäure erhaltenen Farbstoffe, welche eine dunkelblaugrüne Nüance zeigen. In verdünnter, heisser Natronlauge lösen sich die reinen Farbstoffe leicht mit intensiv grüngelber Farbe auf; in Säuren sind sie dagegen nur sehr wenig löslich.

A. Leonhardt & Co. in Mühlheim i. H. Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung grüner Azinfarbstoffe. (D. P. 58576 vom 19. Juni 1890, II. Zusatz zum Patente 54087[1]) vom 24. December 1889, Kl. 22.) Die in dem Hauptpatent beschriebenen, basischen, Baumwolle grün färbenden Azinderivate liefern beim Sulfuriren neue Farbstoffe, welche sich zum Färben von Wolle im sauren Bade eignen. Die Umwandlung in die Sulfosäuren geschieht durch Eintragen in die vierfache Menge rauchender Schwefelsäure von 20 bis 40 pCt. Anhydridgehalt bei gewöhnlicher oder mässig erhöhter Temperatur. Die Farbstoffe stellen in Form ihrer Natronsalze dunkelgrüne, in Wasser leicht lösliche Pulver dar, ihre charakteristische Eigenschaft besteht darin, Wolle zum Unterschied von den Farbstoffen des Hauptpatents in schwach saurem Bad dunkelgrün anzufärben.

Badische Anilin- und Sodafabrik zu Ludwigshafen a/Rh. Verfahren zur Darstellung von Sulfosäuren eines rothen, basischen Naphtalinfarbstoffes. (D. P. 58601 vom 7. November 1890. II. Zusatz zum Patent 45370[2]) vom 6. Mai 1888; Kl. 22). In dem Patent 45370 sind zwei in Wasser lösliche Sulfosäuren des Ros-

[1]) Diese Berichte XXIV, 3, 238.
[2]) Diese Berichte XXI, 3, 921 u. XXIV, 3, 57.

induline beschrieben, eine durch ihre Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnete Disulfosäure und eine in kaltem Wasser leicht lösliche, nicht krystallisirende, höher sulfonirte Säure. Unter geeigneten Bedingungen gelingt es, auch eine krystallisirbare Trisulfosäure zu erhalten, welche ein Zwischenglied der oben genannten Sulfosäuren darstellt, sowie die nicht krystallisirende, in kaltem Wasser leicht lösliche Sulfosäure direct darzustellen.

Die Trisulfosäure wird erhalten durch Erhitzen des im Patentanspruch 1 des Patentes 45370 beschriebenen Farbstoffes mit 4 Theilen (21procentiger) rauchender Schwefelsäure im Wasserbad, bis sich eine Probe in der 40fachen Menge kalten Wassers löst.

Die in bekannter Weise in Form des Natronsalzes erhaltene rohe Säure wird in der Weise gereinigt und von der beigemischten nicht krystallisirenden Sulfosäure getrennt, dass man 10 kg in 100 L Wasser löst und 30 kg einer 10procentigen Schwefelsäure hinzufügt; die Trisulfosäure scheidet sich nach längerem Stehen als krystallinischer Niederschlag rein aus. Beim Umkrystallisiren aus heisser, verdünnter Kochsalzlösung erhält man das saure Natronsalz derselben. Die freie Säure besitzt die Zusammensetzung: $C_{28}H_{16}N_3(SO_3H)_3 + H_2O$.

In den Mutterlaugen befindet sich die leicht lösliche, nicht krystallisirende Sulfosäure; dieselbe wird direct erhalten, wenn man das oben angegebene Sulfurirungsgemisch längere Zeit erhitzt oder eine Schwefelsäure von höherem Anhydridgehalt verwendet. Man erhitzt so lange, bis eine in das Natronsalz übergeführte Probe sich bis auf das entsprechende Kochsalz in kalter, 25procentiger Salzsäure vollständig löst. Die Sulfurirungsmasse wird hierauf in bekannter Weise gekalkt, in das Natronsalz verwandelt und zur Trockne verdampft.

In ihren Färbeeigenschaften unterscheidet sich die krystallisirende Trisulfosäure von der leicht löslichen durch blauere Nuance.

Badische Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen a./Rh. Verfahren zur Darstellung einer Amidonaphtoxylessigsäure und einer Sulfosäure derselben. (D. P. 58614 vom 12. Juli 1890, Kl. 17.) Durch Einwirkung von Chloressigsäure auf α- und β-Naphtol, sowie auf Naphtolsulfonsäure entstehen Glycolsäurederivate von folgender Zusammensetzung. Aus Naphtol: $C_{10}H_7 - O - CH_2COOH$ = Naphtoxylessigsäure, aus Naphtolsulfosäure: $C_{10}H_6 < \begin{matrix} SO_3H \\ O-CH_2COOH \end{matrix}$ = Naphtoxylessigsulfosäure. (Gaz. chim. ital. Band 16, S. 438, 441.) Diese Verbindungen sind zu technischer Verwerthung nicht geeignet, werden jedoch durch Nitrirung und Reduction in neue aromatische Glycolsäurederivate übergeführt, welche sich mit Diazo- und Tetrazoverbindungen zu werthvollen Farbstoffen vereinigen. Die Nitroverbindung der β-Naphtoxylessigsäure entsteht in normaler Weise

durch Einwirkung von concentrirter Salpetersäure auf dieselbe; dieselbe lässt sich mit Zinn und Salzsäure und dergl. leicht reduciren doch entsteht dabei zunächst nicht die entsprechende Amidoverbindung, sondern ein inneres Anhydrid derselben: $C_{10}H_6\begin{cases}NH-CO\\ \quad\quad\;\; |\\ O-CH_2\end{cases}$, eine wenig reactionsfähige Verbindung, welche durch Erhitzen mit Alkali in die Amidosäure (bezw. ein Salz derselben) verwandelt wird. Das analoge Zwischenproduct bildet sich bei der Reduction der Nitroverbindung der β-Naphtoxylessigsulfosäure. Die α-Nitro-β-naphtoxylessigsäure bildet derbe, blassgelbe Nadeln vom Schmp. 190 bis 191°, schwer löslich in kochendem Wasser, leicht in heisser Essigsäure, Eisessig oder Alkohol. Das bei der Reduction intermediär entstehende Anhydrid bildet weisse Nädelchen vom Schmp. 200—205°, welche in Wasser kaum, schwer in Aether oder kaltem Alkohol, leicht in heissem Alkohol oder in kaltem Eisessig löslich sind. Mit Diazoverbindungen reagirt dieses Anhydrid nicht. Die Amidonaphtoxylessigsäure scheidet sich beim Kochen des Anhydrids mit Natronlauge von 40° B. in Form von schwach bräunlich gefärbten, glänzenden Nädelchen ab; dieselben sind in kaltem Wasser mässig, in heissem sehr leicht löslich; Säuren scheiden aus der gut abgekühlten Lösung vorübergehend die freie Amidosäure ab. Die β-Naphtoxylessig-β-sulfosäure entsteht durch Einwirkung von Chloressigsäure auf Schäffer'sche Säure. (β-Naphtol-β-monosulfosäure). Die Nitroverbindung bildet gelbe Nädelchen, in Wasser leicht löslich. Bei der Reduction mittelst Essigsäure und Eisenfeile bildet sich intermediär das Anhydrid und scheidet sich in Form seines Natronsalzes in schönen, glänzenden Blättchen ab, von der Zusammensetzung: $C_{10}H_5(SO_3Na)\begin{cases}O-CH_2\\ \quad\quad\;\; |\\ NH-CO\end{cases}$. Beim Kochen mit Natronlauge (40° B.) verwandelt sich dieses in das α-amido-β-naphtoxylessig-β-sulfosaures Natron; dasselbe ist in Form eines undeutlich krystallinischen Pulvers erhalten worden.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin S. Stallschreiberstr. 45/46.

Referate

(zu No. 18; ausgegeben am 14. December 1891).

Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

Moleculare Brechung und Dispersion verschiedener Substanzen in Lösung, von J. H. Gladstone (*Chem. Soc. Journ.* 1891, 589). Als Fortsetzung seiner früheren Untersuchung über den gleichen Gegenstand giebt Verfasser in mehreren Tabellen für eine grosse Reihe verschiedenartiger Substanzen die in Lösung beobachteten Werthe des molecularen Brechungs- und Dispersionsvermögens mit angeknüpften kurzen Bemerkungen. Horstmann.

Ueber die Löslichkeit von Natriumcarbonat und -bicarbonat in Kochsalzlösungen, von R. Reich (*Monatsh. f. Chem.* 12, 464). Nach den Beobachtungen des Verfassers nimmt die Löslichkeit der krystallisirten Soda in Kochsalzlösung bei 15° mit wachsender Concentration der letzteren zuerst ab und dann wieder zu. Die Löslichkeit y als Function des Chlornatriumgehalts x in 100 Theilen Wasser wird durch die Formel dargestellt:

$$y = 61.406 - 2.091077\,x + 0.055493\,x^2 - 0.000297357\,x^3$$

Darnach liegt das Minimum bei $x = 23.15$, wo $y = 39.05$. — Beim Einleiten von Kohlensäure in die gesättigten Lösungen wird um so mehr von der Soda als Bicarbonat ausgefällt, je höher der Kochsalzgehalt ist. Ein Maximum ist nicht nachweisbar. Horstmann.

Verbrennungs- und Bildungswärme der Nitrobenzole, von Berthelot und Matignon (*Compt. rend.* 113, 246). Die numerischen Resultate der Verfasser sind in folgender kleinen Tabelle zusammengestellt. Die Zahlen der Spalte (V) geben die Verbrennungswärmen bei constantem Druck bezogen auf ein Formelgewicht; die Spalte (S) den Wärmewerth des Substitutionsvorganges $RH_n + nNO_3H = R.(NO_2)_n + nH_2O$. Für Mononitrobenzol beträgt letzterer nach früheren Messungen + 36 Cal.

		(V)		(S)	
Dinitrobenzol,	Ortho	703.5	Cal.	2 × 29.1	Cal.
»	Meta	697.0	»	2 × 32.4	»
»	Para	696.5	»	2 × 33.2	»
Trinitrobenzol,	(1,3,5)	663.8	»	3 × 30.3	»
»	(1,2,4)	678.5	»	3 × 25.4	»

Die Isomeren verhalten sich also nicht ganz gleich, und der Wärmewerth der Substitution wird, wie in den meisten ähnlichen Fällen, um so kleiner, je mehr NO_2-Gruppen eingeführt sind. Die Verfasser bemerken ferner, dass allgemein die Bildungswärme der Nitroderivate nahe mit derjenigen der betr. Muttersubstanz übereinstimmt. Der Sauerstoff des NO_2 entwickelt demnach bei der Verbrennung annähernd dieselbe Wärmemenge wie freier Sauerstoff.

Horstmann.

Ueber die Ausdehnung des Phosphors und die Volumänderung desselben beim Schmelzpunkt, von A. Leduc (*Compt. rend.* 118, 259). Verfasser hat sich durch den Versuch nochmals überzeugt, dass die Volumänderung des Phosphors beim Schmelzen (Ausdehnung im Verhältniss 1 : 1.0345) plötzlich bei constanter Temperatur stattfindet.

Horstmann.

Studien über die chemische Neutralisation der Säuren und Basen mit Hülfe der elektrischen Leitfähigkeit, von D. Berthelot (*Compt. rend.* 118, 261). Vergl. *diese Berichte* XXIV, Ref. 254.

Horstmann.

Mechanische Bestimmung der Kohlenstoffverkettung in den organischen Verbindungen, von G. Hinrichs (*Compt. rend.* 118, 313). Vergl. *diese Berichte* XXIV, Ref. 614.

Horstmann.

Calorimetrische Untersuchungen. XXIV. Ueber die Hydrirung geschlossener Ringe, von F. Stohmann und Cl. Kleber (*Journ. für prakt. Chemie N. F.* 43, 538). Im Anschluss an ihre erste Mittheilung über den gleichen Gegenstand (vergl. *diese Berichte* XXIV, Ref. 67) haben die Verfasser noch folgende Verbrennungswärmen in der calorimetrischen Bombe gemessen (bezogen auf ein Formelgewicht bei constantem Druck):

Δ 2, 5-Dihydroterephtalsäure (fumaroïde)	$C_8H_8O_4$	845.4	Cal.
Dihydrophtalsäure	$C_8H_8O_4$	843.1	»
Δ 2-Tetrahydrophtalsäure	$C_8H_{10}O_4$	881.6	»
Hexahydromellithsäure (fumaroïde) . .	$C_{12}H_{12}O_{12}$	923.9	»

Bezüglich der hydrirten Phtalsäuren haben hiernach alle die Folgerungen Gültigkeit, welche früher bezüglich der hydrirten Terephtalsäuren abgeleitet wurden. — Die Hydromellithsäure schliesst sich mit der gefundenen Verbrennungswärme regelmässig an die Hexahydro-

rephtalsäure und das Hexahydrobenzol an, sofern durch den Eintritt der COOH-Gruppen für H die Verbrennungswärme um ein Geringes erniedrigt wird (vergl. Abh. XVIII und XIX, *diese Berichte* XXII, Ref. 631). Die Differenz gegen die Mellithsäure selbst erscheint jedoch bedeutend kleiner, als man nach Analogie erwarten sollte. Die Abweichung hängt mit der früher (a. a. O.) erwähnten Thatsache zusammen, dass die Verbrennungswärme von der Trimesinsäure bis zur Mellithsäure steigt, gegen die oben angeführte Regel. Beide Erscheinungen führen die Verfasser auf eine abnorme Energieanhäufung in der Mellithsäure in Folge ihrer Constitution zurück. Horstmann.

Calorimetrische Untersuchungen. XXV. Ueber den Wärmewerth der Nahrungsbestandtheile und deren Derivate, von F. Stohmann und H. Langbein (*Journ. für prakt. Chem. N. F.* 44, 336). Stohmann ist in dieser Arbeit wieder zu dem Ausgangspunkt seiner calorimetrischen Studien zurückgekehrt, zur Verbrennungswärme der physiologisch wichtigen Stoffe. Die mit der calorimetrischen Bombe erlangten Resultate sind in folgenden beiden Tabellen zusammengestellt.

I. Eiweissstoffe.

Verbrennungswärme pro Gramm in kleinen Calorien.

Elastin	5961.3	Fleisch III.	5662.6
Pflanzenfibrin	5941.6	Fleisch I.	5640.9
Serumalbumin	5917.8	Blutfibrin	5637.1
Syntonin	5907.8	Harnack's Eiweiss	5553.0
Hämoglobin	5885.1	Wollfaser	5510,2
Milchcaseïn I.	5867.0	Conglutin	5479.0
» II.	5849.6	Hautfibroïn	5355.1
Eidotter	5840.9	Pepton	5298.8
Legumin	5793.1	Chondrin	5130.6
Vitellin	5745.1	Osseïn	5039.9
Eieralbumin	5735.2	Fibroïn	4979.6
Fleischfaser V.	5720.5	Chitin	4650.3
Krystall. Eiweiss	5672.0		

II. Derivate der Eiweissstoffe.

Verbrennungswärme pro Formelgewicht in grossen Calorien bei constantem Druck.

Glycocoll	$C_2H_5NO_2$	234.6 Cal.
Alanin	$C_3H_7NO_2$	387.7 »
Leucin	$C_6H_{13}NO_2$	855.8 »
Sarkosin	$C_3H_7NO_2$	401.2 »
Hippursäure	$C_9H_9NO_3$	1014.5 »
Asparaginsäure	$C_4H_7NO_4$	385.2 »

Harnstoff	CH_4N_2O	152.2 Cal.
Asparagin	$C_4H_8N_2$	463.5 »
Kreatin, krystallisirt .	$C_4H_9N_3O_2, H_2O$	553.3 »
» wasserfrei . .	$C_4H_9N_3O_2$	560.0 »
Harnsäure	$C_5H_4N_4O_3$	460.5 »
Guanin	$C_5H_5N_5O$	586.6 »
Coffeïn	$C_8H_{10}N_4O_2$	1014.9 »

Die jetzt erhaltenen Zahlen bezüglich der Eiweissstoffe unterscheiden sich von den früher vermittelst der Kaliumchloratmethode erhaltenen um einen nahezu constanten kleinen Betrag, was auf eine zur Zeit der früheren Messungen schwer zu vermeidende Ungenauigkeit einer Fundamentalconstanten zurückzuführen ist. Die Kaliumchloratmethode an sich verdient nicht die scharfe Verurtheilung, die ihr zuweilen, namentlich von Berthelot, zu Theil geworden ist. Mit den neueren Bestimmungen von Berthelot und André (vergl. *diese Berichte* XXIII, Ref. 316, 375) stimmen die Resultate der Verfasser im Allgemeinen befriedigend überein. Grössere Abweichungen bei den Eiweissstoffen erklären sich durch ungleiche Zusammensetzung der untersuchten Präparate hinlänglich. Aus der weiteren Discussion der Resultate möge hervorgehoben sein der beträchtliche Unterschied in den Wärmewerthen der Isomeren Alanin und Sarkosin. Die Verfasser führen diesen Unterschied darauf zurück, dass der Wärmewerth einer an Stickstoff gebundenen Methylgruppe bedeutend höher liegt, als wenn die gleiche Gruppe an ein Kohlenstoffatom gebunden ist. Dieser Satz konnte durch andere Beispiele bestätigt werden. Horstmann.

Ueber den osmotischen Druck von Salzen in Lösung, von R. H. Adie (*Journ. chem. Soc.* 1891, 344). Verfasser hat erneute Versuche über den osmotischen Druck nach Pfeffer's Methode unternommen. Die dialytische Scheidewand bildete ein Gefäss aus unglasirtem Porzellan, in welches eine Niederschlagsmembran von Ferrocyankupfer eingelagert war. Die Herstellung des Apparates wird genau beschrieben und der Verfasser erklärt sich mit dessen Wirksamkeit zufrieden. Leider sind die Versuche auf Lösungen von Salzen beschränkt geblieben, bei welchen nach den bisher bekannten Thatsachen einfache Verhältnisse nicht zu erwarten waren. Die beobachteten Drucke waren im Allgemeinen stets grösser als sie nach van 't Hoff's Gesetz ohne Dissociation sein sollten; Temperaturzunahme bewirkte nach einem Versuche die gesetzmässige Drucksteigerung, und in Gemischen war der beobachtete Gesammtdruck annähernd gleich der Summe der Drucke der Bestandtheile. Horstmann.

Ueber die scheinbare Veränderlichkeit des elektrochemischen Aequivalentes des Kupfers, von J. Vanni (*Ann. Phys. Ch. N. F.*

44, 214). Die öfter beobachtete Veränderlichkeit der Angaben des Kupfervoltameters je nach der Grösse der Kathoden rührt, wie Verfasser entscheidend nachweist, von einer Auflösung des Kupfers durch die angesäuerte Kupfersulfatlösung her. Berücksichtigt man den Betrag dieser Auflösung, der durch Versuche bei ungeschlossener Kette gemessen werden kann, so findet man übereinstimmende Zahlen. Man kann aber auch die auflösende Wirkung verschwindend klein machen, indem man den Schwefelsäureüberschuss soweit als möglich verringert. Alsdann zeigen sich keine merklichen Unterschiede mehr. Das elektrochemische Aequivalent des Kupfers, bezogen auf Silber, ergiebt sich unter diesen Umständen = 0.2938, was mit dem Verhältniss der chemischen Aequivalente (0.2934) innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmt. Horstmann.

Ueber den Angriff des Glases durch Wasser und eine elektrische Methode zur Bestimmung desselben, von E. Pfeiffer (*Ann. Phys. Ch. N. F.* 44, 239). Verfasser schlägt vor, die Zunahme der elektrischen Leitfähigkeit des Wassers in Berührung mit Glas zur Messung der Löslichkeit des Glases zu verwerthen. (Siehe auch: Mylius und Förster, *diese Berichte* XXIV, Ref. 863). Horstmann.

Neues Isothermennetz der Kohlensäure, von E. H. Amagat (*Compt. rend.* 113, 446). Verfasser giebt in Tabellen und Curventafeln eine Uebersicht über seine neuen Untersuchungen betr. die Volumänderungen der Kohlensäure mit Druck (bis 1000 Atm.) und Temperatur (bis 258°) ohne weitere Discussion. Horstmann.

Calorimetrische Untersuchungen über den Zustand des Siliciums und Aluminiums im Gusseisen, von F. Osmond (*Compt. rend.* 113, 474). Die mitgetheilten Versuche beziehen sich auf die Frage, ob sich Silicium und Aluminium exothermisch oder endothermisch in Gusseisen löst. Horstmann.

Bildungswärme des Platinbromids und seiner hauptsächlichsten Verbindungen, von L. Pigeon (*Compt. rend.* 113, 476). $PtBr_4$, durch gemässigtes Glühen der krystallisirten Bromwasserstoffverbindung erhalten, löst sich in Wasser mit + 9.9 Cal. und die Reduction des gelösten Bromids durch Cobalt entwickelt + 93.6 Cal. Die Bildungswärme der wässrigen Lösung aus Pt, Br_4 und Wasser beträgt demnach 52.3 Cal., und diejenige des wasserfreien Bromids 42.4 Cal. Die Auflösung von $PtBr_4$ in wässriger Bromwasserstofflösung ergab 18.3 Cal. und die Auflösung der Verbindung $PtBr_6H_2 + 9H_2O$: —2.9 Cal. Die Zahlen sind alle nahe gleich den für die entsprechenden Chlorverbindungen beobachteten (vergl. *diese Berichte* XXIV, 513). Horstmann.

Zur Lehre von der Verdunstung, von C. Schall und L. Kossakowsky (*Zeitschr. physikal. Ch.* VIII, 241). Fortsetzung und Schluss der *diese Berichte* XXIV, Ref. 613 erwähnten Abhandlung. Die mitgetheilten Resultate, in ausführlichen Tabellen zusammengefasst, lassen sich in entsprechender Kürze nicht auszüglich wiedergeben.

Horstmann.

Der Energieinhalt und seine Rolle in Chemie und Physik, von F. Wald (*Zeitschr. physikal. Ch.* VIII, 272). Polemische Bemerkung gegen die gleichbetitelte Abhandlung von Meyerhoffer (vergl. *diese Berichte* XXIV, Ref. 548).

Horstmann.

Ueber die Natur der colloidalen Lösungen, von C. Barus und C. A. Schneider (*Zeitschr. physikal. Ch.* VIII, 278). Die Verfasser suchen durch Experimente und theoretische Betrachtungen nachzuweisen, dass die sog. colloidalen Lösungen (des Silbers namentlich) nichts anderes sind als Suspensionen äusserst fein vertheilter Materie in Wasser.

Horstmann.

Ueber ein Theorem von J. Willard Gibbs, von P. Duhem (*Zeitschr. physikal. Ch.* VIII, 337). Das Theorem, für welches Verfasser den ausführlichen thermodynamischen Beweis giebt, bezieht sich auf das Gleichgewicht eines Gemisches zweier flüchtiger Flüssigkeiten in Berührung mit ihren Dämpfen.

Horstmann.

Die Berechnung des Siedepunktes einer beliebigen Flüssigkeit unter jeglichem Druck, von G. Hinrichs (*Zeitschr. physikal. Ch.* VIII, 341). Die Speculationen des Verfassers müssen im Original nachgesehen werden.

Horstmann.

Einige Beobachtungen auf kryoskopischem Gebiet, von A. van Bijlert (*Zeitschr. physikal. Chem.* VIII, 343). Für die Theorie des Gefrierpunktes von Lösungen ist die Frage von grosser Wichtigkeit, ob unter Umständen ein Theil der gelösten Substanz mit dem Lösungsmittel zugleich auskrystallisiren könne, weil durch dieses Mitkrystallisiren grosse Unregelmässigkeiten (zu geringe Depression oder gar Erhöhung des Gefrierpunktes) erklärt werden können (van 't Hoff, vergl. *diese Berichte* XXIII, Ref. 373). Die experimentelle Bestätigung dieser Erklärung stösst jedoch auf Schwierigkeiten, weil es im Allgemeinen nicht möglich ist, die ausgeschiedene Krystallmasse von der anhaftenden Mutterlauge völlig zu befreien. Diese Schwierigkeit überwand Verfasser durch einen Kunstgriff. Er fügte zu der Lösung mit abnormem Gefrierpunkt (z. B. Thiophen in Benzol) eine dritte Substanz, welche in dem betr. Lösungsmittel normale Gefrierpunktserniedrigung bewirkt und welche sich zugleich quantitativ leicht bestimmen lässt. Im angeführten Beispiel eignete sich z. B. das Jod sehr gut für diesen Zweck. Da das Jod in die Krystallmasse

nur durch die anhaftende Mutterlauge gelangen kann, so genügt es, den Jodgehalt der Mutterlauge und der Krystallmasse zu bestimmen, um zu erfahren, wieviel von der Mutterlauge den Krystallen anhaftet. Dadurch erfährt man zugleich, wieviel von der zweiten gelösten Substanz (Thiophen) durch dieselbe Mutterlauge in die Krystallmasse hineingekommen ist. Ergiebt die Analyse der Krystallmasse einen grösseren Gehalt, so muss der Ueberschuss in fester Form mit den Krystallen des Lösungsmittels sich ausgeschieden haben. Natürlich ist es zweckmässig, die Krystalle möglichst vollständig von der Mutterlauge zu trennen, wenn man entscheidende Resultate erlangen will. Verfasser beschreibt in mehreren Fällen, wie sich die Versuche durchführen lassen. In dem angeführten Beispiel ergab sich zweifellos, dass Thiophen mit Benzol zusammen in erheblicher Menge auskrystallisirt, wodurch also die zu geringe Gefrierpunktsdepression erklärt wird. In einem ähnlichen Falle (*m*-Kresol in Phenol gelöst) zeigte die Methode kein Mitkrystallisiren an. Dagegen schieden sich aus β-Naphtol-Naphtalin-Lösungen und aus Antimon-Zinn-Lösungen (mit Zusatz von Silber untersucht), die beide erhöhten Schmelzpunkt zeigen, sehr beträchtliche Mengen der gelösten Substanz zugleich mit dem festen Lösungsmittel aus. Auch in diesen Fällen ist also van 't Hoff's Erklärung gerechtfertigt. Horstmann.

Ueber den dreifachen Punkt, von P. Duhem (*Zeitschr. physikal. Chem.* VIII, 367). Thermodynamische Betrachtungen, die vorwiegend physikalisches Interesse haben. Horstmann.

Ueber die Umsetzung von Oxyden und Hydroxyden schwerer Metalle mit Halogenverbindungen der Alkalien, von W. Bersch (*Zeitschr. physikal. Chem.* VIII, 383). Es ist bekannt, dass manche Oxyde bezw. Hydroxyde schwerer Metalle sich mit Halogenalkalien derart umsetzen können, dass Alkali frei wird. Die Umsetzung ist jedoch vollständig nur, wenn die Halogenverbindung des Metalles unlöslich ist. Im anderen Falle stellt sich ein Gleichgewichtszustand her, bei welchem freies Alkali neben dem löslichen Halogenmetall in der Lösung sich befindet. Diese Erscheinung hat Verfasser näher quantitativ untersucht an den Oxyden des Quecksilbers, des Kadmiums und des Bleies in Wechselwirkung mit den Chloriden, Bromiden, Jodiden und Rhodaniden des Natriums und Kaliums. Die Menge des freien Alkalis zeigte sich, in Uebereinstimmung mit der Theorie, abhängig von dem Grade der elektrolytischen Dissociation des löslichen Halogenmetalls. Je stärker diese Dissociation, desto geringer die Menge des freien Alkalis. Quecksilberoxyd z. B. zersetzt viel mehr Jodkalium als Chlorkalium, während die Nitrate der Alkalien nicht angegriffen werden, weil eben Jodquecksilber mehr dissociirt ist (besser leitet) als Chlorquecksilber und weil sich

Quecksilbernitrat wie ein guter Elektrolyt verhält. — Mit steigender Temperatur steigt die Menge des freien Alkalis, wenn die Umsetzungswärme negativ ist (z. B. HgO und KCl oder KBr); sie nimmt dagegen ab, wenn die Umsetzung exothermisch ist (z. B. HgO mit KCNS). — Der Betrag der Umsetzung scheint nur von dem Halogen, nicht von dem damit verbundenen Metall abhängig; wenigstens erreicht die Umsetzung des HgO mit LiCl, $SrCl_2$, $BaCl_2$ nahe denselben Betrag wie mit KCl und NaCl. Die Herstellung des Gleichgewichts erfolgt rascher bei höheren Temperaturen und am schnellsten mit den Jodverbindungen. Horstmann.

Bemerkung, von W. Muthmann (*Zeitschr. f. physik. Chem.* VIII, 396.) Verfasser berichtigt eine gelegentliche Behauptung von Retgers betreffend die Isomorphie zwischen Schwefel, Selen und Tellur. Horstmann.

Ueber die Geschwindigkeitscoëfficienten der Basen, von St. Bugarszky (*Zeitschr. f. physikal. Chem.* VIII, 398). Verfasser verglich die Affinitätsgrössen der Hydroxyde von K, Na, Li, Ba, Sr und Ca durch die Verseifungsgeschwindigkeit von Methylacetat. Die erhaltenen Zahlen sind alle nahe gleich gross und entsprechen den Leitfähigkeiten. Horstmann.

Bemerkungen zu Herrn E. Wiedemann's Aufsatz: Ueber Neutralisationswärmen, von S. Arrhenius (*Zeitschr. f. physikal. Chem.* VIII, 419). Verfasser zeigt die Unrichtigkeit der Behauptungen gegen die Dissociationstheorie, die in dem genannten Aufsatze enthalten sind (vergl. *diese Berichte* XXIV, Ref. 615.) Horstmann.

Schmelzpunkt einiger binärer organischer Systeme, von L. Vignon (*Compt. rend.* 118, 471; siehe *diese Berichte* XXIV, Ref. 734). Verfasser vermischt zwei organische Verbindungen, die nach gewöhnlicher Annahme nicht chemisch aufeinander einwirken (zwei Kohlenwasserstoffe, Phenole, Amine etc.) in wechselnden Mengen, und untersucht die Aenderungen des Schmelzpunktes mit der Zusammensetzung des Gemisches. Die beobachteten Schmelzpunkte liegen meistens unter dem für die Mischung berechneten arithmetischen Mittel und die darstellende Curve zeigt an tiefster Stelle einen Umkehrpunkt. Aus dieser Erscheinung schliesst Verfasser, dass die Bestandtheile der betr. Mischung nach festem Verhältniss verbunden seien. In den anderen Fällen dagegen, wo die Curve über den arithmetischen Mittelwerthen verläuft, sollen solche moleculare Verbindungen nicht bestehen. Die neuere Theorie des Schmelzpunktes von Lösungen gelangt bekanntlich zu gerade entgegengesetzten Schlüssen. Horstmann.

Ueber Affinitätsgrössen organischer Säuren und ihre Beziehungen zur Constitution derselben, von P. Walden (*Zeitschr.*

für physik. Chemie VIII, 433). Nach einem historischen Ueberblick über sämmtliche Arbeiten, welche sich bisher mit den Beziehungen zwischen elektrischer Leitfähigkeit chemischer Verbindungen und den chemischen Eigenschaften derselben befasst haben, giebt Verfasser zunächst einige Messungen über die Leitfähigkeit saurer Natronsalze mehrbasischer, organischer Säuren. Es geht daraus hervor, dass sich die sauren Salze hinsichtlich ihrer Leitfähigkeit wie selbstständige Individuen verhalten. Man kann aus der Leitfähigkeit der Neutralsalze oder der freien Säuren im Allgemeinen keinen zuverlässigen Schluss auf die der sauren Salze machen. — Alsdann werden umfangreiche Beobachtungen über Dicarbonsäuren mitgetheilt, deren Leitvermögen Verfasser zum Theil erstmals gemessen, zum Theil neu controllirt und bestätigt hat. Aus der Discussion der an interessanten Details reichen Resultate können hier nur einige Bemerkungen hervorgehoben werden. Eine Zusammenstellung von substituirten Malonsäuren ergiebt, dass alle Monoalkylderivate schwächer, alle Dialkylderivate stärker sind, als die Malonsäure selbst. Ausnahmen bilden jedoch die Aethylmethylmalonsäure, welche nahe dieselbe Constante besitzt wie die Malonsäure, und die Dimethylmalonsäure, welche die schwächste von allen untersuchten Derivaten ist. — Die Leitfähigkeit der Bernsteinsäure wird durch Alkylsubstitution immer verstärkt. Die Leitfähigkeit nimmt zu mit steigender Anzahl der Substituenten. Durch den Eintritt von drei Alkylen wird die Constante um das 8fache etwa erhöht. Die mehr positive oder negative Natur der Substituenten hat dabei keinen merklichen Einfluss. Unter den bisubstituirten Säuren haben die mit symmetrischer Anordnung grösseres Leitvermögen. Auf die weiteren Untersuchungen über Glutar- und Pimelinsäuren, und über Aminderivate der Dicarbonsäuren sei nur hingewiesen. Horstmann.

Ueber die Löslichkeit von Mischkrystallen, speciell zweier isomorpher Körper. Die Löslichkeit der Mischkrystalle von $KClO_3$ und $TlClO_3$, von J. W. Bakhuis-Roozeboom (*Zeitschr. f. physikal. Chem.* VIII, 504 und 531). Ueber die Löslichkeit von Mischkrystallen isomorpher Substanzen herrscht bisher ziemlich grosse Unklarheit, nach des Verfassers Ansicht hauptsächlich deshalb, weil man wohl viele einzelne Beispiele untersucht hat, aber keines mit ausreichender Genauigkeit und Vollständigkeit, und weil man zweitens keinen theoretischen Leitfaden zur Hand hatte, der die verwickelten Erscheinungen zu sichten gestattet hätte. In letzterer Hinsicht bewährt sich wieder die thermodynamische Theorie der coexistirenden Phasen. Nimmt man dazu mit van't Hoff die Voraussetzung an, dass die Mischkrystalle sich in thermodynamischer Beziehung nicht wie ein rein mechanisches Gemenge verhalten, sondern dass sie eine »feste Lösung« bilden, deren Zusammensetzung (innerhalb gewisser Grenzen) conti-

nuirlich veränderlich ist, so gelangt man zunächst zu dem Schluss, dass jedem Mischung-verhältniss in den Krystallen eine bestimmte, continuirlich veränderliche, Zusammensetzung und Concentration der Lösung entsprechen muss. Eine Uebersicht über die möglichen Gleichgewichtsverhältnisse lässt sich alsdann gewinnen durch Betrachtungen, wie sie in dem analogen Falle der Verdampfung eines Gemisches zweier flüchtigen Flüssigkeiten von Konowalow (vergl. *diese Berichte* XIV, 2224, 2678) durchgeführt worden sind. Auf diesem Wege findet der Verfasser, dass die Zusammensetzung der Mischkrystalle während fortschreitender Ausscheidung aus beliebiger Lösung sich im Allgemeinen ändern muss, und zwar in der Art, dass immer leichter lösliche Systeme zur Ausscheidung kommen. Das leichtlöslichste System kann nun aber erstens einer der Bestandtheile sein; alsdann gelangt man schliesslich zur reinen Lösung dieses Bestandtheils. Zweitens kann eine bestimmte Mischung leichter löslich sein, als jeder der beiden Bestandtheile. Alsdann nähert sich die Zusammensetzung der Lösung derjenigen dieser Mischung und wird schliesslich derselben gleich, so dass bei weiterer Ausscheidung die Zusammensetzung beider Phasen ungeändert bleibt. Drittens endlich können beide Bestandtheile leichter löslich sein, als eine bestimmte Mischung, deren Löslichkeit selbst ein Minimum ist. Wenn die Lösung die Bestandtheile in eben diesem Mischungsverhältniss enthält, so geschieht die Ausscheidung wieder bei constant bleibender Zusammensetzung beider Phasen. Bei jedem anderen Verhältniss der gelösten Stoffe entfernt sich die Zusammensetzung der Lösung von der des schwerstlöslichen Systems, und so bleibt schliesslich, je nach dem ursprünglichen Mengenverhältniss, der eine oder der andere Bestandtheil allein in der Lösung zurück. Diese Sätze gelten, wenn die Mischkrystalle beide isomorphe Substanzen in jedem Verhältniss gemischt enthalten können. In Wirklichkeit scheint aber der Fall häufiger, dass die Reihe der möglichen Mischungen eine Lücke aufweist. In diesem Falle kommen in einem gewissen Intervall zwei Arten von Mischkrystallen zugleich zur Ausscheidung, und, so lange dies geschieht, muss die Zusammensetzung der Lösung constant und unabhängig von dem Mengenverhältniss der Bestandtheile in den festen Theilen des Systems sein. Dann sind aber wieder zwei Fälle möglich: Die grösste Löslichkeit kann erstens dem System zukommen, welches die beiden Arten Mischkrystalle zugleich enthält. Jede beliebige Lösung nähert sich dann während der Krystallausscheidung jener Zusammensetzung, die mit diesem System im Gleichgewicht ist und aus der sich weiterhin beide Arten von Mischkrystallen gleichzeitig ausscheiden. — Wenn andernfalls einer der Bestandtheile die grösste Löslichkeit besitzt, so bleibt die Zusammensetzung der Lösung ebenfalls constant, solange beide Arten von Mischkrystallen nebeneinander vorhanden sind; aber mit fortschreitender Krystallausscheidung muss sich die eine Art all-

mählich in die andere umwandeln, und sobald diese Umwandlung beendigt ist, ändert sich die Zusammensetzung der Lösung wieder und zwar so, dass sie schliesslich nur noch jenen löslichsten Bestandtheil allein enthält. — Das bisher vorhandene Beobachtungsmaterial ist in den seltensten Fällen vollständig genug, um zu entscheiden, welche Art des Gleichgewichts man vor sich hat. Die im Weiteren mitgetheilte Untersuchung über die Löslichkeit von Mischkrystallen von $KClO_3$ und $TlClO_3$ ist das erste Beispiel, auf welches die theoretischen Betrachtungen mit Sicherheit angewendet werden können. Die beiden Substanzen mischen sich nicht in jedem Verhältniss; Mischkrystalle mit einem Gehalt an $KClO_3$ zwischen 36.3 und 98 pCt. bestehen nicht. Wenn die Lösung einen Gehalt von 93.3 pCt. $KClO_3$ erreicht hat, scheiden sich zwei Arten von Mischkrystallen, nach den angegebenen Grenzverhältnissen zusammengesetzt, aus. Dieselben konnten vermittelst Methylenjodür-Benzol-Mischungen von einander getrennt und analysirt werden. Die Zusammensetzung der Lösung bleibt bei weiterer Ausscheidung ungeändert. Man hat es also mit dem vorletzt erwähnten Falle zu thun. — Die Resultate seiner Beobachtungen hat Verfasser noch weiteren Rechnungen unterworfen, um einer Bestätigung der Annahme van't Hoff's von der Analogie zwischen festen und flüssigen Lösungen zu erhalten. Doch gelangte er noch nicht zu einem befriedigenden Resultate.

Horstmann.

Ueber Salzbildung in alkoholischer Lösung, von Ch. M. van Deventer und L. Th. Reicher (*Zeitschr. physikal. Ch.* VIII, 536). Die Verfasser geben folgende Resultate, die sie bei Fortsetzung ihrer Untersuchung erlangten (vergl. *diese Berichte* XXIII, Ref. 267), nachdem sie gewisse Schwierigkeiten beim Arbeiten mit Alkohol als calorimetrische Flüssigkeit überwunden hatten. Die angewandten alkoholischen Lösungen mussten stark verdünnt genommen werden (ca. 300 Mol. Alk.), um übereinstimmende Zahlen zu erlangen.

Na-Aethylat	+	$C_2H_4O_2$	(Alk. Lsg.)	= Na-Acetat	(Alk. Lsg.)	+	C_2H_6O	+ 7.3 Cal.
K-	»	+ $C_2H_4O_2$	»	= K- »	»	+	»	+ 7.5 »
K-	»	+ $2C_2H_4O_2$	»	= K-Biacetat	»	+	»	+ 7.8 »
Na-	»	+ $C_6H_5.CO_2H$	»	= $Na.C_6H_5.CO_2$	»	+	»	+ 6.45 »
Na-	»	+ ClH	»	= $NaCl$	(fest)	+	»	+11.2 »
Na-	»	+ BrH	»	= $NaBr$	(Alk. Lsg.)	+	»	+12.4 »
Na-	»	+ JH	»	= NaJ	»	+	»	+11.2 »

Horstmann.

Ueber künstliche Färbung von Krystallen, von O. Lehmann (*Zeitschr. physikal. Ch.* VIII, 543). Durch Zufall machte Verfasser die Erfahrung, dass die Bernsteinsäure besonders leicht mit kleinen Mengen fremder Substanzen zusammenkrystallisiren kann, unter erheblicher Aenderung des Krystallhabitus. Um die Erscheinung näher zu

studiren, versuchte er den Krystallen Farbstoffe beizumischen mit überraschendem Erfolg. Eine grosse Zahl von Farbstoffen färben die Krystalle der Bernsteinsäure und machen dieselben meistens zugleich dichroïtisch. Der letztere Umstand macht es zweifellos, dass der Farbstoff in die Krystallstructur eingefügt wird, obgleich von Isomorphismus keine Rede sein kann. — Im weiteren Verlaufe der Untersuchungen zeigte sich, dass viele andere organische Säuren gleicher Weise gefärbte Krystalle bilden können. Horstmann.

Ueber die Aenderung der empirischen und theoretischen Isothermen von Gemengen zweier Stoffe mit der Temperatur, von Ad. Blümcke (*Zeitschr. physikal. Ch.* VIII, 554). Vergl. *diese Berichte* XXIII, Ref. 624, XXIV, Ref. 63. Horstmann

Ueber mehrbasische Säuren, von W. Ostwald (*Ber. kgl. sächs. Ges. Wissensch. Leipzig* 1891. *Math. phys. Kl.*, 228). Wenn in eine Carbonsäure eine zweite Carboxylgruppe eintritt, so wird dadurch die Säureeigenschaft (d. h. die Ionenspaltung) verstärkt, dem negativen Charakter des CO_2H entsprechend, und zwar ist die Verstärkung um so beträchtlicher, je näher die beiden CO_2H in dem Molekül zu stehen kommen. Diese Wirkung erscheint nun aber nicht als eine gegenseitige. Die beiden Carboxylwasserstoffe werden im Allgemeinen mit sehr ungleicher Leichtigkeit als Ionen abgespalten, auch bei völlig symmetrischer Structur des Moleküls. Es machen sich hier Einflüsse geltend, die Verfasser jetzt durch consequente Weiterführung der Dissociationslehre aufzuklären sucht. Wenn an einem mehrbasischen Säuremolekül ein H als positives Ion abgespalten ist, bleibt als negatives Ion der Rest des Moleküls mit entsprechender Ladung von negativer Elektricität, die man sich an der Bindestelle des abgeschiedenen H localisirt denken muss. Soll nun ein zweites H abgespalten werden, so muss dieser Molekülrest eine zweite solche negative Ladung aufnehmen. Dieser zweite Vorgang muss aber durch die abstossende Wirkung der gleichnamigen Elektricitäten aufeinander erschwert sein, und zwar um so mehr, je näher die beiden Ladungen an dem zweiwerthigen Ion liegen. Dieser Satz erklärt alle bisher bekannten Beobachtungen über das Verhalten der mehrbasischen Säuren auf verschiedenen Stufen der Ionisation. — Verfasser bespricht ferner, wie man die Constanten der Dissociation für die verschiedenen Stufen numerisch bestimmen könne, und vergleicht endlich noch die neue Auffassung der sauren Salze mit der früher üblichen. Horstmann.

Chemische Fernwirkung, von W. Ostwald (*Ber. der Königl. sächs. Ges. der Wissensch.*, *Leipzig* 1891, *Math. nat. Kl.*, 239). Verfasser bespricht einige Versuche, die, zum Theil schon lange bekannt, durch ihre Deutung im Sinne der Ionendissociationslehre erhöhtes In-

teresse gewinnen. Man denke sich einen Bügel aus (amalgamirtem) Zink und Platin in eine Lösung von Kaliumsulfat eingesenkt, so, dass die Flüssigkeit zwischen den beiden Metallen durch eine poröse Scheidewand getheilt ist. Das Zink wird alsdann nicht angegriffen, da es amalgamirt ist, auch dann nicht, wenn man die umgebende Flüssigkeit ansäuert; sobald man aber einige Tropfen Schwefelsäure in die Nähe des Platins bringt, beginnt das Zink sich aufzulösen, während Wasserstoff am Platin entweicht. Es findet also gewissermaassen eine chemische Fernwirkung der Säure auf das Zink statt. Mit Hülfe des Galvanometers überzeugt man sich leicht, dass dieselbe durch die Leitfähigkeit des Metallbügels für die Elektricität vermittelt wird. Nach der Ionentheorie ist nun der Vorgang folgendermaassen aufzufassen: Die Atome des metallischen Zinks haben ein gewisses Bestreben als positive Ionen in die Lösung überzugehen (»Lösungstension« nach Nernst). Das Metall muss sich dabei mit einer Menge negativer Elektricität beladen, welche der positiven Ladung der ausgetretenen Zinkionen entspricht. Es bildet sich also eine Potentialdifferenz zwischen Lösung und Metall aus, welche die positiven Ionen aus der Flüssigkeit an das Metall herandrängen und schliesslich den weiteren Austritt neuer Zinkionen verhindern wird. Dieser Gleichgewichtszustand würde sehr bald erreicht sein, da die Ladungen der Ionen ungeheuer gross sind. Die Auflösung des Zinks könnte aber fortdauern, wenn andere positive Ionen aus der Lösung sich ausscheiden und ihre elektrische Ladung an das Metall abgeben könnten. Kupferionen z. B. können auf diese Art durch Zinkionen direct verdrängt werden. Zur Abscheidung der Kaliumionen der Sulfatlösung jedoch genügen die vorhandenen Potentialdifferenzen nicht, da die Kaliumatome ihre elektrische Ladung sehr fest gebunden halten. Auch die Wasserstoffionen einer zugesetzten Säure vermögen an das Zink ihre positiven Ladungen nicht zu übertragen. Es beruht ja eben der betrachtete Vorgang auf der starken Tendenz des metallischen Zinks, positive Elektricität an austretende Ionen abzugeben. Bei anderen Metallen aber, und speciell bei dem Platin, ist diese Tendenz viel geringer. An dem Platin können sich daher die H-Ionen ihrer elektrischen Ladung entledigen und als H_2 frei werden. In derselben Weise wie Platin wirken die Verunreinigungen des metallischen Zinks durch Kohle etc., welche dasselbe in Säuren löslich machen. Aber auch andere Einflüsse, welche die Auflösung von Metallen ermöglichen, wo diese durch directe Verdrängung anderer Ionen nicht möglich ist, gestatten nach denselben Principien eine Erklärung, welche durch »Fernwirkung« bei geeigneter Versuchsanordnung anschaulich gemacht werden kann. Die Oxydationsmittel wirken nach des Verfassers Anschauung durch Vernichtung freier, positiver Ionen, die sie in Nichtelektrolyte überführen, oder durch den gleichwerthigen Vorgang der Erzeugung negativer Ionen, wodurch die Ab-

gabe positiver Ladungen an das aufzulösende Metall ermöglicht wird. Ein einfaches Beispiel für die erste Art der Wirkung bietet z. B. die langsame Auflösung des Kupfers in Schwefelsäure unter Mitwirkung des Sauerstoffs der Luft. Die Wasserstoffionen verbinden sich mit diesem Sauerstoff zu dem Nichtelektrolyten Wasser und machen so die Bildung einer entsprechenden Anzahl von Cu-Ionen möglich. — Bei der Auflösung des Goldes in Chlorwasser spalten sich die Chlormoleküle in negativ geladene Chlorionen und ermöglichen dadurch den Uebertritt einer entsprechenden Anzahl positiv geladener Goldionen in die Lösung. Bringt man Gold in Kochsalzlösung und verbindet dasselbe metallisch mit Platin, welches in einer mit Chlor gesättigten Kochsalzlösung steht, so findet jetzt die Auflösung des Goldes durch »Fernwirkung« statt, sobald die beiden Flüssigkeiten in leitende Verbindung gesetzt werden. — Mit ausserordentlicher Leichtigkeit und Sicherheit können auf Grundlage der Theorie der freien Ionen alle die Verhältnisse beurtheilt werden, welche mit der Bildung elektrischer Ströme durch chemische Vorgänge zusammenhängen. Und diese Thatsache spricht, wie Verfasser zum Schlusse bemerkt, mehr zu Gunsten der Theorie, als alle polemischen Erörterungen.

Horstmann.

Ueber die Existenz der sauren und basischen Salze einbasischer Säuren in sehr verdünnten Lösungen, von D. Berthelot (*Compt. rend.* 118, 641). Wenn man die verdünnte Lösung eines Neutralsalzes mit einem Ueberschuss der (löslichen) Base oder Säure versetzt, so ändert sich das elektrische Leitvermögen proportional mit der Menge des Zusatzes, ausgenommen für die ersten Antheile: Bei graphischer Darstellung würde die Abhängigkeit des Leitvermögens von der Zusammensetzung der Lösung durch zwei gerade, nicht parallele Linien angedeutet werden, die in der Nähe des Punktes, welcher dem Neutralsalz entspricht, durch ein gekrümmtes Curvenstück verbunden sind. Die mitgetheilten Versuche sind mit Chlorbaryum, Barytwasser und Chlorwasserstoff angestellt. In der beschriebenen Erscheinung sieht Verfasser den Beweis, dass in den verdünnten Lösungen noch saure und basische Salze sich bilden.

Horstmann.

Ueber die Emissionsspektra des Neodym- und Praseodymoxydes und über neodymhaltige Leuchtsteine, von Ludwig Haitinger (*Monatsh. f. Chem.* 12, 362—367). Siehe die Zeichnungen im Original.

Gabriel.

Ueber Bromostannate, von Letteur (*Compt. rend.* 118, 540 bis 542). Die folgenden Doppelsalze werden durch Vermischen concentrirter Lösungen der betreffenden beiden Componenten und Verdunsten der Lösung erhalten, bilden gelbe Krystalle und werden durch viel

Wasser unter Abscheidung von Zinnsäure zerlegt. $SnBr_4(NH_4Br)_2$, $SnBr_4\,2NaBr + 6H_2O$, $SnBr_4\,2LiBr + 6H_2O$, $SnBr_4 . MgBr_2 + 10H_2O$. Gabriel.

Neue krystallisirte Eisenoxychloride, von G. Rousseau (*Compt. rend.* 118, 542—544). Im Anschluss an seine frühere Untersuchung (vergl. *diese Berichte* XXIII, Ref. 428) hat Verfasser eine 85—90-procentige Eisenchloridlösung bis auf 225—280° erhitzt und rothbraune Blättchen von $2Fe_2O_3 . Fe_2Cl_6$ erhalten, während zwischen 300—340° braunschwarze Blätter von $3Fe_2O_3 . Fe_2Cl_6$ auftraten. Gabriel.

Ueber die Lösung des Chlorwismuths in gesättigten Kochsalzlösungen und über basisch-salicylsaures Wismuth, von H. Causse (*Compt. rend.* 118, 547—549). Aehnlich der Salzsäure und dem Salmiak (vergl. *diese Berichte* XXIV, Ref. 592) vermag Kochsalz die in wässeriger Lösung erfolgende Dissociation der Wismuthsalze hintanzuhalten. — Wenn man eine concentrirte, kochsalzhaltige Wismuthnitratlösung mit einer kochsalzhaltigen, basischen Natriumsalicylatlösung vermischt, so fällt in mikroskopischen Prismen $C_7H_5(BiO)O_3 + H_2O$. Gabriel.

Ueber directe Vereinigung von Metallen mit Chlor und Brom, von Henri Gautier und Georges Charpy (*Compt. rend.* 118, 597—600). Während Kalium bei gewöhnlicher Temperatur sich unter Explosion und Entzündung mit Brom verbindet, reagirt Natrium nach Merz und Weith selbst bei 150° nicht auf Brom. Verfasser haben analoge Versuche mit einigen Metallen (Drähten) und trockenem Brom und Chlor im Dunkeln angestellt und folgende Gewichtsverminderungen der Metalle (in Procenten) beobachtet:

	Brom löst			Chlor löst
	bei 15° (8 Tage)	bei 15° (4 Mon.)	bei 100° (8 Tage)	bei 15° (4 Mon.)
Mg	0	0	0.19	0
Zn	0.289	0.487	0.63	0
Fe	0.210	0.440	23.27	0.740
Cu	0.371	1.740	6.62	3.241
Ag	0.003	0.540	»	0.673.

Aluminium dagegen entzündet sich mit Brom und mit Chlor. Anders liegen die Verhältnisse bei gleichzeitiger Anwesenheit von Wasser: mit Bromwasser geben Magnesium und Aluminium Wasserstoff und Metalloxybromid und werden Zink, Eisen und Kupfer ohne Gasentwicklung gelöst. Gabriel.

Chemische Theorie des Schiesspulvers [2. Abhandlung], von H. Debus (*Lieb. Ann.* 265, 257). Der Verfasser legt in dieser Arbeit die Betrachtungen vor, welche ihn zu der in seiner früheren Arbeit (*Lieb. Ann.* 218, 15 und *diese Berichte* XV, 1338a, 2234*b*)

aufgestellten Gleichung zur Berechnung der relativen Energie des Schiesspulvers (Schwarzpulvers) geführt haben. Er zeigt, inwieweit seine Berechnungen sich mit den vorliegenden experimentellen Resultaten decken, erörtert die Beziehungen der Zusammensetzung des Schiesspulvers zu der grössten Gas- resp. Wärmeentwickelung bei der Explosion und erklärt eingehender die Eigenschaften verschiedener Pulversorten auf Grund solcher Betrachtungen. Auf die Einzelheiten der sehr umfangreichen theoretischen Arbeit kann hier nicht eingegangen werden.

Wiu.

Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd und gesättigter Kohlensäurelösung auf metallisches Magnesium, von G. Giorgis (*Atti d. R. Acc. d. Lincei. Rndct.* 1891. I. Sem. 461—464; *Gazz. chim.* XXI, 1, 510—513). Reines Magnesium wird in sehr geringer Menge von neutralem Wasserstoffsuperoxyd oxydirt; das entstehende Oxyd ist in reinem Wasser unlöslich, und die von Weltzien (Gmelin-Kraut II, 430) beobachteten Erscheinungen waren wahrscheinlich Unreinigkeiten zuzuschreiben, welche in den angewandten Substanzen enthalten waren. Wasser sowohl wie Wasserstoffsuperoxyd, welche mit Kohlensäure gesättigt sind, verwandeln Magnesium in sein neutrales Carbonat, welches als $MgCO_3$, 3 aq auskrystallisirt. Die wässrige Lösung von Kohlensäureanhydrid wirkte wie eine wahre Säure, indem sich Magnesium in ihr unter Wasserstoffentwickelung auflöst; man hat so ein leichtes und bequemes Mittel, neutrales Magnesiumcarbonat zu erhalten.

Foerster.

Einfluss der Borsäure auf das elektrische Leitvermögen der wässrigen Lösungen organischer Säuren, von G. Magnanini (*Gazz. chim.* XXI, 2, 215—228). Ebenso wie durch Borsäurezusatz das elektrische Leitvermögen von wässrigen Weinsäurelösungen stark erhöht wird (*diese Berichte* XXIII, Ref. 543), so ist es auch bei anderen Oxysäuren der Fall. Die Vermehrung der Leitfähigkeit nimmt bei gesteigertem Borsäurezusatz zu; für dieselbe Menge hinzugefügter Borsäure nimmt aber diese Zunahme bei gesteigerter Verdünnung ab, um schliesslich gleich Null zu werden, indem die durch das Wasser bewirkte hydrolytische Spaltung der ursprünglich entstandenen Borsäure-Oxysäureverbindung sich bemerkbar macht. Bei den einzelnen Säuren sind die durch Borsäurezusatz bewirkten Veränderungen des Leitungsvermögens sehr beträchtlich, wie bei der Mandelsäure, bei anderen, z. B. der Glykolsäure, sind sie verhältnissmässig gering. Es wurden genauer ausser diesen Säuren noch die Salicylsäure, Glycerinsäure und Milchsäure untersucht und die erhaltenen Resultate durch umfangreiche Zahlentabellen erläutert. Eine Vermehrung der Leitfähigkeit wurde festgestellt für die Oxybuttersäure, Protocatechusäure, Aepfelsäure und Citronensäure. Borsäurezusatz bewirkt ferner eine

Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit bei wässrigen Lösungen von Phenolen. Dieselbe ist meist unerheblich; so bei Resorcin und Hydrochinon; ähnlich verhalten sich Phenol, *o*- und *p*-Kresol, Guajakol und Phloroglucin, während Brenzkatechin und Pyrogallol eine Ausnahme machen, indem bei diesen die Zunahme der Leitfähigkeit sehr beträchtlich ist. Das bezeichnete Verhalten der Oxysäuren ist ein so allgemeines, dass man es für eine charakteristische Eigenschaft dieser Körperklasse ansprechen darf, zumal die Vermehrung der Leitfähigkeit der Oxysäuren eine viel beträchtlichere ist, als sie nach früheren Untersuchungen (*diese Berichte* XXIII, Ref. 542) bei mehrwerthigen Alkoholen hervorgerufen wird, wenn ihre wässrigen Lösungen mit Borsäure versetzt werden. Besonders unterscheiden sich aber in der genannten Beziehung die Oxysäuren von den Säuren, welche kein Hydroxyl enthalten. Das genauere Studium des Verhaltens von Essigsäure, Benzoësäure, Buttersäure, Bernsteinsäure, Krotonsäure, wie einzelne Versuche mit Brenzweinsäure, Dehydracetsäure, Ameisensäure, Oxalsäure, Valeriansäure, Monochloressigsäure, Lävulinsäure, Camphersäure haben gezeigt, dass die Leitfähigkeit dieser Säuren durch Borsäurezusatz nicht geändert wird. Foerster.

Ueber den zweiten Lehrsatz der Thermodynamik und seine Anwendung auf die chemischen Erscheinungen, von H. Le Chatelier (*Bull. soc. chim.* [3] 5, 837—840). Es wird nachzuweisen gesucht, dass Carnots Lehrsatz in der Form, welche ihm vom Entdecker gegeben worden ist, für das Studium der Gesetze von Gleichgewicht und Bewegung des Systemes einer chemischen Verbindung sich förderlicher erweise, als die beiden Lehrsätze von Clausius. Schertel.

Organische Chemie.

Ueber Einwirkung von Jodwasserstoff auf Chinin und das Isochinin, von Ed. Lippmann und F. Fleissner (*Monatsh. f. Chem.* 12, 327—337). Aehnlich dem Cinchonin vermag Chinin nach Königs und Comstock (*diese Berichte* XX, 2519) sich mit 3 Mol. Chlor- oder Bromwasserstoff zu vereinigen, indem 2 Moleküle der Säure an den Stickstoff treten, während das dritte sich an 2 doppelt gebundene Kohlenstoffatome anlagert. Verfasser haben analoge Versuche mit Jod-

wasserstoff ausgeführt und ihre Voraussicht bestätigt gefunden, dass der an zwei Kohlenstoffatome gebundene Jodwasserstoff leichter als Chlor- und Bromwasserstoff durch alkoholisches Kali eliminirt werden kann.

Hydrojodchininjodhydrat, $C_{20}H_{24}N_2O_2 . 3HJ$, entsteht aus Chinin durch Erwärmen mit der Säure vom specifischen Gewichte 1.7—1.8, bildet hellgelbe Prismen, beginnt bei 215° sich zu zersetzen, schmilzt bei 230° unter Aufbrausen und giebt beim Verreiben mit verdünntem Ammon Hydrojodchinin, $C_{20}H_{24}N_2O_2HJ$, welches beim Eingiessen seiner benzolischen Lösung in Petroläther in feinen Nädelchen ausfällt; letztere beginnen bei 95° zu erweichen, zersetzen sich später und liefern das Salz $C_{20}H_{24}N_2O_2HJ + H_2PtCl_6 + 2H_2O$.

Hydrojodapochininjodhydrat, $C_{19}H_{22}N_2O_2 . 3HJ$, wird aus dem vorigen Jodhydrat durch Erhitzen mit bei 0° gesättigter Jodwasserstoffsäure auf 100° erhalten, bildet gelbe, undeutliche Krystalle, beginnt bei 120° sich zu verfärben, schmilzt bei 237° unter Zerfall, löst sich ziemlich leicht in heissem Wasser, giebt mit Ammon Hydrojodapochinin, $C_{19}H_{22}N_2O_2HJ$ (alkohollösliche Kryställchen; Platinsalz: $C_{19}H_{22}N_2O_2HJ, H_2PtCl_6, H_2O$), und wird durch Kochen in alkoholischer Lösung mit Kali verwandelt in Isoapochinin, $C_{19}H_{22}N_2O_2$, vom Schmp. 176° (Platinsalz: $C_{19}H_{22}N_2O_2, H_2PtCl_6, H_2O$).

Wird Hydrojodchinin mit alkoholischem Kali gekocht, so entsteht (im Gegensatz zu dem Verhalten des Hydrochlorchinins) kein Chinin, sondern eine mit letzterem isomere Base, das Isochinin, $C_{20}H_{24}N_2O_2$; dasselbe ist schwer löslich in trockenem Aether, zerfliesslich in Weingeist, schmilzt bei 186°, zeigt $[\alpha]_D = -186° 75'$, in alkoholischer Lösung (welche 0.9644 g in 100 ccm enthält), liefert ein Hydrat mit $2 H_2O$ (Nadeln) und die Salze $\bar{B}_2H_2SO_4 + 10H_2O$, $\bar{B}HCl + 2H_2O$, $\bar{B}\,2HCl$, $\bar{B}\,H_2PtCl_6$, $\bar{B}\,AgNO_3$. (Vgl. das folgende Referat.)

Gabriel.

Ueber die Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Chinaalkaloïde, von Zd. H. Skraup (*Monatsh. f. Chem.* 12, 431—434). Veranlasst durch die im vorhergehenden Referat wiedergegebene Untersuchung theilt Verfasser ähnliche Beobachtungen in der Kürze mit. Chinin, Chinidin, Cinchonidin und Cinchonin vereinigen sich pro 1 Molekül mit 3 Molekülen Jodwasserstoff. Chinin und Chinidin spalten unter Umständen noch Methyl ab und geben Verbindungen $C_{19}H_{22}N_2O_2 . 3HJ$. Die aus Chinin und Cinchonidin entstandenen Körper $C_{20}H_{24}N_2O_2 . 3HJ$ und $C_{19}H_{22}N_2O . 3HJ$ geben mit Alkali in der Kälte oder bei gelinder Wärme die Basen $C_{20}H_{25}N_2O_2 . J$ resp. $C_{19}H_{23}N_2OJ$, während die aus Chinidin und Cinchonin erhältlichen Körper $C_{20}H_{24}N_2O_2 . 3HJ$ und $C_{18}H_{22}N_2O . 3HJ$ an überschüssiges Alkali nur ein Molekül HJ verlieren. Ganz analog verhalten sich die aus Chinin und Chinidin

hervorgehenden, in Kalilauge löslichen Verbindungen $C_{19}H_{23}N_2O_2(HJ)_3$, die aus ersterem 2, aus letzterem wieder blos 1 HJ abspaltet. — Auch das Chinin nimmt, wenn auch schwieriger als das Chinidin, noch ein zweites HJ additionell auf, wenn es mit starker Jodwasserstoffsäure (d = 1.96) erwärmt wird. Die unter Methylaustritt jetzt entstandene Substanz $C_{19}H_{22}N_2O_2 . (HJ)_3$ liefert mit Alkali ein Gemisch der Basen $C_{19}H_{24}N_2O_2J_2$ und $C_{19}H_{23}N_2O_2J_2$. — $C_{19}H_{24}N_2OJ_2$ aus Cinchonin giebt mit Silbernitrat fast lediglich, mit Natriumalkoholat überwiegend wieder Cinchonin; aus der Chinidinverbindung $C_{20}H_{26}N_2O_2J_2$ wird dagegen bei analoger Behandlung nicht die ursprüngliche Base, sondern eine ihr isomere Base erhalten. Die isomere Chininverbindung verhält sich im Ganzen ähnlich, regenerirt aber doch immer auch etwas Chinin. Aus der in Kalilauge löslichen Chininverbindung wird nicht Cupreïn, sondern ein Isomeres desselben gewonnen. Aus den verschiedenen Hydrojodverbindungen lassen sich durch Zinkstaub jodfreie Basen bereiten. Gabriel.

Ueber die trockene Destillation von Silbersalzen organischer Säuren, von J. Kachler (*Monatsh. f. Chem.* 12, 338—349). Wie bei der Destillation des Silberacetates nach Chenerix (1809), sowie nach Liebig und Redtenbacher (*Lieb. Ann.* 88, 113) u. A. freie Essigsäure auftritt, so entstehen, nach der vorliegenden Untersuchung, ganz allgemein die freien, flüchtigen Säuren aus den entsprechenden Silbersalzen und zwar annähernd gemäss der Gleichung:

$$2n(C_nH_{2n-1}O_2Ag) = (2n-1)C_nH_{2n}O_2 + (n-1)C + CO_2 + 2n\,Ag.$$

Qualitativ ist die Entstehung der freien Säure nachgewiesen worden bei den Silbersalzen von Essig-, *i*-Valerian-, *n*-Capron-, Oenanthyl-, Palmitin-, Milch-, Oxyisobutter-, Phenylessig- und Benzoësäure. Bei den 4 erstgenannten ist der Zerfall auch quantitativ verfolgt worden. Ameisensaures Silber zerfällt durch Erhitzen mit Wasser durchaus im Sinne obiger Gleichung in $HCO_2H + CO_2 + 2Ag$. Silberacetat zerfällt, mit Wasser auf 240° erhitzt, ähnlich wie bei der trockenen Destillation. Gabriel.

Zur Kenntniss der β-Trimethyläthylidenmilchsäure, von C. Glücksmann (*Monatsh. f. Chem.* 12, 356—361). Um β-Trimethyläthylidenmilchsäure, $(CH_3)_2C.CH(OH).CO_2H$, welche bei der Reduction der Trimethylbrenztraubensäure entsteht (*diese Berichte* XXIII, Ref. 22), zu gewinnen, braucht man die langwierige Abscheidung der letzteren nicht vorzunehmen; man verfährt vielmehr, wie folgt: Pinakolin wird in Natronlauge suspendirt, mit Chamäleon oxydirt, die filtrirte Flüssigkeit mit Schwefelsäure neutralisirt und eingedampft, dann der Rückstand in Wasser gelöst, mit Natriumamalgam reducirt, die Flüssigkeit angesäuert und mit Aether wiederholt ausgezogen. Die Auszüge werden durch Abblasen mit Dampf von Essigsäure und

Trimethylessigsäure befreit, wobei die Trimethylmilchsäure zurückbleibt. Wenn man die Säure mit 3—4 Th. 90procentiger Schwefelsäure bei einer 50° nicht übersteigenden Temperatur erwärmt, so zerfällt sie in $CO + CO_2 + (CH_3)_3.COH$ (Trimethylacetaldehyd); letzterer lässt sich mit Dampf abtreiben, siedet bei 92—94° (in einer Kohlensäureatmosphäre), reducirt Silberlösung und färbt Fuchsinschwefligsäurelösung. Wenn man den Aldehyd mit Kaliumbichromatschwefelsäure behandelt, so scheint die Oxydation weiter zu gehen als bis zur Bildung der entsprechenden Säure: es tritt Essigsäure und etwas Kohlensäure auf. Gabriel.

Ueber die Einwirkung der salpetrigen Säure auf Resorcindiäthyläther und Triäthylresorcin, von Alfred Kraus (*Monatsh. für Chem.* 12, 368—378). 1. Resorcindiäthyläther liefert, wenn man ihn in 10 Th. Eisessig löst, die Lösung mit Chlorwasserstoff sättigt und tropfenweise die doppelte Menge des berechneten Alkalinitrits hinzufügt, eine dunkelgrüne Fällung, welche einen alkalilöslichen und einen alkaliunlöslichen Bestandtheil enthält: ersterer ist Aronheims (*diese Berichte* XII, 30) Nitrosoresorcinmonoäthyläther (aus Alkohol in mattgelben Blättchen, welche sich gegen 150° zersetzen), letzterer ist Nitrosoresorcindiäthyläther vom Schmp. 122—123° (blassrosafarbene Krystalle). Die Benzoylverbindung des Nitrosoresorcinmonoäthyläthers $C_6H_3(NO)(OC_2H_5)(OC_7H_5O)$ krystallisirt aus Alkohol in gelben Krystallen vom Schmp. 155°. 2. Aus dem Gemenge von Triäthylresorcinen, welches nach Herzig und Zeisel (*diese Berichte* XXIII, Ref. 650) beim Aethyliren des Resorcins entsteht, und nach diesen Forschern Aethylresorcindiäthyläther und Diäthylresorcinmonoäthyläther enthalten soll, konnte ersterer in der That abgeschieden werden, und zwar in Form von Nitrosoäthylresorcinmonoäthyläther, $C_6H_2(NO)(C_2H_5)(OH)(OC_2H_5)$, welches aus Benzol in gelben Prismen anschiesst, bei ca. 150° sich zersetzt, ein Benzoylderivat, $C_6H_2(NO)(C_2H_5)(OC_7H_5O)(OC_2H_5)$, vom Schmp. 141—142° liefert und durch Zinn und Salzsäure zu einem Chlorhydrat, $C_6H_2(NH_2)(C_2H_5)(OH)(OC_2H_5), HCl$ (weisse Blättchen) reducirt wird. Gabriel.

Ueber das Bergapten, von C. Pomeranz (*Monatsh. für Chem.* 12, 379—392). Bergapten (Bergamottcampher) hat nicht die ihm von Franke (Diss. Erlangen 1880) zugeschriebene Formel $C_{17}H_{16}O_5$, sondern $C_{12}H_8O_4$, schmilzt bei 188°, wobei es auch schon sublimirt, wird von Salzsäure und von Phenylhydrazin nicht verändert, enthält 1 Methoxyl, wird durch Erhitzen mit methylalkoholischem Kali und Jodmethyl in Methylbergaptensäure, $C_{11}H_9O_2{<}^{OCH_3}_{CO_2H}$ (aus verdünntem Alkohol in rhombischen Täfelchen vom Schmp. 138°), und

deren Methylester, $C_{11}H_8O_2(OCH_3)(CO_2CH_3)$ (Prismen vom Schmp. 52°), verwandelt, durch Aethyljodid auf analogem Wege in Aethylbergaptensäure, $C_{11}H_8O_2(OC_2H_5)CO_2H$ (Prismen vom Schmp. 142°), übergeführt und stellt demnach das innere Anhydrid, $C_{11}H_8O_2<\overset{O}{\underset{CO}{\cdot}}$, einer Oxysäure (Bergaptensäure), $C_{11}H_8O_2(OH)CO_2H$, dar, welche in der alkalischen Lösung des Bergaptens enthalten ist, aber durch Zusatz von Säuren daraus abgeschieden, sofort unter Wasserabgabe in Bergapten zurückgeht. Bei der Kalischmelze wird Bergapten in Phloroglucin verwandelt und durch Brom in Brombergaptendibromid, $C_{12}H_7O_4Br_3$, (chloroformlösliche Prismen) übergeführt. Methylbergaptensäure lässt sich mit Natriumamalgam zu Methylhydrobergaptensäure, $C_{13}H_{14}O_5$, (aus verdünntem Alkohol in Nädelchen vom Schmp. 122°) reduciren. — Die Verfasser betrachten hiernach Bergapten als ein Derivat gleichzeitig des Cumarins und des Cumarons, nämlich als $<\overset{C_2H_2}{O}>C_6H(OCH_3)<\overset{C_2H_2}{O.CO}>$.

Gabriel.

Ueber äthylirten Salicylaldehyd, von Moriz Löw (*Monatsh. für Chem.* 12, 393—401). Im Hinblick auf die Beobachtungen von Herzig und Zeisel (*diese Berichte* XXI) über den Bindungswechsel von Phenolen könnte man vermuthen, dass Perkin's Aethylsalicylaldehyd nicht die Constitution $C_6H_4(OC_2H_5)COH$, sondern vielleicht $<\begin{matrix}CH:CH.CO\\CH:CH.\dot{C}(C_2H_5).COH\end{matrix}$ besitzt. Vorliegende Untersuchung bestätigt aber die erste Formel. Der reine, durch Aethylirung des Salicylaldehyds mit Kali und Jodäthyl erhältliche Aethylsalicylaldehyd (54 pCt. Ausbeute) siedet zwischen 143—147° bei 25 mm Druck, schmilzt bei 20—22° und liefert mit Hydroxylamin *o*-Aethoxylbenzaldoxim, $C_2H_5O.C_6H_4.CH.NOH$, (aus Petroläther in Prismen vom Schmp. 57—59°), welches ein Chlorhydrat vom Schmp. 123—125° bildet und durch Natriumamalgam in alkoholischer, mit Essigsäure angesäuerter Lösung zu *o*-Aethoxylbenzylamin reducirt wird, dessen Platinsalz bei 182° schmilzt. Das Phenylhydrazon des Aldehyds zersetzt sich an der Luft. *o*-Aethoxybenzonitril, $C_2H_5O.C_6H_4.CN$, aus dem Aldoxim durch Kochen mit Essigsäureanhydrid bereitet, siedet bei 260.7° (corr.) und giebt durch Erhitzen mit alkoholischem Kali *o*-Aethoxybenzoësäure (ein dickes, gelbliches Oel), und deren Amid (aus heissem Wasser in flachen Nadeln vom Schmp. 132—133°).

Gabriel.

Ueber die Constitution des sogenannten Allylcyanids, von Friedrich Lippmann (*Monatsh. f. Chem.* 12, 402—409). Das aus Jodallyl $CH_2:CH.CH_2J$ und Cyankalium erhältliche Allylcyanid

ist nach Kekulé und Rinne $CH_3.CH:CH.CN$, nach Pinner dagegen $CH_2:CH.CH_2.CN$ zu formuliren. Verfasser erbringen einen Nachweis für die erstgenannte Formel: sie haben an das Nitril ein Molekül Brom addirt und das Product mit rauchender Salzsäure in der Kälte stehen gelassen, wobei die α-β-Dibrombuttersäure $CH_3.CHBr.CHBr.CO_2H$ vom Schmp. 87—90° (neben dem Amid derselben vom Schmp. 147—148°) entstand. (Vergl. auch das folgende Referat). Gabriel.

Ueber das Crotonaldoxim, von Titus Schindler (*Monatsh. f. Chem.* **12**, 410—418). Wenn man in eine Lösung von je 1.5 Mol. Soda und Hydroxylaminchlorhydrat 1 Mol. Crotonaldehyd (zuletzt unter Kühlung) eintröpfelt, dann das Product mit Aether auszieht und die Extracte nach Abdestilliren von $^9/_{10}$ des Aethers an der Luft stehen lässt, so bleibt ein Oel (A), aus welchem sich derbe Prismen von Crotonaldoxim, $CH_3.CH:CH.CH:NOH$, abscheiden; letztere schmelzen nach dem Umkrystallisiren aus Benzol bei 119—120° und gehen durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade in Crotonsäurenitril $CH_3.CH:CH.CN$ (60 pCt. Ausbeute) über, welches bei 117.4—118.4° siedet, die Dichte 0.8468 (0.8259) bei 0° (25°) zeigt, demnach anscheinend identisch ist mit sog. Allylcyanid und wie dieses durch Brom u. s. w. (vergl. das vorangehende Referat) in α-β-Dibrombuttersäure übergeführt werden kann: das sogenannte Allylcyanid hat also die Constitution $CH_3.CH:CH.CN$. — Durch Reduction des Oxims in alkoholischer, mit Essigsäure angesäuerter Lösung mittelst Natriumamalgams wurde neben Ammoniak eine wasserlösliche, zwischen 81—85° siedende Base, offenbar Crotylamin $C_4H_7NH_2$ erhalten: ihr Platinsalz $(C_4H_7NH_2)_2H_2PtCl_6$ bildet gelbe, sechsseitige Blättchen und schmilzt bei 193° unter Zerfall, ihr Chlorhydrat vereinigt sich mit 1 Mol. Brom. — Das oben erwähnte Oel (A) scheint ein Isomeres des Crotonaldoxims zu sein. Gabriel.

Einwirkung von Jodwasserstoff auf einige Amidosäuren, von Adolf Kwisda (*Monatsh. f. Chem.* **12**, 419—430). Verfasser hat gefunden, dass sämmtliche von ihm untersuchten Amidosäuren beim Erhitzen mit überschüssiger Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1.96) auf genügend hohe Temperatur (meist 200°) und bei hinreichender Einwirkungsdauer (bis zu 70 Stunden) ihre Amidgruppe gegen Wasserstoff austauschen; auf diese Weise wurde Glycocoll in Essigsäure, α- und β-Alanin in Propionsäure, Leucin in n-Capronsäure, Asparaginsäure in Propionsäure (und Kohlensäure), Glutaminsäure, $CO_2H(CH_2)_2CH(NH_2)CO_2H$, in Propionsäure (und Kohlensäure) und schliesslich die o-, m- und p-Amidobenzoësäure in Benzoësäure verwandelt. Bezüglich der letztgenannten 3 Säuren sei erwähnt, dass nur die m-Verbindung glatt und leicht in Benzoësäure übergeht,

während bei den beiden anderen noch Nebenreactionen (Bildung von Kohlensäure und Kohlenwasserstoffen) beobachtet wurden.

Gabriel.

Ueber den Benzoësäureester des Glycosamins, von G. Pum (*Monatsh. f. Chem.* 12, 435—440). Durch Benzoylirung nach der Schotten-Baumann'schen Methode (mit Benzoylchlorid und Natronlauge) erhielt Verfasser aus Glycosaminchlorhydrat Pentabenzoylglucosamin, $C_6H_8(C_7H_5O)_5NO_5$ (d. i. Kueny's angebliches Tetrabenzoylproduct, *Z. f. physiol. Chem.* 14, 4), in schneeweissen Nadeln vom Schmp. 203° (zuweilen 215°), welche sich in 200 Th. kaltem, leichter in kochendem Alkohol lösen. — Zur directen Benzoylbestimmung wurde die Substanz mit 10 Th. concentrirter Salzsäure, welche mit Benzoësäure abgesättigt war, im Rohr bei 100° zerlegt, die abgeschiedene Benzoësäure nach 1—2tägigem Stehen abfiltrirt, mit der benzoësäurehaltigen Salzsäure, dann mit wässriger Benzoësäurelösung gewaschen und schliesslich mit Natronlauge unter Anwendung von Phenolphtaleïn titrirt. — Das Verfahren ist an Glycerintribenzoat und Dextrosepentabenzoat erprobt worden.

Gabriel.

Zur Kenntniss der Ueberwallungsharze, von Max Bamberger (*Monatsh. f. Chem.* 12, 441—463). Verfasser hat das Ueberwallungsharz der Schwarzföhre (*Pinus Laricio* Poir.), welches anderen Coniferenharzen gegenüber einen Methoxylgehalt (und zwar einen auffallend hohen) aufweist (*diese Berichte* XXIII, Ref. 389 f.), genauer untersucht. Das genannte Harz schmilzt bei ca. 100°, hat die Säurezahl 116.6, die Jodzahl 51.9, die Methylzahl 54.1 (54.8), giebt eine sehr intensive Phloroglucinreaction und liefert, wenn man sie mit Wasser (event. nach vorangehender Auflösung in Alkohol und Wiederabblasen desselben mit Wasserdampf) auskocht, etwa 4 pCt. Kaffeesäure $C_6H_3(OH)_2(CH:CH.CO_2H)$ und etwa 1 pCt. Ferulasäure $C_6H_3(OH)(OCH_3)(CH:CH.CO_2H)$, ferner geringe Mengen Vanillin. Bei der Kalischmelze wird aus dem ausgekochten Harze Brenzcatechin und Protocatechusäure gewonnen.

Das Ueberwallungsharz der Fichte schmilzt bei ca. 100°, hat die Säurezahl 127.7 (125), die Jodzahl 61.2, die Methylzahl 34.9 (33) und giebt, wenn man es analog dem vorangehend beschriebenen Harze behandelt, *p*-Cumarsäure (ca. 2 pCt.) und etwas Vanillin. Das ausgekochte Harz zeigte die Säurezahl 99 und die Methylzahl 34.8, und gab bei der Kalischmelze ein Gemisch von Protocatechusäure und *p*-Oxybenzoësäure.

Gabriel.

Zur Kenntniss der Opiansäure, von Guido Goldschmiedt (*Monatsh. f. Chem.* 12, 474—478). Opiansäure condensirt sich unter dem Einflusse verdünnter Natronlauge mit Aceton gemäss den Gleichungen:

$$2\,C_{10}H_{10}O_5 + C_3H_6O = C_{23}H_{22}O_9 + 2\,H_2O$$

und $$C_{10}H_{10}O_5 + C_3H_6O = C_{13}H_{14}O_5 + H_2O;$$

ferner mit Acetophenon nach dem Schema:

$$C_{10}H_{10}O_5 + C_8H_8O = C_{18}H_{16}O_5 + H_2O.$$

Die Substanz $C_{23}H_{22}O_3$ krystallisirt aus Alkohol in weissen Nädelchen vom Schmp. 151° und ist schwerer in Alkohol löslich als der Körper $C_{13}H_{14}O_5$, welcher in Nadeln vom Schmp. 117° anschiesst. Die Verbindung $C_{18}H_{16}O_5$ schiesst aus Alkohol in Blättchen vom Schmp. 127—128° an. Alle diese Körper lösen sich nicht in kalter, sondern erst in kochender Alkali- oder Alkalicarbonatlösung auf, sind also keine Carbonsäuren: demnach hat bei diesen Reactionen nicht lediglich die Formylgruppe der Säure mit dem Methyl des Ketons unter Wasseraustritt reagirt und folglich auch in diesen Fällen die Opiansäure nicht als Aldehydsäure reagirt (vergl. *diese Berichte* XXIV, Ref. 819).

Gabriel.

Ueber die in den Blumenblättern von Gentiana verna enthaltenen Substanzen, von Guido Goldschmiedt und R. Jahoda (*Monatsh. für Chem.* 12, 479—485). In dem alkoholischen Auszuge der getrockneten Blumenblätter von Gentiana verna wurden als wasserlösliche Bestandtheile ein rothvioletter Farbstoff und ein syrupöses Gemisch, anscheinend von Glucose und Fructose, aufgefunden, während der wasserunlösliche Antheil nach wiederholtem Lösen in Alkohol ein amorphes, körniges, weisses Pulver, Gentiol, ergab, welches zwischen 215—219° schmilzt, die Formel $(C_{10}H_{16}O)_3$ besitzt, und ein amorphes Acetylproduct, $C_{30}H_{45}(C_2H_3O)_3O_3$ (Schmp. 175—180°), liefert. Neben dem Gentiol wurden geringe Mengen einer Substanz, $C_{38}H_{64}O_3$, in Krystallblättchen vom Schmp. 115—117° und eines um 240° schmelzenden, gelblichen Pulvers gewonnen.

Gabriel.

Ueber Derivate der Metahemipinsäure, von Otto Rossin (*Monatsh. f. Chem.* 12, 486—500). Die genannte Säure, $C_6H_2(CH_3O)_2(CO_2H)_2$ (=1:2:4:5) (Goldschmiedt, *diese Berichte* XXI, Ref. 787), liefert einen sauren Aethylester vom Schmp. 127° und einen neutralen Aethylester, welcher bei 160 mm Druck unzersetzt übergeht. Die Säure wird 1. durch concentrirte Salpetersäure in Dinitroveratrol, $C_8H_8O_6O_2$, (citronengelbe Nadeln vom Schmp. 131—132° aus verdünntem Weingeist; identisch (?) mit Merck's Dinitroveratrol) verwandelt, und 2. durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (oder Salzsäure) in die erwartete Dioxyphtalsäure, das ist Normetahemipinsäure, ($OH:OH:CO_2H:CO_2H$ = 1:2:4:5), übergeführt. Letztere krystallisirt mit 1 H_2O, welches bei 100° nicht unter gewöhnlichem Drucke, sondern bei 100° erst im Vacuum langsam entweicht. Die Säure bildet rhombische Prismen, löst sich sehr leicht in Wasser und Alkohol, schwerer in Aether, liefert gegen 180° eine Spur eines gelblichen Subli-

matos, welches sich bei weiterem Erhitzen vermehrt und sich röthet; sie schmilzt bei 247.5°, das ist der Schmelzpunkt ihres Anhydrids, $C_8H_4O_5$, in welches sie durch Erhitzen auf 150° übergeht. Aus dem Anhydrid und Alkohol entsteht der saure Ester $C_{10}H_{10}O_6$ der Normetahemipinsäure in Nadeln, welche, jenachdem man rasch oder langsam erhitzt, bei 182° resp. 175° schmelzen; der neutrale Ester, $C_{12}H_{14}O_6$, bildet Nadeln vom Schmp. 152°. Beide Ester und die zugehörige Säure geben mit Eisenchlorid die smaragdgrüne Färbung, welche für alle den Protocatechusäurerest enthaltenden Körper (*diese Berichte* XIII, 2381) charakteristisch ist. Gabriel.

Ueber einige Derivate des *p*-Phenylbenzophenons, von Gustav Koller (*Monatsh. f. Chem.* 12, 501—511). *p*-Phenylbenzophenon, $C_6H_5 . C_6H_4 . CO . C_6H_5$, durch Oxydation aus *p*-Benzyldiphenyl entstehend (Goldschmiedt, *diese Berichte* XIV, 2242), liefert ein Oxim, $C_6H_5 . C_6H_4 . C(NOH) . C_6H_5$, vom Schmp. 193—194°, welches durch Erhitzen mit einem salzsäuregesättigten Gemisch von Essigsäure und -anhydrid sich umlagert in das isomere Säureanilid vom Schmp. 224°; letzteres wird durch Salzsäure bei 160° in Anilin und *p*-Phenylbenzoësäure (Schmp. 218—219°) gespalten. Der Benzoyläther des Oxims, $C_{26}H_{19}NO_2$, krystallisirt in Nadeln vom Schmp. 193°. Das Phenylhydrazon des Ketons, $C_{25}H_{20}N_2$, schiesst aus Alkohol in gelben Nadeln vom Schmp. 144° an. Das Oxim wird durch Natriumamalgam reducirt zur Aminbase, $C_6H_5 . C_6H_4 . CH(NH_2)C_6H_5$, welche in Blättchen vom Schmp. 77° anschiesst und krystallisirte Salze, z. B. Acetat (Schmp. 161°), Chlorhydrat (Schmp. 252°), Nitrat (211°) und Chloroplatinat (Schmp. 191°; enthält 4 aq.), ergiebt. Gabriel.

Ueber die Darstellung der Homologen des Chinins, von Ed. Lippmann (*Monatsh. f. Chem.* 12, 512—514). Claus und Mallmann (*diese Berichte* XIV, 79) haben die Jodalkylverbindungen des Chinins mit Kalilauge oder Barytwasser behandelt und auf diese Weise Methylchinin gewonnen. Verfasser erhielt bei Wiederholung dieser Versuche nur geringe Ausbeuten, weil ein grosser Theil des Jodids unverändert blieb. Da nun Methylchininiumhydroxyd labiler erscheint, als das entsprechende Jodid, so schien eine Umlagerung des ersteren erfolgreicher. Verfasser verwandelte deshalb das Jodid durch Silberoxyd zunächst in das Ammoniumhydroxyd und erhitzte letzteres mit Natronlauge unter Druck auf 140°: hierbei entstand unter Austritt von Wasser Methylchinin. Gabriel.

Einwirkung des Phenylhydrazins auf Phenole, von Alphonse Seyewetz (*Compt. rend.* 113, 264—267). Nach weiteren Beobachtungen (Baeyer und Kochendoerfer, *diese Berichte* XXII, 2189, E. Fischer, *ebend.* 2735, Böttinger, *Lieb. Ann.* 256, 341) ver-

einigen sich gewisse Phenole mit Phenylhydrazin theils zu Additionsproducten, theils unter Wasseraustritt. Verfasser hat das Verhalten der ein-, zwei- und dreiatomigen Phenole genauer untersucht und folgendes gefunden: Phenol, die Kresole und Naphtole vereinigen sich nicht mit Phenylhydrazin. Anders die zweiatomigen Phenole: einige derselben, z. B. Orcin, reagiren sofort. Um derartige Verbindungen zu bereiten, wird eine concentrirte wässerige Lösung des betreffenden Phenols mit einer wässerigen, schwach essigsauren Lösung des Phenylhydrazins versetzt und die abfiltrirte Substanz aus siedendem Benzol umkrystallisirt. Auf diesem Wege werden dargestellt 1) aus Resorcin die von Baeyer und Kochendoerfer beschriebene Substanz; 2) aus Hydrochinon: $C_6H_4(OH)_2(C_6H_8N_2)_2$ in perlmutterglänzenden Tafeln vom Schmp. 70—71°; 3) aus Orcin: $CH_3 . C_6H_2(OH)_2\ 2C_6H_8N_2$ in Blättchen vom Schmp. 61—62°. Brenzcatechin geht keine Verbindung ein. — Die dreiatomigen Phenole reagiren schwieriger als die zweiatomigen: Pyrogallol liefert keine Verbindung, wohl aber Phloroglucin (vgl. Baeyer und Kochendoerfer). Gabriel.

Einwirkung der Salpetersäure auf *o*-Dimethylanisidin, von P. van Romburgh (*Compt. rend.* 118, 505—508). Das von Grimaux und Lefèvre (*diese Berichte* XXIV, Ref. 442) aus *o*-Dimethylanisidin, $(OCH_3)C_6H_4N(CH_3)_2$, erhaltene angebliche Trinitroproduct vom Schmp. 135° ist nicht $(OCH_3)(NO_2)_2C_6H_2 . N(CH_3)(CH_2NO_2)$, sondern ein Dinitronitrosamin des *o*-Monomethylanisidins, $(OCH_3)(NO_2) . C_6H_2 . N(CH_3)(NO)$; es liefert nämlich, mit Phenol gekocht, unter Austritt der Nitrosogruppe Dinitro-*o*-methylanisidin, $(OCH_3)(NO_2)_2C_6H_2 . NHCH_3$, vom Schmp. 168°, und kann auch erhalten werden, wenn man letzteres, in Salpetersäure (d = 1.34) gelöst, mit Salpetrigsäure behandelt. Gabriel.

Ueber einen charakteristischen Unterschied zwischen den an Kohlenstoff und den an Stickstoff gebundenen Radicalen, von C. Matignon (*Compt. rend.* 118, 550—551). Tritt ein Alkoholradical in eine Verbindung ein und zwar an ein Stickstoffatom, so erhöht sich die Verbrennungswärme beträchtlicher, als wenn sich das Radical an ein Kohlenstoffatom lagert (vergl. auch L. Stohmann und Langbein, *Journ. f. prakt. Chem.* 386, 1891, s. a. *diese Berichte* XXIV, Ref. 881); im letzteren Falle beträgt der Zuwachs nie mehr als 157 cal., für den ersteren Fall wurden z. B. 165.7 resp. 163 cal. beobachtet. Die vom Verfasser mitgetheilten Verbrennungswärmen (bei constantem Drucke) sind: Caffeïn (Dimethyltheobromin) 1016.1, Theobromin 845.9; Aethylharnstoff 472.2, Harnstoff 151.5; Cholestrophan (Dimethylparabansäure) 538.6, Parabansäure 212.6; Pyruvil (Methylallantoïn) 566.9, Allantoïn 413.8 cal. Gabriel.

Wirkung der Benzoësäure auf Terpentinöl, von G. Bouchardat und J. Lafont (*Compt. rend.* 118, 551—553). Wird Benzoësäure mit

französischem Terpentinöl (1 Th.) 50 Stunden lang auf 150° erhalten, so gewinnt man Camphen ($^1/_{10}$ Th.; $\alpha_D = -3^0 30'$; Sdp. 157°) und Terpilen ($^1/_3$ Th.; $\alpha_D = -3^0$ bis $-4^0 3'$; Sdp. 175—180°). Ferner wird der nicht vor 220° übergehende Antheil ($^1/_2$ Th.) durch Destillation in Benzoësäure und Camphene gespalten; man kann ihn aber bei 190—195° unter einem Drucke von 3 cm destilliren. Im Rückstande verbleiben Polyterpilene, hauptsächlich Colophen. Das bei 190° in vacuo destillirende Product besteht aus einem untrennbaren, öligen Gemische der Benzoësester des Camphenols und des Isocamphenols. Durch Verseifen dieser Ester, wiederholtes Fractioniren der Verseifungsproducte und Ausfrierenlassen u. s. w. wurden erhalten; 1. Links-Camphenol, $C_{10}H_{18}O$, Schmp. 193°, Sdp. 212°, $[\alpha]_D = -32^0 10'$ bis $32^0 20'$ und 2. Isocamphenol, Schmp. 47°, Sdp. 198—199°, $[\alpha]_D = +10^0 40'$. Gabriel.

Ueber die Bildung quaternärer Ammoniumjodide aus concentrirter wässriger Trimethylaminlösung und verschiedenen primären Alkyljodiden resp. einem secundären Alkyljodide, von H. und A. Malbot (*Compt. rend.* 118, 554—556). Mit Trimethylamin vereinigt sich *n*-Propyljodid schneller als primäres *i*-Amyljodid und viel schneller als primäres *i*-Butyljodid, ferner *i*-Propyljodid schneller als primäres *i*-Butyljodid, am heftigsten aber wirkt Allyljodid. In allen diesen Fällen verbinden sich die beiden Componenten völlig zu quaternären Ammoniumjodiden schon in der Kälte und ebenso, aber schneller, in der Wärme. Gabriel.

Untersuchungen über Brombutylene, von E. Reboul (*Compt. rend.* 118, 589—592). Von den 4 benannten Brombutylenen ist nur Butlerow's Isocrotylbromid $(CH_3)_2C:CHBr$ (Sdp. 91°) hinsichtlich seiner Structur sicher aufgeklärt. Verfasser hat aus Aethyläthylenbromid $C_2H_5.CHBr.CH_2Br$ (Sdp. 166°) und alkoholischem Kali das Brombutylen $CH_3.CH_2.CBr:CH_2$ bereitet, welches bei 88° [759 mm] siedet, die Dichte 1.282 bei 21° besitzt, durch alkoholisches Kali bei 100° in Aethylacetylen $C_2H_5C:CH$ (Sdp. 14—14.5° bei 761 mm) übergeht, sich mit Brom zu dem Tribrombutan $CH_3.CH_2.CBr_2.CH_2Br$ vom Sdp. 112—115° [4 cm Druck] und von der Dichte 2.136 bei 17° vereinigt und durch concentrirte Bromwasserstoffsäure langsam in der Kälte, schnell bei 100° in *ein* Gemisch von $C_2H_5.CHBr.CH_2Br$ (Sdp. 166°) und wahrscheinlich $C_2H_5.CBr_2.CH_3$ (in der Fraction 154—166° enthalten) übergeht. Gabriel.

Studien über Cocablätter und ihre Alkaloïde, von O. Hesse (*Pharmac. Journ.* No. 1093 und 1094). Diese Studien geben eine ausführliche Monographie der aus den Cocablättern gewonnenen Verbindungen nach Arbeiten des Verfassers und Anderer,

letztere theilweise ergänzend. Für das in *diesen Berichten* XXII, 665a beschriebene Cocrylecgonin, $C_{18}H_{19}NO_4$, wird nun die Zusammensetzung $C_{27}H_{29}NO_6$ und die Bezeichnung Ecgonylcocaïnsäure gegeben. Dieselbe ist in Wasser löslich mit saurer Reaction. Das Kupfersalz hat die Zusammensetzung $C_{27}H_{27}NO_6Cu + 3H_2O$. Beim Erwärmen mit Kalkmilch oder concentrirter Salzsäure zersetzt sich die Säure in Ecgonin und Cocaïnsäure, doch tritt bereits beim langsamen Verdunsten der ätherischen Lösung Cocaïnsäure auf. Für die Zersetzung des Cocamins durch Salzsäure werden nun folgende Gleichungen aufgestellt:

$$\text{I.}\quad C_{38}H_{46}N_2O_8 + 3H_2O = \underset{\text{Ecgonin}}{C_{27}H_{29}NO_6} + \underset{\text{Methylalkohol.}}{C_9H_{15}NO_3 + 2CH_4O}$$

$$\text{II.}\quad C_{27}H_{29}NO_6 + H_2O = C_{18}H_{16}O_4 + C_9H_{15}NO_3.$$

Aus dem Gemenge der Cocabasen wurde durch Destillation mittels Wasserdämpfen ein Hygrin als gelbliches Oel erhalten, dessen stark verdünnte Lösungen in Salzsäure oder Essigsäure eine tief blaue Fluorescenz zeigten. Als Formel der Basis wurde $C_9H_{15}N$ festgestellt. Nach gleichem Verfahren wurde aus einer grösseren Menge Trujillo-Coca ein dunkelbraunes, stark alkalisch reagirendes Oel von brennendem Geschmack gewonnen, dessen Platinsalz die Zusammensetzung $2(C_{11}H_{17}NO).PtCl_6H_2$ besitzt. Verfasser betrachtet das Hygrin nicht als Bestandtheil der Cocablätter.

In einer weiteren Veröffentlichung (a. a. O. No. 1102) entgegnet der Verfasser auf Angriffe Liebermann's. Schertel.

Ueber die Gegenwart von Mannan im secale cornutum, von A. Voswinkel (*Pharm. Centralh.* N. F. XII, 1891, No. 38, pg. 531). In gleicher Weise wie die Fruchtkörper des Eierpilzes hat Voswinkel entöltes gepulvertes Mutterkorn behandelt, dabei aber kein Holzgummi, sondern einen Körper erhalten, welcher bei der Hydrolyse Mannose liefert und welcher identisch ist mit Dragendorff's Sclerotinsäure, resp. Scleromucin. Der Verfasser giebt der Substanz, gemäss einem Vorschlag von E. Schulze, den Namen Mannan. Ferner finden sich in der Arbeit Bemerkungen über Bereitung des Mutterkornextracts und einige pflanzenphysiologische Hypothesen. Wth.

Untersuchungen über die Sulfinverbindungen und eine Vergleichung von ihnen mit organischen Ammoniumverbindungen, von R. Nasini und T. Costa (*Atti d. R. Acc. d. Lincei Rndct.* 1891, I. Sem., 623—631; *Gazz. chim.* XXI, 1, 554—565). Bei Besprechung der früheren Versuche des einen der Verfasser (*diese Berichte* XXIV, Ref. 298) über das Brechungsvermögen der Sulfinverbindungen bemerkt Ostwald, dass die beobachteten Thatsachen durch die elektrolytische Dissociationstheorie ihre Erklärung finden können. Diesen

Weg der Erklärung ihrer Versuche, welche noch auf Trimethylsulfinjodid und Triäthylsulfinbromid ausgedehnt wurden, haben auch die Verfasser betreten. Sie haben nach dieser Richtung hin zuerst die durch die Sulfinverbindungen hervorgerufenen Gefrierpunktserniedrigungen untersucht. Für wässerige Lösungen hat sich dabei herausgestellt, dass das Brechungsvermögen einer Sulfinverbindung um so höher ist, in je geringerem Grade dieselbe dissociirt ist. Ein anderes Verhalten zeigen die Lösungen mehrerer jener Verbindungen in Essigsäure, ein Verhalten, welches nur durch die Annahme erklärt werden kann, dass Triäthylsulfinjodid und -bromid in Gestalt complexer Moleküle in essigsaurer Lösung vorhanden sind. Für alkoholische Lösungen ergab sich, soweit angesichts der Schwerlöslichkeit und leichten Zersetzbarkeit vieler Sulfinverbindungen die Beckmann'sche Siedepunktsmethode Anwendung finden kann, fast genau das theoretische Moleculargewicht. Zum Vergleich mit den Sulfinverbindungen wurden die sonst denselben so ähnlichen organischen Ammoniumverbindungen unter ähnlichen Gesichtspunkten wie jene untersucht. Die von Tetraäthylammoniumjodid in wässeriger Lösung bewirkte moleculare Gefrierpunktserniedrigung liegt der von Triäthylsulfinjodid hervorgerufenen ziemlich nahe. Das Brechungsvermögen des ersteren ist für die n-Formel etwas grösser als sich durch Summirung der entsprechenden Werthe von $(C_2H_5)_3N$ und C_2H_5J ergiebt; bei Anwendung der n^2-Formel verschwindet dieser Unterschied. In alkoholischer Lösung ergab sich nach der Beckmann'schen Siedepunktsmethode für Tetraäthylammoniumjodid das theoretische Moleculargewicht.

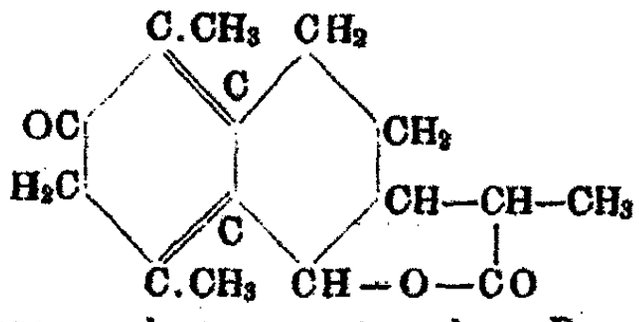
Poerster.

Ueber eine neue Reihe von Platinverbindungen, welche sich von den Pyrazolen ableiten, von L. Balbiano (*Atti d. R. Acc. d. Lincei Rndct.* 1891, II. Sem., 26—34). Die Platindoppelsalze der Pyrazolbasen zersetzen sich beim Erhitzen in derselben Weise, wie es bereits vom Platinsalz des Pyrazols selbst berichtet ist (*diese Berichte* XXIII, 1103). Bei 100° verlieren die Salze ihre 2 Mol. Krystallwasser und bei etwas höherer Temperatur (160—180°, bisweilen erst bei 200°) werden 4 Mol. Salzsäure abgespalten, indem sich Körper vom Typus $(C_3H_3N_2)_2PtCl_2$ bilden. Dieselben stellen gelbe, krystallinische Pulver vor, welche in heissem Wasser und Alkohol schwer, in kaltem Wasser nicht löslich sind und aus ihrer alkoholischen Lösung durch Wasser gefällt werden können. Die genannte Reaction scheint für die Pyrazole so allgemein zu sein, wie die Anderson'sche Reaction es für die Pyridinbasen ist. Sie wurde ausser am Pyrazol am 1-Phenylpyrazol, 1-*o*-Tolylpyrazol, 1-*p*-Tolylpyrazol, 1-Phenyl-4-methyl-5-äthylpyrazol und 1-Phenyl-3,5-dimethylpyrazol beobachtet. Zu bemerken ist, dass das Platinsalz der letzteren, von Knorr (*diese Berichte* XX, 1104) dargestellten Base, nicht,

wie dieser angiebt, 4, sondern nur 2 Mol. Krystallwasser enthält. Versuche, Platinverbindungen wie diejenigen, welche in der Pyridinreihe existiren, wie $PtCl_4(C_5H_5N)_2$, auch bei den Pyrazolen zu erhalten, dadurch, dass die freien Pyrazole andauernd mit Natriumchlorid gekocht wurden, führten auch nur zu den eben beschriebenen Verbindungen. Dieselben entstehen aber nach dieser Methode nicht, wenn in den Pyrazolen das vierte Wasserstoff besetzt ist; alsdann bilden sich unter Platinabscheidung harzige Substanzen. Ueber die Structur der besprochenen Verbindungen läset sich bisher nichts Sicheres sagen, da das Platin sowohl am Kohlenstoff wie am Stickstoff eingreifen kann. Foerster.

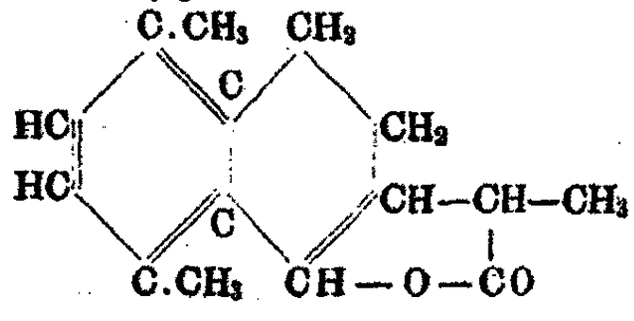
Ueber einige Derivate des Santonins, von P. Gucci und G. Grassi-Cristaldi (*Atti d. R. Acc. d. Lincei. Rndct.* 1891, II. Sem., 35—40). Wird Santoninoxim (vergl. *diese Berichte* XXII, Ref. 731, 732) in alkoholischer Lösung mit Zinkstaub und Schwefelsäure reducirt, so erhält man das sehr unbeständige Santoninamin. (Das Phenylhydrazon des Santonins eignet sich zu dieser Reaction weniger.) Das Sulfat schmilzt bei 145—146° und ist in Wasser reichlich löslich, $[\alpha]_D = -103^0 67'$; das Chlorhydrat schmilzt bei 199° und ist ausserordentlich löslich, $[\alpha]_D = -136^0 83'$. Bei gewöhnlicher Temperatur geht Santoninamin mit Natriumnitrit und Schwefelsäure in Hyposantonin über, indem das offenbar zuerst entstandene Oxysantonin 1 Mol. Wasser abspaltet. Durch Erwärmen der wässerigen Lösung von Santoninamin erhält man ebenfalls Hyposantonin. Dasselbe ist ein Lacton; aus seiner Lösung in Barytwasser erhält man das Baryumsalz der Hyposantoninsäure, welche daraus durch stark verdünnte Essigsäure oder Salzsäure in Freiheit gesetzt wird. Dieselbe löst sich leicht in Alkohol, weniger in Benzol und Chloroform, $[\alpha]_D = -4^0 62'$; durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid wird Hyposantonin zurückgebildet. Erwärmt man die Säure jedoch für sich oder in Wasser auf 100° oder lässt sie in Berührung mit alkalischen Flüssigkeiten, so erhält man Isohyposantonin. Die diesem entsprechende Isohyposantoninsäure krystallisirt aus Spiritus in grossen Krystallen; die Säure ist wenig stabil und bildet schon unter Wasser Isohyposantonin, $[\alpha]_D = +71^0 56'$. Durch Einwirkung von Salzsäure oder Jodwasserstoffsäure gehen Hyposantonin bezw. Isohyposantonin in Dihydrosantoninsäure bezw. Dihydroisosantoninsäure über. Erstere ist in Wasser unlöslich, in anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln sehr leicht löslich und schmilzt bei 120—121°, $[\alpha]_D = +62^0 07'$; die letztere ist etwas weniger löslich, optisch inactiv und schmilzt bei 96 bis 97°; durch andauernde Einwirkung der Säuren wird der erstere Körper in den letzteren umgewandelt. Da beide Substanzen kein Brom addiren, sondern durch Brom in Tetrachlorkohlenstofflösung substituirt werden, so liegt in ihnen eine Olefinverbindung nicht vor. Da sie

Säuren sind und in ihrer Zusammensetzung dem Hypo- und Isohyposantonin isomer sind, enthalten sie die Gruppe $-CH<^{CH_3}_{CO_2H}$, und es ist in ihnen der Tetrahydronaphtalinkern des Hyposantonins in einen Dihydronaphtalinkern übergegangen, ähnlich wie Tetrahydro-β-naphtol unter dem Einfluss der Salzsäure in Dihydronaphtalin übergeht (vergl. Bamberger und Lodter, *diese Berichte* XXIII, 210). Durch Jod in essigsaurer Lösung kann man jeder der beiden Säuren 2 Wasserstoffatome entziehen und gelangt so zur Santin- bezw. Isosantinsäure. Die Santinsäure ist optisch activ, $[\alpha]_D = +64^0\,37'$, schmilzt bei 132.5° ist unlöslich in Wasser und leicht löslich in den gebräuchlichen anderen Lösungsmitteln. Die Isosantinsäure ist optisch inactiv, die Activität der isomeren Verbindung kann nur auf der Unsymmetrie eines in der Seitenkette befindlichen Kohlenstoffatoms beruhen. Werden Santin- und Isosantinsäure mit Baryt destillirt, so entsteht Aethyldimethylnaphtalin. Dasselbe bildet sich neben überwiegendem Aethyldimethyldihydronaphtalin, wenn Dihydrosantinsäure und -isosantinsäure mit Baryt destillirt werden. Das Gemisch beider Kohlenwasserstoffe giebt beim Behandeln mit Jod Aethyldimethylnaphtalin, ein fluorescirendes Oel vom Sdp. 298—302°. Oxydirt man Dihydrosantinsäure, Hypo- oder Isohyposantonin mit Permanganat, so erhält man *p*-Dimethylphtalsäure, deren sehr flüchtiges Anhydrid in warmem, absolutem Alkohol und in Aether leicht löslich ist; Schmp. 143.5°. Die freie Säure entsteht, wenn man das Anhydrid in verdünntem Alkohol löst; sie schmilzt bei 96°; mit Baryt destillirt geht sie quantitativ in *p*-Dimethylbenzol über; hieraus ergiebt sich, dass das Santonin ein Derivat des Hexahydrodimethylnaphtalins ist, in welchen die beiden Methylgruppen die Parastellung einnehmen. Betreffs der Constitution des Santonins scheint dem Verfasser die Formel

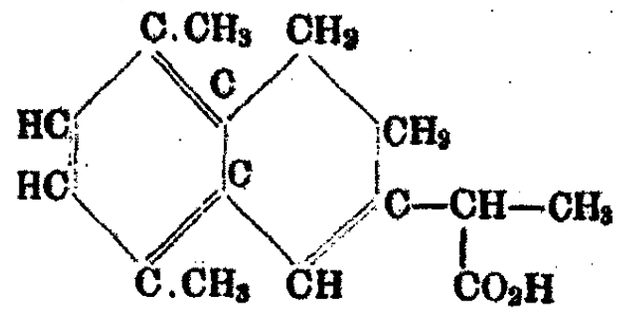


seinen Umwandlungen am besten zu entsprechen. Dann kommen den schon oben genannten Derivaten folgende Formeln zu:

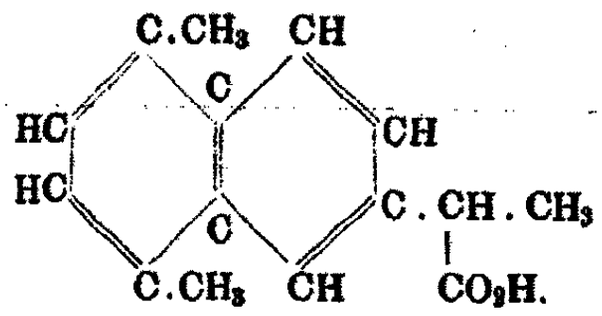
Hyposantonin:



Dihydrosantinsäure:



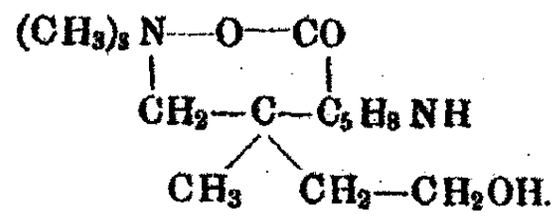
Santinsäure:



Foerster.

Ueber das Chrysanthemin, von F. Marino-Zuco (*Gazz. chim.* XXI, 1, 516—554). Von Salzen des bereits beschriebenen Chrysanthemins (*diese Berichte* XXIV, Ref. 201, 400) ist neben dem Goldsalz das Platinsalz charakteristisch, welches in Wasser sehr löslich ist, in vacuo über Schwefelsäure aus Wasser in schönen Prismen krystallisirt und auch durch Alkohol aus seiner stark concentrirten wässrigen Lösung gefällt werden kann. Die meisten anderen Salze der Base sind ebenfalls sehr leicht löslich. Chrysanthemin giebt beim Methyliren ein Dimethylchrysanthemin, dessen Platinsalz in Wasser schwer löslich ist; das Chlorhydrat dieser Base krystallisirt aus Alkohol in Nadeln, die freie Base ist ein schwer krystallisirbarer Syrup. Bei der Oxydation mit Chromsäuremischung, unter bestimmten Bedingungen auch mit Permanganat, am besten aber mit Natriumhypobromit, geht Chrysanthemin, $C_{14}H_{28}N_2O_3$, in Oxychrysanthemin, $C_{14}H_{26}N_2O_4$, über, welches in Gestalt seines Wismuthkaliumjodiddoppelsalzes abgeschieden wird. Der Körper hat sowohl saure wie basische Eigenschaften und bildet eine sehr zerfliessliche Krystallmasse. Von seinen Salzen ist das Dichlorhydrat sehr löslich; das Monochlorhydrat ist jedoch in kaltem Alkohol schwer löslich und krystallisirt in glänzenden Nädelchen. Das Goldsalz krystallisirt aus heissem Wasser in glänzenden, hexagonalen Blättchen. Während Alkalien das Chrysanthemin, wie bereits früher angegeben, in Wasserstoff, Kohlensäure, Trimethylamin, γ-Oxybuttersäure und Hexahydropyridincarbonsäure spalten, greifen Säuren, selbst in hoher Temperatur, das Alkaloïd gar nicht an. Auf Oxychrysanthemin wirken Alkalien ähnlich wie auf Chrysanthemin ein, nur entsteht statt γ-Oxybuttersäure in diesem Falle Bernsteinsäure. Wird Chrysanthemin mit der gleichen Gewichtsmenge Wasser erhitzt, so wird das letztere sehr

energisch festgehalten, und über 150° giebt sich unter Entwickelung von Trimethylamin und von Kohlensäure eine Reaction zu erkennen, welche bis 200° sich noch steigert. Stellt man jetzt im Reactionsgefäss ein Vacuum her, so kann man bei 200—230° das gesammte Reactionsproduct als dickes Oel überdestilliren. In demselben sind neben Hexahydropyridincarbonsäure Amylglycol und Dioxyamylpiperidin enthalten. Die Isolirung und Reindarstellung dieser beiden Körper ist schwierig; das Amylglycol wird in Gestalt seiner Benzoylverbindung abgeschieden, welche weisse, sehr lösliche Krystalle bildet, bei 40° schmilzt und sehr leicht, schon beim Eindampfen mit absolutem Alkohol, Benzoësäure abspaltet. Das Dioxyamylpiperidin wird in Form seines Goldsalzes von demjenigen der Hexahydropyridincarbonsäure getrennt, indem man die Lösung des Gemenges beider Goldsalze eindampft und die sich ausscheidenden Krystalle so lange beseitigt, als noch die Blättchen des Hexahydropyridincarbonsäurechloroaurats erscheinen. Aus allen Umsetzungen[1]) des Chrysanthemins ergiebt sich, dass in ihm ein Piperidinkern und ausserdem eine aliphatische Gruppe von 5 Kohlenstoffatomen, sowie Trimethylamin enthalten sein müssen. Da letzteres offenbar mit der Piperidincarbonsäure verbunden anzunehmen ist, so dürfte daraus die Betaïnnatur des Chrysanthemins erhellen. Dasselbe unterscheidet sich allerdings von den Betaïnen der nicht hydrirten Pyridine durch seine Beständigkeit und steht dadurch den Betaïnen der Fettreihe nahe. Dem Chrysanthemin scheint als die seinem Verhalten am besten entsprechende Formel somit die folgende zuzukommen:



Das Oxychrysanthemin enthält dann statt $-CH_2OH$ die $-CO_2H$-Gruppe. Dass die Amylgruppe eine Isoamylgruppe ist, geht aus der Entstehung von γ-Oxybuttersäure bezw. Bernsteinsäure bei der Spaltung mit Alkali hervor; bei derselben findet, wie aus der Wasserstoffentwickelung hervorgeht, eine Oxydation statt; es wird vermuthlich ursprünglich Oxypropenyldicarbonsäure $CH_2OH.CH_2.CH(CO_2H)_2$ bezw. Aethenyltricarbonsäure $CO_2H.CH_2.CH.(CO_2H)_2$ aus Chrysanthemin bezw. Oxychrysanthemin abgespalten, welche ihrerseits Kohlensäure verlieren und in γ-Oxybuttersäure bezw. in Bernsteinsäure übergehen. Bei der Spaltung des Chrysanthemins durch Wasser

[1]) Diese Berichte XXIV, Ref. 401, ist als Product der Destillation von Chrysanthemin mit Natronkalk durch einen Druckfehler fälschlich Bromäthylamin statt Trimethylamin angegeben.

entsteht primäre Dioxyamylhexahydropyridincarbonsäure, welche einmal in Dioxyamylpiperidin und Kohlensäure, das andere Mal in Amylglycol und Hexahydropyridincarbonsäure zerfällt. Durch weiteres Studium des vorerwähnten Amylglycols wie der Hexahydropyridincarbonsäure soll die Constitution des Chrysanthemins endgültig festgestellt werden. Foerster.

Ueber einige Homologe des Acridins, von A. Volpi (*Gazz. chim.* XXI, 2, 228—237). Nach der Methode von Bernthsen wurden einige homologe Acridine dargestellt. Aethylacridin bildet glänzende Krystalle, welche einen Stich in's Gelbliche besitzen, bei 116° schmelzen und ausser in Wasser in den gewöhnlichen Lösungsmitteln löslich sind. Seine Lösungen zeigen blaue, die Lösungen seiner Salze grüne Fluorescenz. Das Platinsalz krystallisirt aus Wasser und zersetzt sich bei 215°; das Goldsalz schmilzt bei 170°. Das Chlorhydrat wird aus alkoholischer Lösung durch Aether gefällt und bildet gelbe Krystalle; dieselben sind monoklin, $a : b = 1.5199 : 1$, $\beta = 83^0 07'$; das Sulfat ist hellgelb und schmilzt bei 210°. Propylacridin krystallisirt aus Alkohol monoklin, $a : b : c = 2.01554 : 1 : 1.99816$, $\beta = 61^0 07'$, und schmilzt bei 72—75°. Das Chlorhydrat bildet gelbe Krystalle, welche sich, ohne zu schmelzen, zersetzen. Das saure Sulfat wird aus seiner alkoholischen Lösung durch Aether gefällt. Es bildet gelbgrüne Krystalle, welche bei 249° schmelzen, nachdem sie sich zuvor braun gefärbt haben. Pentadecylacridin bildet, aus Alkohol krystallisirt, wenn es vollkommen rein ist, weisse Blättchen vom Schmp. 65° und ist ausser in Wasser in den gebräuchlichen Lösungsmitteln löslich. Seine Lösungen fluoresciren blau, die alkoholischen Lösungen seiner Salze werden durch Wasser zersetzt und zeigen grüne Fluorescenz. Das Platinsalz wird mit alkoholischem Platinchlorid gefällt und schmilzt bei 185°. Das Chlorhydrat schmilzt bei 79° und ist in Aether unlöslich; das letztere gilt auch von dem sauren Sulfat, welches in Büscheln von gelbrothen Nadeln vom Schmp. 150—151° krystallisirt und auch in Benzol löslich ist. Auch mit Stearinsäure lässt sich Diphenylamin zu einem Acridinderivat condensiren; es ist somit die Bernthsen'sche Reaction von weiter Anwendbarkeit. Foerster.

Einwirkung von Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor auf Pikrotoxidhydrat [Vorläufige Mittheilung], von A. Oglialoro und O. Forte (*Gazz. chim.* XXI, 2, 213—215). Werden 25 g Pikrotoxidhydrat, $C_{15}H_{18}O_7$, (vergl. Paternò und Oglialoro, *diese Berichte* X, 83, 1100; *diese Berichte* XII, 685) mit 25 g rothem Phosphor und 125 g Jodwasserstoffsäure (Sdp. 126°) erwärmt, so erfolgt anfangs heftige Reaction, welche bald nachlässt. Man kocht noch 10 Stunden am Rückflusskühler und scheidet dann harzige Massen von der wässrigen Flüssigkeit ab; aus der letzteren krystallisirt beim Er-

kalten eine weisse Substanz vom Schmp. 134°, welche aus Spiritus in glänzenden Nädelchen anschiesst. Dieselbe hat die Zusammensetzung $C_{15}H_{18}O_4$ und besitzt die Eigenschaften einer Säure. Das Silbersalz dieser Pikrotoxinsäure ist ein weisses krystallinisches, am Lichte wenig veränderliches Pulver. Foerster.

Physiologische Chemie.

Die quantitative Bestimmung der Harnsäure im menschlichen Urin, von W. Camerer (*Zeitschr. für Biol.* 27, 153—171). Bei Bestimmung der Harnsäure aus dem Stickstoffgehalte des Silberniederschlages (*diese Berichte* XXIV, Ref. 93) müssen 11 pCt. des Stickstoffes auf Rechnung von Xanthinkörpern etc. gesetzt werden. Dieser Werth schwankt nur innerhalb enger Grenzen, das Anwachsen desselben auf 15.7—26.3 pCt. scheint für Harn von Fieberkranken charakteristisch zu sein. Das Verhältniss von Harnstoff zu Harnsäure ist

im Harn Erwachsener bei gemischter Kost 100 : 2.8 (mit geringen Schwankungen);
im Harn von Säuglingen 100 : 5.1;
im Harn Gichtkranker bei willkürlicher Lebensweise 100 : 3.3;
im Harn Gichtkranker bei Enthaltung von Alkohol und Genuss von Natronwasser 100 : 2.6.

Der Urin im Fieber, der Urin, der im Zustande starker Verdauung gebildet wird und der Urin Gesunder bei wenig Eiweiss, viel Fett und Kohlenhydrate enthaltender Nahrung zeigen ein gleiches und hohes Verhältniss von Harnsäure zu Harnstoff. Krüger.

Kieselsäure als Nährboden für Organismen, von W. Kühne (*Zeitschr. für Biol.* 27, 172—179). Die Kieselsäurelösung wurde durch Eingiessen von 3 Vol. käuflichen Wasserglases von 1.08 spec. Gewicht in 1 Vol. Säure (1 Vol. Salzsäure von 1.17 und 1 Vol. Wasser) hergestellt, dann durch 4tägige Dialyse in Schläuchen gegen fliessendes Wasser und 8tägige Dialyse in täglich erneutem, destillirten Wasser fast vollständig von Chlornatrium befreit, endlich durch Eindampfen in Platinschalen über offenem Feuer bis zu einem Gehalte von 3.4 pCt. Kieselsäure concentrirt. Zur Verwendung dieser Kieselsäurelösung für Nährböden werden 4 ccm derselben und 1—0.5 ccm einer Lösung von Liebig's Fleischextract für sich sterilisirt und die Mischung noch einmal kurze Zeit aufgekocht. Die Kieselsäure kann auch durch

Ueberhitzen in Bleiröhren, welche in mit Wasser gefüllte Glasröhren eingesetzt sind, sterilisirt werden. In den Fällen, wo schnelles Gelatinieren der Mischung erwünscht ist, muss dieselbe 0.25—0.59 pCt. Kochsalz enthalten, andernfalls, wie z. B. bei Anlegung von Plattenculturen nur wenig Kochsalz. Die Kieselsäure verträgt den Zusatz vieler organischer Substanzen, wie Glycerin, Zucker, Pepton etc. Auch diese Mischungen können, mit Fleischextractlösung versetzt, als Nährböden dienen. Krüger.

Ueber den zeitlichen Verlauf der Bildung resp. Anhäufung des Glycogens in der Leber und den willkürlichen Muskeln, von E. Hergenhahn (*Zeitschr. für Biol.* 27, 215—227). Die Versuche wurden an Hühnern angestellt, denen nach 6tägiger Carenz 10 g resp. 20 g, 30 g Rohrzucker, gelöst in 30 ccm Wasser, eingegeben wurden. Je 7 Thiere wurden mit den gleichen Mengen Zucker gefüttert und von 4 zu 4 Stunden nach der Eingabe der Nahrung getötet, die letzten Thiere demnach 28 Stunden nach der Mahlzeit. Die Resultate wurden durch eine in gleicher Weise angestellte Versuchsreihe controllirt. Zur Bestimmung des Muskelglycogens wurde je eine Hälfte der enthäuteten, ausgeweideten und in der Medianlinie geteilten Thiere in siedendes Wasser gebracht, durchgekocht, und das Glycogen nach der Methode von Külz bestimmt. Als Resultate ergaben sich: Nach 6 tägiger Carenz finden sich in der Leber von Hühnern 0.0—0.098 g Glycogen, in der Muskulatur 0.053—1.58 g. Das Leberglycogen zeigt bald nach Eingabe von Rohrzucker eine Zunahme, das Muskelglycogen erst nach 12—16 Stunden. 6 Stunden nach der Mahlzeit sind die Mengen beider gleich, dann überwiegt das Leberglycogen und

von der 15. Stunde an bei 10 g Rohrzucker
» » 20. » » » 20 » »
» » 26. » » » 30 » »

das Muskelglycogen. Das Maximum des Leberglycogens tritt um so eher ein, je kleiner die Menge des eingegebenen Zuckers ist; das Maximum des Muskelglycogens tritt unabhängig von der Grösse der Dosis nach 20—24 Stunden ein. Beide Maxima sind den Mengen des Zuckers proportional und untereinander fast gleich. Der Zeitunterschied in dem Eintritt der Maximalwerthe für Leber- und Muskelglycogen wird kleiner bei grösseren Gaben von Rohrzucker, und verschwindet bei Gaben von 30 g vollständig. Krüger.

Ueber das Vorkommen einer linksdrehenden wahren Zuckerart im Harn, von E. Külz (*Zeitschr. für Biol.* 27, 228—236). Verfasser untersuchte den Harn derselben Patientin, welcher Seegen (*Arch. f. d. ges. Physiol.* 36, S. 196) vorgelegen hatte. Der in dem Harn enthaltene linksdrehende Zucker wurde als farbloser, nicht krystallisirender Syrup erhalten, dessen Zusammensetzung der Formel $C_6H_{12}O_6$

entspricht. Seine Verbindung mit Phenylhydrazin stimmt in Bezug auf Schmelzpunkt (205°) und Zusammensetzung mit Phenylglukosazon gut überein. Er giebt die Seliwanoff'sche Reaction; seine Drehungsgrösse nimmt mit steigender Temperatur ab. Die angeführten Eigenschaften sprechen für die Identität des Zuckers mit Levulose; doch stimmen die polarimetrischen und titrimetrischen Bestimmungen nicht überein, ferner verläuft die Hefegährung, bei der Kohlensäure und Alkohol entstehen, nur langsam, und giebt der Harn erst nach längerem Kochen die Trommer'sche Reaction. Gegen Levulose spricht die Fällbarkeit des Zuckers durch Bleiessig; Levulose selbst giebt nach Versuchen vom Verfasser in wässeriger Lösung weder mit Bleiessig, noch mit Bleiessig und Alkohol, wohl aber mit Bleiessig und Ammoniak Fällungen. Auch in Harn gelöste Levulose wird nicht durch Bleiessig gefällt. Die Identität des Zuckers mit Levulose ist demnach sehr wahrscheinlich, doch noch nicht unzweifelhaft erwiesen.

Krüger.

Ueber Glykogenbildung im künstlich durchbluteten Muskel, von E. Külz (*Zeitschr. für Biol.* 27, 237—246). Der Glykogengehalt der hinteren Extremitäten von Hunden, welche mit defibrinirtem und mit Rohrzucker versetztem Blute durchblutet wurden, nahm in einzelnen Versuchen zu; die Vermehrung des Glykogens ist auf Neubildung desselben zurückzuführen. Bei anderen in derselben Weise angestellten Versuchen trat dagegen eine Verminderung des Glykogens in den ganzen Extremitäten und in den einzelnen Muskeln derselben ein.

Krüger.

Ueber einige gepaarte Glykuronsäuren, von E. Külz (*Zeitschr. für Biol.* 27, 247—258). Nach Verfütterung von Phenol, Hydrochinon, Resorcin, Thymol und rechtsdrehendem Terpentinöl erscheinen in den linksdrehenden Harnen von Kaninchen die mit den genannten Verbindungen gepaarten Glykuronsäuren. Dieselben zerfallen beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure oder Kalilauge in ihre Bestandtheile, Phenol etc. und Glykuronsäure. Bei der Spaltung der Resorcin-Glykuronsäure entsteht in geringer Menge Benzoësäure. Resorcin giebt nach Verfasser die Seliwanoff'sche Fruchtzuckerreaction. Die Phenylglykuronsäure, $C_6H_{11}(C_6H_5)O_7$, krystallisirt aus heissem Wasser in langen, asbestartigen Nadeln, sublimirt langsam schon unter 100° und schmilzt bei etwa 148°. Auch ihre Kalium- und Natriumsalze sind krystallisirt erhalten. Die Hydrochinon-, Resorcin- und Thymol-Glykuronsäuren krystallisiren nicht, eben so wenig ihre untersuchten Salze. Die Terpenolglykuronsäure ist amorph, löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aether löslich. Sie wird aus wässeriger Lösung durch Bleiessig gefällt. Auch ihre Baryum-, Kalium-, Natrium- und Silbersalze sind amorph. Ihr Spaltungsproduct, Terpentinol genannt,

wird als farbloses, in Wasser unlösliches und mit Wasser destillirbares Oel erhalten, dessen Zusammensetzung am Besten mit der Formel $C_{10}H_{16}O$ übereinstimmt. Krüger.

Ueber die Regelung der Blutbestandtheile bei experimenteller hydrämischer Plethora, Hydrämie und Anhydrämie, von H. J. Hamburger (*Zeitschr. f. Biol.* 27, 259—308). Die früher (*diese Berichte* XXIV, Ref. 777) für die rothen Blutkörperchen defibrinirten Blutes angegebenen Eigenschaften werden für die des circulirenden Blutes bestätigt. Auch diese sind permeabel für Salze; ihre wasseranziehende Kraft erfährt durch Erzeugung hydrämischer Plethora mittelst hyper- und hypisotonischer Lösungen, bei Hydrämie und Anhydrämie keine oder geringe Veränderung. Auch das wasseranziehende Vermögen des Plasmas erreicht nach Injection hyper- wie hypisotonischer Lösungen in einiger Zeit seinen ursprünglichen Werth wieder. Die Eigenschaft, das wasseranziehende Vermögen des Plasmas constant zu halten, kommt den Gefässwänden zu; mit wirken die Bestandtheile des Blutes, der injicirten Flüssigkeiten und der Gewebsflüssigkeiten. Aus der Thatsache, dass der Wassergehalt des Plasmas 2 Stunden nach der Injection geringer ist als vor der Injection und aus der gleichzeitigen relativen Vermehrung der roten Blutkörperchen schliesst Verfasser, dass die ganze Menge des Blutes abgenommen hat. Das wasseranziehende Vermögen des Plasmas ist gleich der Summe der wasseranziehenden Kräfte der Bestandtheile; mehr als die Hälfte dieser Kraft kommt auf Rechnung des Chlornatriums, ein weiterer Theil auf Rechnung der Carbonate und Eiweissstoffe; geringer ist der Antheil der Phosphate, Sulfate und des Traubenzuckers. Aus der Menge der zur Fällung von Eiweiss und Albuminaten nöthigen Säure sollen sich nach Verfasser die Moleculargewichte dieser Substanzen bestimmen lassen. Krüger.

Zur Physiologie der Eiweissresorption und zur Lehre von den Peptonen, von R. Neumeister (*Zeitschr. f. Biol.* 27, 309—373). Die umfassende Abhandlung enthält die kritische Zusammenstellung der bisher über diesen Gegenstand veröffentlichten Resultate und die Resultate der vom Verfasser selbst in betreff einschlägiger Fragen angestellten Versuche. Krüger.

Beiträge zur Kenntniss der organischen Grundsubstanz der Schalen von Reptilieneiern und Untersuchungen der Brutzellendeckel von Wespen und der Eihäute von Aplysia, von Walfried Engel (*Zeitschr. f. Biol.* 27, 374—385). Die organische Grundsubstanz der Eierschalen von Schlangen und Eidechsen zeigt dieselben Reactionen wie Elastin aus ligamentum nuchae vom Ochsen. Die Grundsubstanz von den Brutzellendeckeln der Wespen stimmt in ihren Re-

actionen mit Fibroïn aus Seide überein. Die Grundsubstanz der Eischalen von Aplysia gehört zu den Keratinen; sie ist gegen Pepsin-Salzsäure resistent. Ihre Zusammensetzung ist: 16.09 pCt. N, 52.906—52.89 pCt. C, 7.608—7.509 pCt. H, 1.366—1.386 pCt. Asche. Ein anderes Präparat von einem Aschengehalte 0.659 pCt. enthielt 0.508—0.435 pCt. S. Krüger.

Ueber die Bedeutung des Kalks für die Zähne, von H. Beraz (*Zeitschr. f. Biol.* 27, 386—397). Die an Hunden verschiedenen Alters ausgeführten Versuche führten zu folgenden Resultaten: Bei kalkarmer Nahrung findet eine geringe Vermehrung des Kalks im Knochengerüste statt, doch nimmt das Verhältniss desselben zur organischen Substanz bedeutend ab. Die Zusammensetzung der Zähne dagegen ist nicht wesentlich abhängig von der Nahrung. Die Zunahme ihres Gewichts während des Wachsthums war gleich bei kalkreicher oder kalkarmer Nahrung; nur in einem Falle blieb die Entwicklung derselben zurück, es zeigte sich jedoch auch hier keine Abweichung in ihrer chemischen Zusammensetzung. Krüger.

Zoochemische Untersuchungen der Mitteldarmdrüse (Leber) von Helix pomatia, von Max Levy (*Zeitschr. f. Biol.* 27, 398—414). Die sorgfältig herauspräparirten Drüsen werden zerkleinert und der Reihe nach mit Alkohol, Aether, Wasser und 10procentiger Kochsalzlösung erschöpft. Im alkoholischen Extracte findet sich das von Mac Munn entdeckte Enterochlorophyll, welches einen characteristischen Absorptionsstreifen im Roth zeigt. Gallenfarbstoffe konnten in den Drüsen nicht nachgewiesen werden. Ferner waren im alkoholischen Extracte: Lecithin in geringer Menge, Oelsäure und andere Fettsäuren. Im ätherischen Extracte: geringe Mengen von Fett. Im wässerigen Extract: Zucker, ein bei 66° coagulierendes Globulin, Glykogen, gemengt mit Sinistrin, Hypoxanthin und durch Phosphorwolframsäure fällbare Basen. Die Enzyme wurden den Drüsen extrahirt mit wasserhaltigem Glycerin, durch Alkohol aus dieser Lösung gefällt und in Wasser gelöst. Uebereinstimmend mit den Angaben von Barfurth und Krukenberg fand Verfasser ein peptisches, diastetisches und ein fettemulgierendes Ferment; ein tryptisches Ferment dagegen kommt in den Drüsen nicht vor. Das fettemulgirende Ferment, ebenso wie der oben erwähnte Zucker verschwinden während des Winterschlafes von Helix pomatia. Das peptische Ferment ist identisch mit Krukenberg's Helicopepsin. Die Mitteldarmdrüse von Helix pomatia ist daher nach Verfasser ein Verdauungsorgan, welches aber nicht als Analogon der Leber von Vertebraten aufgefasst werden darf. Krüger.

Zur Kenntniss des Cystins, von E. Külz nach Versuchen von R. Külz (*Zeitschr. f. Biol.* 27, 415—417). Nach längerer Einwirkung

von mit Salicylsäure vermengtem Rinderpankreas auf Fibrin (vom Rinde) schieden sich aus dem eingedampften und filtrirten Reactionsgemisch Krystallkrusten ab, welche in Ammoniak leicht löslich waren. Nach dem Verdunsten desselben schied sich Cystin in 6 seitigen Tafeln aus. Ueber die Entstehung desselben bei diesem Versuche ist noch nichts bekannt. Krüger.

Die physiologische Wirkung der Nitrite der Paraffine im Zusammenhange mit der chemischen Constitution derselben [I. Theil: Wirkung auf den Blutdruck], von Theodor Cash und Wyndham R. Dunstan (*Proc. Royal Soc.* **49**, 314—319). Verglichen werden die Amylnitrite mit den Nitriten von Butyl, Propyl und deren Isomeren, sowie mit *Aethylnitrit und Methylnitrit.* Schertel.

Ueber die Einwirkung der Bacillen des malignen Oedems auf Kohlenhydrate und Milchsäure [II. Mittheilung], von Richard Kerry und S. Frenkel (*Monatsh. f. Chem.* **12**, 350—355). Bei der Weiterführung ihrer Versuche (vergl. *diese Berichte* XXIII, Ref. 663) haben Verfasser gefunden, dass die von ihnen untersuchten Kohlenhydrate (Rohrzucker, Milchzucker, Stärke) qualitativ gleichartige Gährungsproducte und zwar Buttersäure, Ameisensäure, Aethylalkohol und Milchsäure liefern, dass letztere immer nur als inactive Form entsteht und zugesetzte Fleischmilchsäure überhaupt nicht angegriffen wird. Aus Milchsäure waren bei einer frühzeitig unterbrochenen Gährung Propylalkohol, Ameisensäure und Buttersäure entstanden, während Aethylalkohol (noch?) nicht nachgewiesen werden konnte. Nach Annahme der Verfasser ist bei den von ihnen untersuchten Kohlenhydratgährungen die entstandene Milchsäure wahrscheinlich die weitere Quelle der flüchtigen Gährungsproducte. Gabriel.

Schwankungen in der Zusammensetzung des Helianthus tuberosus (Topinambour) während seiner verschiedenen Entwickelungsstadien: Rolle der Blätter, von G. Lechartier (*Compt. rend.* **113**, 451—454). Wenn die genannte Pflanze auf ungedüngtem oder lediglich mit Phosphatdünger versehenem Boden wächst, so zeigt sie bereits im September am unteren Theile des Stammes schwarze, trockene Blätter, und nur am oberen Ende des Stammes grüne Blätter. Aus den Versuchen des Verfassers ergiebt sich, dass die Blätter von dem Monat an abzusterben beginnen, wo sie nicht mehr die genügende Menge von Phosphorsäure oder Kali enthalten. Die untere zulässige Grenze liegt bei 3.48—4.10 g Phosphorsäure oder 3.18—3.36 g Kali, bezogen auf 1 kg Trockensubstanz. Aus der Analyse der frühzeitig abgestorbenen Blätter kann man ersehen, welche Bestandtheile dem Boden fehlen. Gabriel.

Ueber eine neue Albuminoïdsubstanz aus menschlichem Blutserum, von C. Chabrié (*Compt. rend.* 118, 557—559). Zur Isolirung dieser neuen, Albumon genannten Substanz wird das Serum mit Essigsäure neutralisirt, bei 100° eingedampft, das Coagulum zerschnitten, mit Wasser auf 100° erwärmt, filtrirt und das Filtrat mit Alkohol zersetzt, wodurch das Albumon in wasserlöslichen Flocken ausfällt. Eigenschaften s. i. Original. Gabriel.

Die löslichen Producte des Bacillus pyocyaneus verursachen das Fieber, von A. Chassin (*Compt. rend.* 118, 559—560).

Gabriel.

Beitrag zur physiko-chemischen Untersuchung der Nierenthätigkeit, von C. Chabrié (*Compt. rend.* 118, 600—603). Beim Durchgang durch die Nieren wird das Blut durch einen Filtrationsprocess von den histologischen Elementen und durch einen complicirteren Vorgang von den Eiweissstoffen befreit. Um letzteren aufzuklären, hat Verfasser das Verhalten des Blutserums bei der Dialyse und bei der Filtration durch Porzellan geprüft. Es ergab sich, dass, wie durch die normalen Nieren, so auch durch die Membran des Dialysators die Chloride, Phosphorsäure und Harnstoff hindurchgehen, Albumin aber zurückgehalten wird. Dagegen lässt die kranke Niere auch Serumalbumin und zuweilen auch Hämoglobin durch. Verfasser stellt sich vor, dass zunächst die kleineren Moleküle (Salze, Harnstoff etc.) und dann erst — wenn das Nierengewebe zerstört oder aus einem anderen Grunde — die grösseren Moleküle durch die Nieren hindurchgehen. In der That zeigte es sich, dass bei der Filtration des Serums durch Porzellan die Chloride resp. Harnstoff vor dem (höhermolecularen) Hämoglobin durchgehen. Gabriel.

Beziehungen zwischen der chemischen Constitution und der physiologischen Wirkung der Verbindungen der aromatischen Reihe, [I. Mittheilung] von G. Oddo (*Gazz. chim.* XXI, 2, 237—258). Der Verfasser zeigt, dass Triazobenzol unter allen bisher bekannten Antipyreticis am energischsten wirkt und gleichzeitig ein Analgaticum ist. Benzamid hat sich ebenfalls als ein Antipyreticum dargethan; es wirkt rasch auf den Organismus und wird alsbald wieder ausgeschieden. Vergleicht man Triazobenzol und Benzamid mit den anderen Fiebermitteln, so liegen in ihnen allerdings neue Klassen solcher Medicamente vor; alle aber haben das gemeinsam, dass in ihnen ein Benzolkern enthalten ist. Versuche, welche darauf hinzielten, ähnliche physiologische Wirkungen mit Naphtalin- und Phenantrenderivaten zu erreichen, verliefen vollkommen negativ, so dass die genannten Wirkungen zumal an das Vorhandensein eines Benzolkerns geknüpft zu sein scheinen. Wie weit im Antipyrin der

Pyrazolkern als ein Factor bei dessen physiologischer Wirksamkeit zu betrachten ist, müssen weitere Versuche ergeben; mangels der Erforschung der Constitution des Chinins ist bei diesem eine Beziehung zwischen Constitution und physiologischer Wirkung noch nicht ersichtlich. Foerster.

Analytische Chemie.

Ueber eine neue Bestimmungsmethode des in Form von Salpetersäure vorhandenen und des gesammten Stickstoffs, von E. Boyer (*Compt. rend.* 118, 503—505). Die Methode beruht darauf, dass der Stickstoff eines Nitrates durch Glühen desselben mit Calciumoxalat, Natronkalk und Schwefel quantitativ zu Ammoniak wird. Der in Form von Ammoniak und in organischen Stickstoffverbindungen vorhandene Stickstoff tritt unter den nämlichen Bedingungen gleichfalls als Ammoniak aus. 50 g des Gemisches von 1 Th. Schwefel, 2 Th. Calciumoxalat und 6 Th. Natronkalk werden auf 0.5 Alkalinitrat oder eine dem entsprechende Menge anderer stickstoffhaltiger Substanz in Anwendung gebracht. Gabriel.

Bestimmung des Thalliums, von H. Baubigny (*Compt. rend.* 118, 544—547). Die Thalliumlösung wird warm mit soviel Jodkaliumlösung gefällt, dass mindestens noch 1 pCt. Jodkalium in der Flüssigkeit bleibt; den Niederschlag von Jodthallium wäscht man mit 1 procentiger Jodkaliumlösung und schliesslich mit 80 — 82grädigem Alkohol durch Decantiren aus und trocknet ihn dann auf dem Filter. Der vom Filter ablösbare Antheil (A) des Thalliumjodids wird gesammelt, der am Filter fest haftende Theil mit Salpetersäure gelöst, die Lösung in einem tarirten Gefäss durch Verdunsten mit etwas Salzsäure und dann Jodwasserstoffsäure und durch mehrstündiges Erhitzen auf 170° in Thalliumjodid zurückverwandelt und letzteres zugleich mit A gewogen. Gabriel.

Analyse des Leuchtgases, von Vivian B. Lewes (*Soc. Chem. Ind.* 1891, 407—412). Durch Schütteln mit Paraffinöl werden Aethan, Propan und Butan vollständig, theilweise aber auch Methan aus den Gemengen mit Stickstoff und Wasserstoff entfernt. Nachdem Kohlensäure und Schwefelwasserstoff, Sauerstoff, die ungesättigten Kohlenwasserstoffe und Kohlenoxyd absorbirt worden sind, behandelt Ver-

fasser das rückständige Gasgemenge unter öfter wiederholtem Schütteln mit Paraffinöl und verbrennt im Rückstande das nicht absorbirte Methan und den Wasserstoff durch Explosion. Die gebildete Kohlensäure zeigt das Volum des verbrannten Methans an. Auf diesem Wege kann das Gesammtvolum der gesättigten Kohlenwasserstoffe gefunden werden. Schertel.

Die Analyse der Producte unvollständiger Verbrennung, von Vivian B. Lewes (*Soc. Chem. Ind.* 1891, 413—414). Aus einer Mischung von Wasserstoff, Kohlenoxyd und Methan mit Luft verbrennen die beiden ersten vollständig beim Ueberleiten über Palladiumasbest, wenn derselbe in einer U-förmig gebogenen Röhre in einem Paraffinbade auf 200—220° erhitzt wird; Methan wird bei dieser Temperatur nicht angegriffen. Die Verbrennung vollzieht sich während eines einmaligen langsamen Ueberleitens. — Analysen unvollständig verbrannter Gase werden mitgetheilt. Schertel.

Ueber die directe Bestimmung des Arsens in Mineralien, Metallen u. s. w., von John Clark (*Soc. Chem. Ind.* 1891, 444—445). Wird Schwefelarsen mit concentrirter Salzsäure und einer concentrirten Lösung von Eisenchlorid erhitzt, so destillirt der gesammte Arsengehalt als Arsenchlorür über. Die Bestimmung desselben im Destillate geschieht nach bekannten Methoden. Diese Reaction kann zur Bestimmung des Arsens in Antimonerzen, Pyrit, Kupferkies, Kupfernickel, Arsenkobalt u. A. angewendet werden. Bedingung für das Gelingen ist, dass das Erz auf das Feinste zerrieben und Eisenchlorid in beträchtlichem Ueberschusse vorhanden sei. — Nach den Erfahrungen des Verfassers beginnt die Fällung der Arsensäure durch Molybdänsäure erst bei Temperaturen über 40°, so dass es leicht gelingt, den Phosphorsäureniederschlag frei von Arsensäure zu gewinnen. Schertel.

Bericht über Patente

von

Ulrich Sachse.

Berlin, den 15. September 1891.

Farbstoffe. Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung fuchsinrother Azofarbstoffe aus der Dioxynaphtalindisulfosäure S. (D. P. 58618 vom 27. April 1890. Zusatz zum Patent 54116[1]) vom 25. October 1889, Kl. 22.) In dem Verfahren des Hauptpatents wird die Dioxynaphtalinmonosulfosäure S mit Vortheil durch die Dioxynaphtalindisulfosäure S ersetzt; die letztere entsteht aus der α-Naphtoltrisulfosäure (erhalten durch weitere Sulfurirung von Naphtosulton) beim Verschmelzen mit Alkali. Die Farbstoffe mit dieser Dioxynaphtalindisulfosäure S zeichnen sich durch grössere Klarheit und durch ihre Leichtlöslichkeit vor den entsprechenden Combinationen der Monosulfosäure aus. Die Nuance und Lichtbeständigkeit weisen dagegen fast keine Verschiedenheit auf.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung braunrother gemischter Disazofarbstoffe. (D. P. 58621 vom 7. August 1890, Kl. 22.) Man erhält braunrothe, substantive Farbstoffe, wenn man 1 Molekül Tetrazodiphenyl (bezw. Tetrazoditolyl) auf 1 Molekül Salicylsäure (bezw. *o*-Oxy-*p*-toluylsäure) einwirken lässt und die so entstehenden Zwischenproducte mit 1 Mol. α-Naphtylamin kuppelt. Dieselben Farbstoffe kann man auch in der Weise darstellen, dass man die Tetrazoverbindungen zuerst mit 1 Mol. α-Naphtylamin und dann mit den Oxycarbonsäuren verbindet. Diese Farbstoffe lösen sich in reinem Wasser nur sehr schwer, leichter in natron- oder seifenhaltigem; im alkalischen Seifenbad färben dieselben ungebeizte Baumwolle braunroth.

R. Erhart & Co. in Neuwied-Weissenthurm. Verfahren zur Darstellung von Disazofarbstoffen aus Diamidobenzenylamidophenylmercaptan. (D. P. 58641 vom 11. Juli

[1]) Diese Berichte XXIV, 3, 286.

1890. Zusatz zum Patent 54921[1]) vom 13. August 1889, Kl. 22.) Zu den in der Patentschrift 54921 angeführten Farbstoffen werden noch die folgenden hinzugefügt, welche in der Weise dargestellt werden, dass man 1 Molekül des aus der Patentschrift 50486[2]) bekannten Gemenges der Diamidoverbindungen des Benzenylamidophenylmercaptans diazotirt und mit folgenden Körpern combinirt:

1. mit 2 Mol. Thioparatoluidinsulfosäure (erhalten durch Sulfoniren des Thioparatoluidins des Patentes 50525)[3]);
2. mit 2 Mol. β-Naphtoldisulfosäure (R);
3. mit 1 Mol. Naphtionsäure und 1 Mol. β-Naphtolmonosulfosäure (Bayer);
4. mit 1 Mol. Sulfanilsäure und 1 Mol. Resorcin;

ferner den Zwischenkörper mit 1 Mol. β-Naphtoldisulfosäure (R) weiter combinirt mit:

1 Mol. α-Naphtol, 1 Mol. β-Naphtol, 1 Mol. α-Oxynaphtoësäure, 1 Mol. Naphtionsäure, 1 Mol. β-Naphtylaminsulfosäure (Brönner), 1 Mol. Sulfanilsäure, 1 Mol. β-Naphtolmonosulfosäure (Bayer), 1 Mol. β-Naphtolmonosulfosäure (Schäffer), 1 Mol. Resorcin.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung blauer, direct färbender Azofarbstoffe aus Tetrazodiphenyl bezw. Tetrazoditolyl und Dioxynaphtalinmonosulfosäuren. (D. P. 58681 vom 30. August 1889. Kl. 22.) An Stelle der in der Patentschrift 35341[4]) genannten Dioxynaphtalinsulfosäuren werden die 1 : 8 - Dioxynaphtalinmonosulfosäure (S) und Dioxynaphtalinmonosulfosäure (G) (aus β-Naphtol-β-disulfosäure) mit Tetrazodiphenyl und Tetrazoditolyl combinirt. Das Verfahren ist das gleiche, wie das in dem genannten Patent beschriebene; die erhaltenen Farbstoffe zeichnen sich durch blauere Nüance aus.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a/M. Verfahren zur Darstellung von reinblauen bis rothvioletten Azofarbstoffen. (D. P. 58688 vom 12. December 1890, Kl. 22.) Durch Combination von Diazodiphenylamin mit Naphtol und dessen Sulfosäuren entstehen nach einer Angabe (Ann. 243, 282) rothe Azofarbstoffe; reinblaue bis rothviolette Farbstoffe, deren Nuance um so blauer wird, je mehr Sulfogruppen oder Hydroxylgruppen im Naphtolkern enthalten sind, erhält man, wenn man das (in der in den Ann. 243, 281 angegebenen Weise dargestellte) Diazodiphenylamin mit folgenden Componenten vereinigt: β-Naphtolmonosulfosäure

[1]) Diese Berichte XXIV, 3, 487.
[2]) Diese Berichte XXIII, 3, 217.
[3]) Diese Berichte XXIII, 3, 219.
[4]) Diese Berichte XIX, 3, 422.

(Patent 42112 [1]), β-Naphtoldisulfosäure (R), β-Naphtoldisulfosäure (Patent 44079 [2]), Naphtoldisulfosäure (Patent 38281 [3]), Naphtoldisulfosäure ε (Patent 45776 [4]), das Monamid dieser Säure, Naphtoltrisulfosäure (Patent 56058 [5]) und deren Monamid (ibid.), Dioxynaphtalinmonosulfosäure (Patent 42261) [6]), Dioxynaphtalinmonosulfosäure (Patent 41934 [7]), die Dioxynaphtalinmonosulfosäuren, welche man durch Schmelzen der nachbenannten Naphtoldisulfosäuren mit Aetzalkalien erhält: Naphtoldisulfosäuren: R und G, ε und S der Patente 3229 [8]), 45776 [9]) und 40571 [10]); Dioxynaphtalindisulfosäure (Patent 40893 [11]); die Dioxynaphtalindisulfosäuren, welche man durch Schmelzen der nachbenannten Naphtoltrisulfosäuren mit Aetzalkalien erhält: Naphtoltrisulfosäuren der Patente 22038 [12]) und 56058 [13]) und die Naphtoltrisulfosäure, welche durch Sulfuriren der Naphtoldisulfosäure S (Ann. 247, 343) entsteht; Amidonaphtoldisulfosäuren R und G der Patente 53076 und 53023 [14]) und die Amidonaphtoldisulfosäure, welche nach dem Verfahren des letzterwähnten Patents aus derjenigen Naphtylamintrisulfosäure gebildet wird, welche aus der Naphtalintrisulfosäure des Patents 38281 [15]) durch Nitriren und Reduciren entsteht.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel. Verfahren zur Darstellung beizenfärbender basischer Farbstoffe aus Pyrogallol und Amidobenzophenon. (D. P. 58689 vom 28. December 1890. Kl. 22.) Durch Condensation von Pyrogallol mit den Amidoderivaten des Benzophenons in wässeriger Lösung bei Gegenwart von Salzsäure oder Schwefelsäure entstehen die Chlorhydrate bezw. Sulfate einer Reihe basischer Farbstoffe, welche sich von den bereits bekannten Triphenylmethanfarbstoffen sowohl durch ihre Nuance, als auch besonders durch ihr Verhalten gegenüber der gebeizten Faser unterscheiden. Sie bilden mit Metallsalzen charakteristisch gefärbte »Lacke« und vermögen sich nach Art der

[1]) Diese Berichte XXI, 3, 117.
[2]) Diese Berichte XXI, 3, 767.
[3]) Diese Berichte XX, 3, 125.
[4]) Diese Berichte XXI, 3, 917.
[5]) Diese Berichte XXIV, 3, 485.
[6]) Diese Berichte XXI, 3, 157.
[7]) Diese Berichte XXI, 3, 118.
[8]) Diese Berichte XII, 1, 144.
[9]) Diese Berichte XXI, 3, 917.
[10]) Diese Berichte XX, 3, 667.
[11]) Diese Berichte XX. 3, 754.
[12]) Diese Berichte XXIV, 3, 485.
[13]) Diese Berichte XXIV, 3, 52.
[14]) Diese Berichte XXIV, 3, 53.
[15]) Diese Berichte XX, 3, 125.

Alizarinfarbstoffe auf der Faser zu fixiren. Dargestellt werden die Farbstoffe aus Pyrogallol mit: Monoamidobenzophenon, Dimethyl- und Diäthylmonamidobenzophenon und Dimethylmonamidobenzophenonsulfosäure. Die Nuance der Farbstoffe wechselt im allgemeinen je nach der Natur der angewendeten Beize von braun bis violett. So entstehen unter Anwendung des Farbstoffs aus Pyrogallol mit Dimethylamidobenzophenon beim Zeugdruck verschiedene Nuancen; z. B. mit Tannin: braunroth; mit Tannin und Brechweinstein: schwarzviolett; mit Zinn und Chrombeize graublau. Die Farbstoffe sind durch grosse Licht- und Seifenechtheit ausgezeichnet.

L. Cassella & Co. in Frankfurt a. M. Verfahren zur Darstellung schwarz färbender secundärer Disazofarbstoffe. (D. P. 58699 vom 13. October 1889. (III. Zusatz zum Patent 39029 [1]) vom 3. Juli 1885.) Schwarze waschechte Azofarbstoffe erhält man, wenn man in dem Verfahren, wie es im Hauptpatent und dessen Zusätzen beschrieben ist, die Naphtolsulfosäuren durch diejenige Amidonaphtolsulfosäure (γ) ersetzt, welche aus der β-Naphtylamin-γ-disulfosäure durch Austausch der einen Sulfogruppe gegen Hydroxyl entsteht. Zur Anwendung gelangen die Amidoazosulfosäuren, welche durch Einwirkung von α-Naphtylamin auf die Diazoderivate von Sulfanilsäure, o-Toluidinsulfosäure, Anilindisulfosäure, β-Naphtylamin-α-sulfosäure, β-Naphtylamin-γ-disulfosäure und den α-Naphtylaminsulfosäuren der Patente 41957 [2]), 27346 [3]) und 45776 [4]) entstehen; dieselben werden weiter diazotirt und mit γ-Amidonaphtolsulfosäure combinirt.

A. Leonhardt & Co. in Mühlheim i. H. Verfahren zur Darstellung von Tetraalkyldiamidodioxydiphenylmethan. (D. P. 58955 vom 27. Juni 1889, Kl. 22.) Lässt man Formaldehyd auf substituirte m-Amidophenole bei Gegenwart einer Mineralsäure einwirken, so entsteht ein Diphenylmethanderivat nach folgender Gleichung:

$$2\,C_6H_4\begin{cases}OH\\N(CH_3)_2\end{cases} + CH_2O = CH_2\begin{cases}C_6H_3\begin{cases}N(CH_3)_2\\OH\end{cases}\\C_6H_3\begin{cases}OH\\N(CH_3)_2\end{cases}\end{cases}.$$

Die Darstellung geschieht in der Weise, dass man die alkoholische Lösung des Amidophenols mit einer ca. 30procentigen wässerigen

[1]) Diese Berichte XX, 3, 273, XXI, 3, 71 und XXIII, 3, 308.
[2]) Diese Berichte XXI, 3, 119.
[3]) Diese Berichte XVII, 3, 266.
[4]) Diese Berichte XXI, 3, 917.

Lösung von Formaldehyd (zweckmässig unter Zusatz von Natriumacetat) versetzt. Das Condensationsproduct scheidet sich nach längerem Stehen aus. Das Tetramethyldiamidodioxydiphenylmethan krystallisirt aus Alkohol in glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 180°, die äthylirte Verbindung schmilzt bei 165°. Die Producte besitzen basische und saure Eigenschaften. Dieselben sollen zur Darstellung von Azofarbstoffen verwendet werden.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen der Diphenylnaphtylmethanreihe. (D. P. 58969 vom 30. August 1890; Zusatz zum Patent 58483 [1]) vom 22. August 1890; Kl. 22.) Nach dem in der Patentschrift 58483 beschriebenen Verfahren condensiren sich die alkylsubstituirten Diamidobenzhydrole mit hydroxylirten aromatischen Substanzen zu Farbstoffen. In analoger Weise entstehen durch Condensation von Tetramethyldiamidobenzhydrol auch mit Naphtalin-α-monosulfosäure oder Naphtalin-β-monosulfosäure Leukoverbindungen, welche durch Oxydation in Farbstoffe übergeführt werden können. Dieselben färben Wolle in saurem Bad lebhaft grün. Das Verfahren zu ihrer Darstellung entspricht dem im Hauptpatent angegebenen.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung rother basischer Farbstoffe der Diamidodiphenylmethanreihe. (D. P. 58788 vom 2. Mai 1889; Zusatz zum Patent 54190 [2]) vom 11. April 1889, Kl. 22.) Nach den weiteren Untersuchungen über die Synthese rhodaminähnlicher Farbstoffe kann man an Stelle von Methylenchlorid in dem Verfahren des Patentes 54190 auch Acetaldehyd bezw. Paraldehyd, freie Ameisensäure oder ein Gemisch von Glycerin und Oxalsäure anwenden. Lässt man diese Körper auf in der NH_2-Gruppe mono- oder dimethylirtes (bezw. äthylirtes) *m*-Amidophenol oder deren Salze bei 170—180° unter Anwendung von Condensationsmitteln einwirken, so entstehen Farbstoffe vom Charakter des Rhodamins. Diejenigen aus Monomethyl (bezw. -äthyl)-*m*-amidophenol sind gelbstichig roth, die aus Dimethyl- (bezw. -äthyl)-*m*-amidophenol gewonnenen blaustichig roth.

Berlin, den 1. October 1890.

Anstriche. W. A. Hall und Storks Edson in Bellow Falls (Staat Vermont, V. St. A.). Magnesiasilikatanstrich. (D. P. 58841 vom 22. October 1890, Kl. 22.) Die Anstrichmasse besteht aus wasser-

[1]) Diese Berichte XXIV, 3, 873.
[2]) Diese Berichte XXIV, 3, 284.

haltigem, mit Dextrin und gebranntem Gyps versetztem Magnesiumsilikat, dem noch eine geringe Menge Calciumcarbonat, Alaun und Kochsalz beigemengt wird. Sämmtliche Bestandtheile werden als Trockenpulver zusammengemischt und das Pulver zum Gebrauch mit kochendem Wasser verrührt. — Die Masse liefert einen sehr dauerhaften, feuerfesten und gleichmässig deckenden Anstrich von harter Oberfläche, der weder abschält noch rissig wird.

Farbstoffe. Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung blauschwarzer bis grüner secundärer Disazofarbstoffe. (D. P. 58868 vom 31. August 1890, Kl. 22.) Die in der Patentschrift 58614 [1]) näher beschriebene α-Amido-β-naphtoxylessigsäure bezw. ihr Sulfoderivat vereinigt sich mit Diazoverbindungen zu Azofarbstoffen, die auf's Neue diazotirt und wieder mit Aminen, Phenolen und deren Sulfo- oder Carbonsäuren combinirt werden können. Die auf diese Weise entstehenden Farbstoffe färben auf Wolle rein schwarze, schwarzgrüne und grüne Töne. — Als besonders werthvolle Wollfarbstoffe haben sich bis jetzt die folgenden Combinationen erwiesen:

1. β-Naphtylaminmonosulfosäure (Patent 20760 [2])) + α-Amido-β-naphtoxylessigsäure + einer der folgenden Verbindungen: a) β-Naphtolsulfosäure (Schäffer), b) β-Naphtoldisulfosäure (R).

2. β-Naphtylaminmonosulfosäure (Patent 20760) + α-Amido-β-naphtoxylessig-β-sulfosäure + β-Naphtolsulfosäure (Schäffer).

3. Naphtylamindisulfosäure (Patent 27346 [3])) + α-Amido-β-naphtoxylessigsäure + einer der folgenden Verbindungen: a) β-Naphtol, b) β-Naphtolsulfosäure (Schäffer), c) β-Naphtoldisulfosäure (R).

4. *p*-Amidosalicylsäure + α-Amido-β-naphtoxylessigsäure + einer der folgenden Verbindungen: a) α-Naphtol, b) β-Naphtol, c) β-Naphtolsulfosäure (Schäffer), d) β-Naphtoldisulfosäure (R).

5. *o*-Amidosalicylsäure + α-Amido-β-naphtoxylessigsäure + einer der folgenden Verbindungen: a) α-Naphtol, b) β-Naphtoldisulfosäure (R).

Die mit den Amidosalicylsäuren dargestellten Farbstoffe zeigen die Eigenschaft, auf gechromter Wolle walkecht fixirt zu werden.

K. Oehler, Anilinfarbenfabrik in Offenbach a. M. Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen aus einer Bismarckbraunsulfosäure des Patents 51662 [4]). (D. P. 58657 vom 9. Juni 1889, Kl. 22.) Aus den in der Patentschrift 51662 be-

[1]) Diese Berichte XXIV, 3, 876.
[2]) Diese Berichte XVI, 1, 448.
[3]) Diese Berichte XVII, 3, 266.
[4]) Diese Berichte XXIII, 3, 444.

schriebenen Bismarckbraunsulfosäuren lassen sich durch Combination mit diazotirten aromatischen Sulfosäuren direct färbende Azofarbstoffe darstellen. — Als besonders geeignet zur Erzielung kräftiger Farbstoffe erwies sich die Bismarckbraunsulfosäure, welche aus der Tolylendiaminsulfosäure ($CH_3 : NH_2 : SO_3H : NH_2 = 1 : 2 : 4 : 6$) und *m*-Phenylendiamin erhalten wird. Man combinirt dieselbe mit den Diazoverbindungen von Sulfanilsäure, *o*-Toluidinsulfosäure, Amidoazobenzolsulfosäure, Naphtionsäure oder β-Naphtylaminsulfosäure in der üblichen Weise. Die erhaltenen Farbstoffe sind sich sehr ähnlich; sie lösen sich in Wasser mit brauner Farbe, welche gegen Alkali sehr beständig ist.

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung gelber beizenfärbender Trisazofarbstoffe aus Fuchsin. (D. P. 58893 vom 12. October 1890, Kl. 22.) Die Trisazoverbindung des Fuchsins verbindet sich mit den gebräuchlichen Farbstoffcomponenten zu Producten, welche im allgemeinen als Farbstoffe keine technische Bedeutung haben. — Nur die Combinationen des Fuchsins mit Salicylsäure oder *o*-Kresotinsäure besitzen technischen Werth, wegen ihrer Fähigkeit, chromgebeizte Wolle in gelben, licht- und walkechten Tönen zu färben. — Die Combination geschieht in alkalischer Lösung in der üblichen Weise. — Der Farbstoff bildet ein braungelbes Pulver, welches sich in kaltem Wasser leicht und auch in Alkohol ziemlich leicht mit braungelber Farbe, in concentrirter Schwefelsäure mit tief bläulich grüner Farbe löst.

A. Leonhardt & Co. in Mühlheim (Hessen). Verfahren zur Darstellung rother basischer Farbstoffe der Pyrongruppe (Pyronine). (D. P. 59003 vom 27. Juni 1889, Kl. 22.) Die nach dem Verfahren des Patentes 58955[1]) dargestellten Diphenylmethanderivate liefern bei der Behandlung mit Oxydationsmitteln, wie Bichromat, Ferrycyankalium, salpetrige Säure, Superoxyden, Eisenchlorid Farbstoffe, welche sich durch ihr Krystallisationsvermögen, ihre prächtig rothen Nüancen und ihre Echtheit auszeichnen. Dieselben werden als »Pyronine« bezeichnet. Die Darstellung geschieht in der Weise, dass man z. B. Tetramethyldiamidodiphenylmethanoxyd in verdünnter Salzsäure, oder Essigsäure löst und so lange Bleisuperoxyd zusetzt, als noch Farbstoffbildung stattfindet. Der Farbstoff wird mit Kochsalz und Chlorzink abgeschieden. — Das Tetraäthylpyronin färbt bläulicher wie das entsprechende Methylderivat.

A. Michaelis in Rostock. Verfahren zur Darstellung von Thionylanilin und Thionyltoluidin. (D. P. 59062 vom

[1]) Diese Berichte XXIV, 3, 925.

28. November 1890, Kl. 22.) Werden Anilin oder *p*-Toluidin bezw. deren salzsaure Salze in Benzol oder einer andern indifferenten Flüssigkeit mit dem gleichen Gewicht Thionylchlorid am Rückflusskühler erhitzt, so bilden sich unter lebhafter Salzsäureentwickelung die betreffenden Thionylamine nach den folgenden Gleichungen:

$$C_6H_5NH_2 + SOCl_2 = C_6H_5NSO + 2HCl;$$

$$C_6H_5NH_3Cl + SOCl_2 = C_6H_5NSO + 3HCl.$$

Die Producte werden durch fractionirte Destillation isolirt. Dieselben liefern beim Erhitzen mit Anilin, *p*-Toluidin etc. bei Gegenwart von Condensationsmitteln schwefelhaltige Farbstoffe.

L. Cassella & Co. in Frankfurt a. M. Verfahren zur Darstellung von Azinfarbstoffen aus alkylirten *m*-Diaminen. (D. P. 59063 vom 29. November 1890, Kl. 22.) Durch Einwirkung von salzsaurem Nitrosodimethyl- (bezw. -diäthyl-) anilin auf die alkylirten *m*-Diamine entstehen nach dem Verfahren des Patentes 15272[1]) rothe bis blauviolette Farbstoffe. Dieselben sind in Wasser leichtlöslich; die Färbungen auf tannirter Baumwolle zeigen eine hervorragende Waschechtheit. — Von alkylirten *m*-Diaminen kommen zur Anwendung: Dimethyl-, Diäthyl-, Trimethyl-, Triäthyl-, *m*-phenylendiamin oder *m*-toluylendiamin.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung secundärer Disazofarbstoffe aus Amidobenzoësäure. (D. P. 59081 vom 21. Mai 1889, Kl. 22). Die in den Patenten 55649[2]) und 51504[3]) beschriebenen, von Amidocarbonsäuren sich ableitenden Farbstoffe eignen sich wegen ihrer Fähigkeit mit Chrom beständige Lacke zu bilden, besonders zu Druckzwecken. Es hat sich gezeigt, dass diese Fähigkeit eine Folge der allen diesen Farbstoffen eignen Carboxylgruppe ist. In Uebereinstimmung hiermit führen nun auch die Amidobenzoësäuren, wenn sie mit *α*-Naphtylamin vereinigt, weiter diazotirt und mit Farbstoffcomponenten vereinigt werden, zu technisch werthvollen Farbstoffen, welche mit Chromsalz gedruckt, sich echt fixiren. Man erhält bei Anwendung der unten angeführten Componenten folgende Nüancen: mit

m-Phenylendiamin	dunkelbraun,
α-Naphtylamin	violett,
α-Naphtylamin-*α*-monosulfosäure (Piria)	braun,
m-Sulfanilsäure	gelbbraun,

[1]) Diese Berichte XV, 2645 u. XIV, 2434.
[2]) Diese Berichte XXIV, 3, 491.
[3]) Diese Berichte XXIII, 3, 441.

β-Naphtylamindisulfosäure (R)	braun,
Phenol	gelbbraun,
Resorcin	rothbraun,
Salicylsäure	gelbbraun,
β-Naphtol	braun,
α-Naphtolmonosulfosäure (Néville-Winter)	violett,
α-Naphtolmonosulfosäure (Clève)	braunschwarz,
β-Naphtolmonosulfosäure (Bayer)	braun,
β-Naphtolmonosulfosäure (Schäffer)	violett,
β-Naphtolmonosulfosäure (F)	blauschwarz,
α-Naphtoldisulfosäure (Patent 45776 [1])	blauschwarz,
β-Naphtylaminmonosulfosäure (Brönner)	braun,
β-Naphtoldisulfosäure (R)	violettschwarz,
β-Naphtoldisulfosäure (G)	braun,
β-Naphtoldisulfosäure (F)	blauschwarz,
α-Naphtolcarbonsäure	violett,
β-Naphtolcarbonsäure	braun,
α-Naphtolsulfocarbonsäure	violett,
α_1-α_1-Dioxynaphtalin	dunkelbraun,
β_1-β_1-Dioxynaphtalinsulfosäure	dunkelbraun.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung blauer basischer Farbstoffe aus Neublau. (D. P. 59084 vom 24. August 1890, Kl. 22). Nach den Angaben der Patentschriften 56722 [2]) und 54658 [3]) entstehen aus den als »Neublau« bezeichneten Farbstoffe durch Einwirkung der primären Mono- und Diamine der aromatischen Reihe und der secundären Basen der Fettreihe neue, grünlich-blaue Farbstoffe. In ähnlicher Weise entstehen durch Einwirkung von Ammoniak auf die aus Nitrosodialkylanilin und β-Naphtol gebildeten Oxazine neue Verbindungen, welche sich von dem Ausgangsproduct durch grünlich-blauere Nüancen, sowie durch wesentlich grössere Echtheit gegen Alkali auszeichnen. Die Veränderung vollzieht sich in alkoholischer Lösung unter Zufuhr von Sauerstoff durch einen Luftstrom.

Kern & Sandoz in Basel (Schweiz). Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung wasserlöslicher blauer Farbstoffe aus Gallocyanin. (D. P. 59134 vom 10. Juni 1890. II. Zusatz zum Patent 55942 [4]) vom 29. September 1889, Kl. 22). Durch Einwirkung von α- oder β-Naphtylamin auf Gallocyanin entstehen

[1]) Diese Berichte XXI, 3, 917.
[2]) Diese Berichte XXIV, 3, 683.
[3]) Diese Berichte XXIV, 3, 380.
[4]) Diese Berichte XXIV, 3, 681 und 812.

Producte, welche, analog den im Patent 55942 beschriebenen aus Anilin und Gallocyanin, in Form ihrer sulfosauren Salze werthvolle Farbstoffe darstellen. Dieselben sind in Wasser leicht löslich und erzeugen auf ungebeizter Wolle und Baumwolle blaue Töne. Die Darstellung geschieht in der Weise, dass man ein Gemenge von Gallocyanin (Base oder Chlorhydrat) mit Naphtylamin bei 120—130° verschmilzt und das Product der Einwirkung von concentrirter oder rauchender Schwefelsäure unterwirft.

R. Nietzki in Basel. Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen aus Diazodinitrodiphenylamin und seinen Analogen. (D. P. 59137 vom 13. December 1890, Kl. 22.) Rothe Azofarbstoffe von werthvollen Eigenschaften werden erhalten, wenn man die Diazoverbindungen von *p*-Amidodinitrodiphenylamin und dessen Isomeren und Homologen (vergl. diese Berichte XXIII, 1853), mit den Sulfosäuren der Naphtole vereinigt. Die betreffenden Amidoverbindungen entstehen durch Einwirkung des unsymmetrischen Dinitrochlorbenzols auf *p*- und *m*-Phenylendiamin, *p*- und *m*-Toluylendiamin. Dieselben vereinigen sich nach dem Diazotiren mit β-Naphtol-β-monosulfosäure (Schäffer), α-Naphtol-α-monosulfosäure und β-Naphtoldisulfosäure (R) zu Farbstoffen, deren Nuance von lebhaftem Scharlach bis zum tiefen Bordeauxroth variirt. Dieselben sind in Wasser ziemlich schwer löslich und werden daher am besten in Pastenform angewendet.

O. Hoffmann in Halle a/S. Verfahren zur Darstellung wasserlöslicher Induline aus Disazoverbindungen des α-Naphtols. (D. P. 59139 vom 17. Januar 1891, Kl. 22.) Werden die Disazoverbindungen des α-Naphtols, welche man erhält, wenn man 2 Mol. einer Diazoverbindung mit 1 Mol. α-Naphtol in stark alkalischer Lösung vereinigt, mit *p*-Phenylendiamin bei circa 130° verschmolzen, so entstehen indulinartige, wasserlösliche röthlichblaue Farbstoffe. Aus wässeriger Lösung werden dieselben durch essigsaures Natron oder Alkali ausgeschieden. Die Färbungen auf mit Tannin und Brechweinstein gebeizter Baumwolle zeigen einen hohen Grad von Echtheit gegen Licht, Walken und Säuren. Die werthvollsten Producte entstehen beim Verschmelzen der folgenden Disazoverbindungen: Anilindisazo-α-naphtol, Sulfanilsäuredisazo-α-naphtol, Amidoazobenzoldisazo-α-naphtol, *p*-Nitranilindisazo-α-naphtol.

Berlin, den 15. October.

Farbstoffe. **Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung von schwarzen Disazofarbstoffen aus Dioxynaphtalindisulfosäure.** (D. P. 59161 vom 10. Februar 1891, Kl. 22.) Die Dioxynaphtalindisulfosäure, welche man durch Verschmelzen der Naphtosultondisulfosäure des Patentes 56058 [1]) mit Aetznatron erhält, besitzt die Fähigkeit, sich mit zwei Molekülen Diazoverbindung bezw. 1 Molekül Tetrazoverbindung zu violett- bis blauschwarz färbenden Azofarbstoffen zu vereinigen. — Die Darstellung geschieht in der Weise, dass man in stark alkalischer Lösung die zwei Moleküle der Diazoverbindung entweder auf einmal einwirken lässt, oder nacheinander. Die erstere Art eignet sich für die Anwendung von zwei Molekülen derselben Diazoverbindung, dagegen lässt man die Combination bei Verwendung von zwei verschiedenen Diazoverbindungen am besten in zwei Phasen vor sich gehen. — Die werthvollsten Eigenschaften besitzen diejenigen Farbstoffe, bei welchen zur Combination je 1 Molekül eines sulfurirten und nicht sulfurirten Diazokörpers verwendet werden. Die Farbstoffe, welche bei der Einwirkung von 2 Molekülen sulfurirter Diazoverbindungen entstehen, färben weniger gleichmässig. Diejenigen Farbstoffe, welche ausser den Sulfogruppen der Dioxynaphtalindisulfosäure keine Sulfogruppen enthalten, neigen dazu, in satten Färbungen zu bronciren und abzureiben. — Diese Farbstoffe haben noch die Eigenschaft, dass sie beim Färben im sauren Bade unter Zusatz von chromsauren Alkalien ein noch tieferes Schwarz liefern, als ohne diesen Zusatz; die so erzielten Nüancen liegen zwischen Blauschwarz bis Grünschwarz. — Zur Anwendung kommen die Diazoverbindungen von Anilin, Benzidin, Naphthionsäure und den Naphtilaminsulfosäuren (Brönner, G. R.), der β-Naphtylamintrisulfosäure, welche aus der Naphtoltrisulfosäure des Patentes 22038 [2]) durch Ammoniak erhalten wird, in Verbindung mit den Diazoverbindungen von *p*-Nitranilin, Acet-*p*-phenylendiamin, α- und β-Naphtylamin.

Th. Peters in Chemnitz. **Darstellung eines indulinartigen Farbstoffes, genannt Indocarmin, unter Benutzung des durch Patent 45370 [3]) geschützten Verfahrens.** (D. P. 59180 vom 25. Februar 1890. Kl. 22.) Durch Schmelzen von Anilin mit einer Reihe von Naphtalinderivaten entsteht das Anilidonaphtochinonanil (diese Berichte XXI, 2621); dasselbe kann durch Sulfurirung in

[1]) Diese Berichte XXIV, 3, 485.
[2]) Diese Berichte XVI, 1, 981.
[3]) Diese Berichte XXI, 3, 921.

wasserlösliche, zum Theil werthvolle Farbstoffe übergeführt werden (Patent 45370). — Durch Anwendung bestimmter Sulfoderivate des Naphtalins gelangt man beim Schmelzen mit Anilin direct zu wasserlöslichen (bezw. alkalilöslichen) Producten, welche leicht durch Behandlung mit conc. Schwefelsäure in werthvolle Farbstoffe umgewandelt werden können. — Die zur Erreichung dieses Effectes verwendbaren Sulfoderivate sind die Nitroso-β-naphtolmonosulfosäure Meldolas, die nitrosirten β-Naphtoldisulfosäuren R und G, die Nitrosoverbindung der Phenyl-β-naphtylaminsulfosäure (Stellung der Substituenten nach dem auch weiterhin verwendeten Schema von Erdmann: $NH.C_6H_5:SO_3OH = 2:6$), sowie diejenigen Azoverbindungen, welche entstehen durch Combination der Diazokörper (und auch der Tetrazokörper, wie z. B. des Tetrazodiphenyls), der Benzolreihe mit Schäffer'scher β-Naphtolmonosulfosäure, mit den β-Naphtoldisulfosäuren R und G, mit der Brönner'schen β-Naphtylaminmonosulfosäure und deren durch Substitution der Amidgruppe durch Alkyle, Phenyl oder Tolyl resultirenden Derivaten, mit der Laurent'schen α-Naphtylaminsulfosäure (Naphtalidinsulfosäure von Witt:

$$NH_2:SO_3OH = 1:5)$$

und mit der dieser letzteren entsprechenden α-Naphtol-α-sulfosäure ($OH:SO_3OH = 1:5$). — Die bei der Schmelze entstehende Sulfosäure ist verschieden von dem durch Sulfurirung des oben erwähnten Naphtochinonanils erhaltenen Product; dieselbe besitzt nur sehr geringes Färbevermögen, dagegen ist solches in hervorragendem Grade dem aus ihr darstellbaren höher sulfurirten Producte eigen. Die Ammoniakverbindung derselben bildet kastanienbraune, metallisch schimmernde Krystallflimmer, die sich in Wasser mit intensiv bläulichrother Farbe lösen und die thierische Faser in satter, röthlich violetter Nüance färben. — Der Farbstoff kommt unter dem Namen »Indocarmin« in den Handel.

A. Leonhardt & Co. in Mühlheim i. H. Verfahren zur Darstellung eines Orange-Farbstoffes der Acridinreihe. (D. P. 59179 vom 17. December 1889.) Aus substituirten Tetraamidokörpern der Diphenylmethanreihe von der Formel:

entstehen durch Ammoniakabspaltung und darauf folgende Oxydation Farbstoffe der Acridinreihe, welche durch ihre feurige orangefarbige Nüance, ihre prächtige Fluorescenz und ihre Echtheit ausgezeichnet sind. — Die substituirten Tetraamidokörper werden dargestellt durch Condensation von Formaldehyd mit substituirten, aromatischen *m*-Di-

aminen; die Ammoniakabspaltung gelingt im Allgemeinen durch Erhitzen mit Mineralsäuren auf höhere Temperatur. Zur Oxydation wird am zweckmässigsten Eisenchlorid verwendet. — Besonders werthvoll ist der Farbstoff, der aus Tetramethyltetraamidodiphenylmethan entsteht. Derselbe eignet sich besonders zum Färben von gebeizter Baumwolle und von Seide.

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung eines basischen Farbstoffes aus Nitrosodimethylanilin und *p*-Phenylendiamin. (D. P. 59185 vom 28. September 1890. Kl. 22.) Beim Verschmelzen von *p*-Phenylendiamin mit Nitrosodimethylanilinchlorhydrat entsteht ein blauer Farbstoff, dessen Färbungen auf tannirter Baumwolle durch Licht- und Seifenechtheit ausgezeichnet sind. — Zur Darstellung dieses Farbstoffs wird entweder ein Gemisch von Nitrosodimethylanilinchlorhydrat mit etwa der doppelten Menge *p*-Phenylendiamin bei 130—150° verschmolzen, oder das Nitrosodimethylanilinchlorhydrat wird in das geschmolzene *p*-Phenylendiamin eingetragen. — Der Farbstoff stellt ein bläulichschwarzes Pulver dar, welches sich in Wasser sehr leicht mit violetter, in Alkohol mit blauer, in concentrirter Schwefelsäure mit blauvioletter Farbe löst. — Das Product ist vollständig verschieden von dem sog. Toluylenblau, dem Neutralroth und dem Neutralviolett, welche den Gegenstand des Patentes 15272[1]) bilden.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a./M. Verfahren zur Darstellung von Nitro- und Amidoalizarinblau. (D. P. 59190 vom 17. Januar 1891, Kl. 22.) Aus Alizarinblau entsteht durch Behandeln mit Salpeterschwefelsäure ein Nitroalizarinblau, welches durch geeignete Reductionsmittel in Amidoalizarinblau übergeführt werden kann. Werden Nitro- und Amidoalizarinblau unter denselben Bedingungen wie Alizarinblau gefärbt oder gedruckt, so liefert das erstere blaugrüne, das letztere sehr kräftige rothviolette Nuancen. — Das Nitroalizarinblau bildet ein dunkelgrünblaues Pulver, welches in den gebräuchlichen Lösungsmitteln schwer löslich ist; aus Naphtalin lässt es sich umkrystallisiren. In Ammoniak löst es sich mit grüner Farbe. Die Ueberführung in den Amidokörper geschieht mittelst alkalischer Reductionsmitteln, wie Traubenzucker, Schwefelalkalien oder Zinnoxydul. — Das Amidoalizarinblau besitzt eine dunkelrothblaue Farbe. In Ammoniak löst es sich mit rein blauer Farbe. — Das Amidoalizarinblau ist ein sehr ausgiebiger Farbstoff; es liefert rothviolette Färbungen. Es kann zum Färben und Drucken von Baumwolle sowohl direct, als gelöst mit Bisulfit verwendet werden.

---

[1]) Diese Berichte XIV, 2434 u. XV, 2645.

Leopold Cassella & Co. in Frankfurt a./M. Verfahren zur Darstellung rother Disäzofarbstoffe. (D. P. 59216 vom 4. September 1889, Zusatz zum Patente 54084[1]) vom 28. Juli 1889, Kl. 22.) Werden in dem Verfahren des Hauptpatentes an Stelle des Aethylhalogens dessen Homologe oder Benzylchlorid verwendet, so erhält man rothe Farbstoffe, welche ungebeizte Baumwolle, Wolle und Seide in saurem sowohl als in alkalischem Bade färben.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung beizenfärbender Hydrazinfarbstoffe aus Dioxyweinsäure. (D. P. 59217 vom 7. Januar 1890, Zusatz zum Patente 58069[2]) vom 17. November 1889, Kl. 22.) Durch Vereinigung von 1 Mol. Dioxyweinsäure mit 2 Mol. Hydrazincarbonsäure entstehen beizenziehende Farbstoffe (Patent 58069.) An Stelle von 2 Molekülen einer Hydrazincarbonsäure können nun auch Gemische von 1 Mol. verschiedener Hydrazinverbindungen mit 1 Mol. Hydrazincarbonsäure zur Anwendung kommen. — Von diesen so zu erhaltenden gemischten Hydrazinfarbstoffen haben sich diejenigen am brauchbarsten erwiesen, welche entstehen durch Condensation von 1 Mol. Dioxyweinsäure mit 1 Mol. *m*-Phenylhydrazincarbonsäure und je 1 Mol. Phenyl-, Tolyl-, Xylylhydrazin oder Phenylhydrazinsulfosäure. — Die Producte sind in Wasser schwer löslich und drucken und färben gelb.

Société anonyme des matières colorantes et produits chimiques de St. Denis. Verfahren zur Darstellung von nitrirtem Fuchsin und Methylviolett. (D. P. 59220 vom 30. April 1890, Kl. 22.) Durch Behandeln von Fuchsin oder Methylviolett mit einer Mischung von Salpeter- und Schwefelsäure bei 0° entstehen werthvolle Nitrofarbstoffe. Der Farbstoff aus Methylviolett färbt Wolle, Seide sowie tannirte Baumwolle violettblau; das Nitroproduct aus Fuchsin färbt granatroth. Je nach der Menge der angewandten Salpetersäure entstehen mehr oder weniger nitrirte Producte.

Badische Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen a./Rh. Verfahren zur Darstellung eines wasserlöslichen naphtalinhaltigen Indulins. (D. P. 59247 vom 27. Februar 1891, Zusatz zum Patente 56112[3]) vom 6. Juni 1890, Kl. 22.) In derselben Weise, wie durch Verschmelzen von Azofarbstoffen des (1.5)-Naphtylendiamins mit *p*-Phenyldiamin wasserlösliche, blaue Induline entstehen (Patent No. 56112), können auch aus den Combinationen des (1.8)-Naphtylendiamins indulinartige Producte erhalten werden; an Stelle der Azo-

[1]) Diese Berichte XXIV, 3, 248.
[2]) Diese Berichte XXIV, 3, 846.
[3]) Diese Berichte XXIV, 3, 496.

körper aus reinem (1.8)-Naphtylendiamin kann auch ein Gemisch derselben mit Azokörpern aus (1.5)-Naphtylendiamin Verwendung finden. Der Farbstoff zeigt einen noch stumpferen, graublauen Ton, im übrigen dieselben Eigenschaften wie der Farbstoff des Hauptpatentes.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von Nitroso- (2.6)-Dioxynaphtalin. (D. P. 59268 vom 19. April 1890, Zusatz zum Patente 53915[1]), Kl. 22.) Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf das (2.6)-Dioxynaphtalin (aus Schäffer'scher β-Naphtol-β-monosulfosäure durch Verschmelzen mit Alkalien) entsteht eine Nitroverbindung, welche, mit Chrom- oder Eisensalzen auf Baumwolle gedruckt oder auf mit Metallsalzen gebeizte Wolle gefärbt, licht- und luftechte dunkelbraune bis schwarzbraune Lacke bildet. Die Farbentöne sind alkalibeständig. — Die Darstellung dieser Nitroverbindung geschieht analog der im Hauptpatent beschriebenen Weise.

Joh. Rud. Geigy in Basel. Verfahren zur Darstellung von braunen Farbstoffen aus *p*-Nitrotoluolsulfosäure und *p*-Diaminen unter Benutzung des durch Patent 46252[2]) geschützten Verfahrens. (D. P. 59290 vom 4. October 1890, Kl. 22.) Aus *p*-Nitrotoluolsulfosäuren entstehen durch Condensation mit *p*-Phenylen- oder *p*-Toluylendiamin unter dem Einfluss von kaustischen Alkalien braune Farbstoffe, welche die Eigenschaft besitzen, sich auf der Faser diazotiren und combiniren zu lassen. Dieselben färben die ungebeizte Baumwolle rothbraun; beim Eintauchen in eine saure Nitritlösung wird die gefärbte Faser braunschwarz, und liefert nun mit alkalischer Naphtollösung bordeauxrothe, mit Resorcin und *m*-Phenylendiamin braune, mit α-Naphtylamin schwarze Töne von grosser Intensivität und Seifenechtheit. — Die oben genannten braunen Farbstoffe gehören vermuthlich zur Klasse der Azokörper.

---

[1]) Diese Berichte XXIII, 3, 781.
[2]) Diese Berichte XXII, 3, 116.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin S, Stallschreiberstr. 45/46.

Referate

(zu No. 19; ausgegeben am 11. Januar 1892).

Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

Die Dampfspannung des Quecksilbers, von S. Young, (*Chem. Soc.* 1891, I, 629—634). Bei den vom Verfasser in Gemeinschaft mit Ramsay (*Chem. Soc.* 1886, I, 37) ausgeführten Bestimmungen der Dampfspannung des Quecksilbers war die höchste Temperatur durch den Dampf siedenden Schwefels erreicht worden und als Siedepunkt des Schwefels die von Regnault angegebene Temperatur richtig angenommen worden. Da nun kürzlich Callendar und Griffiths den Siedepunkt des Schwefels als fast 4° niedriger und den des Quecksilbers als fast 2° niedriger liegend festgestellt haben, so sind die an der oben bezeichneten Stelle angeführten Zahlen für die Dampfspannung des Quecksilbers bei hohen Temperaturen zu niedrig. Die verbesserten Werthe giebt der Verfasser jetzt in Tabellen.

Schotten.

Ueber die Einwirkung von Nitrosylchlorid auf Metalle, von J. J. Sudborough (*Chem. Soc.* 1891, I, 655—664). In den vorliegenden Versuchen wurde flüssiges Nitrosylchlorid in zugeschmolzenen Röhren mit den Metallen zusammengebracht und nach stattgehabter Einwirkung wurde das überschüssige Nitrosylchlorid (Sdp. —8°), soweit es nicht freiwillig verdunstete, durch $^1/_4$ bis 1 stündiges Stehen im Vacuum über Schwefelsäure entfernt. Bei diesen Versuchen gelangte nun der Verfasser zu folgenden Ergebnissen: Magnesium wird von Nitrosylchlorid weder in der Kälte noch bei 100° angegriffen, Mangan und Nickel nur bei 100° und zwar nur ganz wenig. Silber wird schnell angegriffen; jedoch geht die Einwirkung in Folge der Bildung einer Haut von Chlorsilber nicht weit. Cadmium, Blei, Thallium, Kupfer, Gold und Platin werden bei 100°; Zink, Quecksilber, Aluminium, Eisen, Zinn, Antimon, Wismuth und Arsen werden schon in der Kälte angegriffen. Die Producte der Einwirkung sind theils

ölige, theils starre Verbindungen der Chloride der Metalle mit NOCl. Sie sind alle mehr oder weniger unbeständig, sehr zerfliesslich und werden von Wasser sofort zersetzt. (Vergl. auch *diese Berichte* XXIV, Ref. 143.) Schotten.

Ueber die Oxydation von Kobaltsalzen durch Elektrolyse, von H. Marshall (*Chem. Soc.* 1891, I, 760—771). Bei der Elektrolyse von Kobaltsalzen — in der Anordnung, dass sich eine concentrirte Kobaltlösung oder die concentrirte Lösung eines Kobalt- und eines Kali- oder Ammoniumsalzes in einer mit der Anode verbundenen und durch Umgeben mit kaltem Wasser auf niedriger Temperatur gehaltenen Platinschale befindet, während die Kathode in ein in der Platinschale aufgehängtes poröses Gefäss mit verdünnter Schwefelsäure taucht — scheiden sich aus der Kobaltlösung krystallisirte blaue Kobaltoxydsalze aus, die sich an der Luft und unter der Einwirkung des Wassers unter Entwicklung von Sauerstoff zersetzen. Auf dem genannten Wege wurden vom Verfasser dargestellt: Kobaltidsulfat, $Co_2(SO_4)_3 . 18H_2O$, und die in regulären Octaëdern krystallisirenden Kalium- und Ammonium-Kobaltalaune; ferner das Kobaltammoniumoxalat, $Co_2(NH_4)_6(C_2O_4)_6 . 6H_2O$. Vergl. auch Kehrmann und Pickersgill, *diese Berichte* XXIV, 2324. Schotten.

Ueber Supersulfate, von H. Marshall (*Chem. Soc.* 1891, I, 771—786). Bei der Elektrolyse einer concentrirten Kaliumsulfatlösung in der im vorhergehenden Referat angegebenen Versuchsanordnung und unter Anwendung des Stroms einer Accumulatorenbatterie von 3—3½ Ampères scheidet sich im Laufe von 24—48 Stunden eine beträchtliche Menge Kaliumpersulfat in tafelförmigen Krystallen aus. Die Molecularformel ist, aus dem elektrischen Leitungsvermögen einer verdünnten wässerigen Lösung abgeleitet, KSO_4. 100 Theile Wasser von 0° lösen 1.77 Theile Kaliumpersulfat. Das Salz wird beim Erhitzen für sich, ferner von Wasser bei gewöhnlicher Temperatur langsam, in der Hitze rascher, von warmen Säuren leicht und zwar unter Entwicklung von Wasserstoff und Ozon und unter Freigeben von Schwefelsäure zersetzt. Mit Chromsäure und mit Kaliumpermanganat giebt die Lösung keine Reaction auf Wasserstoffsuperoxyd. Aus Lösungen von Silber-, Mangan-, Kobalt- und Nickelsalzen scheidet die Lösung des Kaliumpersulfats die Superoxyde aus. Ferrosulfat, Ferrocyankalium, Alkohol werden zu den Eisenoxydsalzen, bezw. zu Aldehyd, Salzsäure zu Chlor oxydirt. Aus einer gesättigten Lösung von Ammoniumsulfat scheidet sich bei der beschriebenen Versuchsanordnung erst nach Verlauf einiger Tage Ammoniumpersulfat, NH_4SO_4, aus. Beim Auskrystallisiren des in Wasser sehr leicht löslichen Salzes im Vacuum tritt es in, wie es scheint, rhombischen Prismen auf. 100 Theile Wasser lösen bei 0° 58 Theile Ammonium-

persulfat. Gegenüber Reagentien verhält sich das Ammonium- wie das Kaliumpersulfat. Baryumpersulfat, $Ba(SO_4)_2 . 4H_2O$, stellt man durch Verreiben von Barythydrat mit einer Lösung des Ammoniumsalzes und Austreiben des Ammoniaks durch einen Luftstrom her. Aus der filtrirten Lösung krystallisirt das Baryumpersulfat beim Eindampfen im Vacuum in Prismen aus, die bald monosymmetrisch, bald monoklin aussehen. 100 Theile Wasser lösen bei 0° 52 Theile des wasserhaltigen und 39 Theile des trockenen Salzes. Alkohol fällt aus der wässerigen Lösung ein in absolutem Alkohol unlösliches Monohydrat $Ba(SO_4)_2 . H_2O$. — Das Bleipersulfat wurde durch Versetzen einer starken Lösung von Baryumsulfat mit einem kleinen Ueberschuss von Schwefelsäure und Eintragen von Bleicarbonat hergestellt. Es krystallisirt, scheinbar mit 3 Mol. Wasser, in undeutlichen Krystallen, ist sehr leicht löslich in Wasser und an der Luft zerfliesslich. Die wässerige Lösung zersetzt sich leicht unter Abscheidung von *Bleisuperoxyd*. *Zinksupersulfat und Kupfersupersulfat* sind sehr zerfliesslich und leicht zersetzlich. Supersulfate anderer als der oben erwähnten Alkalien und alkalischen Erden haben sich bisher nicht darstellen lassen. Zum Schluss betont der Verfasser noch, wie sehr die vorliegende Untersuchung dazu beiträgt, die bereits von Berthelot (*diese Berichte* XXIV, Ref. 695) bekämpften Anschauungen Mendelejeff's (*diese Berichte* XV, 242) und Traube's (*diese Berichte* XXIV, 1764), nach welchen ein Säureanhydrid S_2O_7 nicht existiren soll, zu widerlegen. *Schotten.*

Ueber einige Merkurammoniumverbindungen, von E. Balestra (*Gazz. chim.* XXI, 2, 294—305). Bei Gmelin (p. 837) sind unter anderen folgende von Millon entdeckte Merkurammoniumverbindungen beschrieben: A) $NH_2HgCl, HgCl_2$; B) $4NH_2HgCl, NH_2(HgOHg)Cl$; C) $NH_2HgCl, 2NH_2(HgOHg)Cl_2$. Dieselben sind vom Verfasser nach den Vorschriften von Millon dargestellt und auch analysirt worden, wobei die von Pesci (*diese Berichte* XXIII, Ref. 172) angegebene Methode zur Bestimmung des Merkurammoniumstickstoffs angewendet wurde. Die Verbindung A erhielt Millon, als er zu überschüssiger Sublimatlösung kleine Mengen von Ammoniak hinzufügte; als die von letzteren anzuwendende Menge nimmt man zweckmässig nicht mehr als die Hälfte des zur vollständigen Fällung des vorhandenen Quecksilbers nothwendigen Ammoniaks. Die Zusammensetzung des Körpers entspricht der von Millon demselben erteilten Formel, er erwies sich als ausschliesslich Merkurammonstickstoff enthaltend. Wird er in Wasser suspendirt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt, so erhält die Flüssigkeit stark saure Reaction; eine solche bemerkt man auch, wenn man zu der Suspension der Verbindung in Wasser Phenolphtaleïn hinzufügt; man bedarf dann, um eine bleibende

Rothfärbung der Flüssigkeit herbeizuführen, derselben Menge Kalilauge wie zur Neutralisation der bei der ersteren Reaction in Freiheit gesetzten Säure. Aus diesem Verhalten lässt sich für die Verbindung A die Formel $Hg_2NCl, 2HCl$ ableiten. Die Verbindung B erhielt Millon in Gestalt eines gelben Pulvers, als er siedende Sublimatlösung zu einem grossen Ueberschuss von Ammoniak fliessen liess. Bei Wiederholung dieses Versuchs wurde ein weisser Niederschlag erhalten, welcher nichts anderes als unschmelzbarer Präcipitat war. Da derselbe beim andauernden Waschen mit Wasser sich allmählich gelb färbt und in Merkurammonchlorid übergeht, so liegt die Möglichkeit vor, dass Millon ein Gemenge dieser beiden Substanzen in der Verbindung B unter den Händen gehabt hat. Die Verbindung C erhielt Millon durch gründliches Waschen der Verbindung A mit Wasser und durch allmählichen Zusatz von Ammoniak zu einem grossen Ueberschuss siedender Sublimatlösung. Nach den Versuchen des Verfassers entstehen nach beiden Methoden verschiedene Verbindungen; keine derselben entsprach der von Millon für C angegebenen Formel. Wäscht man die Verbindung A vollkommen aus, so erhält man ein hellgelbes Pulver, welches nur Merkurammoniumstickstoff enthält und welches, in Wasser suspendirt, beim Zersetzen durch Schwefelwasserstoff der Flüssigkeit stark saure Reaction ertheilt. Die Analyse und die Bestimmung der bei letzterem Vorgange frei werdenden Säure führen zu der Formel $2Hg_2NCl, HgCl_2, H_2O$. Bei 105—110° verliert der Körper die Hälfte seines Wassergehaltes. Die zweite Methode, nach welcher Millon die Verbindung C erhielt, kam in der Weise zur Anwendung, dass zu einer siedenden 7procentigen Sublimatlösung die Hälfte derjenigen Ammoniakmenge gesetzt wurde, welche nothwendig war, um der Sublimatlösung gegen Lakmus neutrale Reaction zu erteilen. Dem dabei entstehenden hellgelben, amorphen Körper kommt nach der Analyse und seinem sonstigen Verhalten die Formel Hg_2NCl, HCl zu. Suspendirt man den Körper in Wasser und fügt Kalilauge hinzu, bis die Flüssigkeit durch Phenolphtaleïn bleibend roth gefärbt wird, so erhält man Merkurammoniumchlorid Hg_2NCl, H_2O. Bei andauerndem Waschen mit Wasser geht die Verbindung, ebenso wie $Hg_2NCl, 2HCl$, in den vorbeschriebenen Körper $2Hg_2NCl, HgCl_2, H_2O$ über.

Foerster.

Ueber die Grenze der Verbrennung des Wasserstoffs im Stickstoffoxydul, von Cl. Montemartini (*Atti d. R. Acc. d. Lincei. Rndct.* 1891, II. Sem., 219—222). Die Reaction $H_2 + N_2O = N_2 + H_2O$ findet nach Hempel (*Gasanalytische Methoden*, S. 151) zur Bestimmung des Stickstoffoxyduls zweckmässig Verwendung, indem man das Doppelte bis Dreifache des von N_2O vorhandenen Volumens an Wasserstoff anwendet und das Gemisch verpufft. Gleich wie auch

die Bestimmung von Wasserstoff in grösseren Mengen Luft nach Hempel (loc. cit. 136) bei Gegenwart von Palladiummohr bewerkstelligt werden kann, so gelingt es auch, obige Reaction mit Hülfe von diesem Reagenz bei jedem beliebigen Mengenverhältniss der auf einander wirkenden Gase auszuführen. Da die Bestimmung des Wasserstoffs in grösseren Mengen Stickstoffoxydul bei Ausschluss von Luft geschehen muss, kann der von Hempel zur Bestimmung von Wasserstoff in Luft beschriebene Apparat nicht zur Anwendung kommen. Verfasser beschreibt eine dem von ihm verfolgten Ziel angepasste Anordnung, welche jedoch ohne Zeichnung nicht wiedergegeben werden kann. Die Reaction zwischen Wasserstoff und Stickoxydul bei Gegenwart von Palladiummohr findet auch statt, wenn grössere Mengen freien Stickstoffs vorhanden sind; bei Anwesenheit von Stickoxyd ist jedoch eine quantitative Bestimmung nach jener Reaction nicht ausführbar, da Stickoxyd von Palladiummohr sehr stark absorbirt wird (etwa 420 Vol. NO auf 1 Vol. Pd bei 18°.) Foerster.

Ueber die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf die Oxyde von Molybdän, Wolfram und Vanadin, von J. B. Cammerer (*Chem. Ztg.* XV, 957). Erhitzt man Molybdänsäure mit zweiprocentigem Wasserstoffsuperoxyd, so tritt unter Sauerstoffentwicklung Lösung ein. Beim Verdunsten erhält man eine orangerothe Masse, welche sich in siedendem Wasser wieder löst. Die Lösung ist stark sauer und macht Kohlensäure aus Carbonaten frei. Für die lufttrockene Substanz wurde die Zusammensetzung $2MoO_3 . H_2O . H_2O_2$ ermittelt. Bei Anwendung von Wolframsäure gewinnt man ein gelbes Pulver, welches ebenfalls saure Eigenschaften besitzt und farblose Alkalisalze bildet. Die Analysen ergaben für jene Substanz die Formel $WO_3 . H_2O . H_2O_2$. In ähnlicher Weise reagirt auch Vanadinsäure mit Wasserstoffsuperoxyd. Freund.

Zur Kenntniss der Metall-Kohlenoxyd-Verbindungen, von V. Wartha (*Chem. Ztg.* XV, 915). Verfasser hat das Nickelkohlenoxyd von Mond, Langer und Quincke hergestellt und dabei einige Explosionen beobachtet, weshalb er beim Arbeiten mit dieser Substanz zur Vorsicht mahnt. Freund.

Wirkung der Hitze auf Nitrosylchlorid (Berichtigung), von J. J. Sudborough und J. H. Millar (*Chem. Soc.* 1891, 270). Ein Irrthum in der Berechnung des Dissociationsbetrages (siehe *diese Berichte* XXIV, Ref. 143) wird berichtigt. Schertel.

Elektrische Verdampfung, von William Crookes (*Chem. News* 63, 287—290). In einer Vacuumröhre, welche mit Platinelektroden versehen ist, bedeckt sich das Glas unter dem Einflusse des Inductionsstromes, besonders in der Nähe des negativen Pols, mit

einem Spiegel von metallischem Platin. Der Vorgang ist vergleichbar der Verdunstung von Flüssigkeiten und festen Körpern durch den Einfluss von Temperatur und Druckverminderung. Beim Platin ist es die Elektricität und zwar ein nur geringer Betrag von Elektricität, welche die Moleküle seiner oberen Schichten befähigt, die Anziehungssphäre der nächstliegenden Moleküle zu überschreiten und sich loszulösen. Verfasser hat in einer U-förmigen, mit Platinelektroden versehenen Röhre um jeden der Platindräthe 6 Grain reines Cadmium festgeschmolzen und nach dem Auspumpen der Röhre 35 Minuten den Inductionsstrom durchgehen lassen. Die Enden der Röhre wurden während des Versuches im Luftbade auf 200° erwärmt. Nach der bezeichneten Frist war das meiste Cadmium vom negativen Pole verschwunden und hatte sich etwa $^3/_4$ Zoll davon entfernt niedergeschlagen; der Platindraht war rein. Von den 6 Grains Cadmium am positiven Pole hatten sich in 35 Minuten 2.35 Grains, am negativen Pole 5.75 Grains verflüchtigt. Bei einer Temperatur, welche dem Erweichen des Glases nahe war, verflüchtigten sich während $1^1/_2$ Stunden 0.01 Grains Silber am positiven, 0.19 Grains vom negativen Pole. Verfasser hat die Flüchtigkeit verschiedener Metalle unter dem Einflusse des Inductionsstromes bestimmt und mit derjenigen des Goldes verglichen. Dabei waren die Bedingungen so gewählt, dass die Metalle dem Strome gleiche Oberflächen boten und die Temperatur des umgebenden Raumes möglichst wenig überschritten. Wird die Flüchtigkeit des Goldes = 100 g gesetzt, so erhält man folgende Reihe:

Palladium	108.00
Gold	100.00
Silber	82.68
Blei	75.04
Zinn	56.96
Messing	51.58
Platin	44.00
Kupfer	40.24
Cadmium	31.99
Nickel	10.99
Iridium	10.49
Eisen	5.50.

Aluminium und *Magnesium* erwiesen sich unter den Umständen des Versuches so gut wie nicht flüchtig. — Der Widerspruch, welchen die oben angeführten Versuchsergebnisse bei Cadmium und Silber gegen die in der Tabelle hervortretende Anordnung zu erheben scheinen, erklärt sich durch die Thatsache, dass die Verflüchtigung durch den elektrischen Strom in der Nähe des Schmelzpunktes am grössten ist. Der Ueberblick über die Tabelle lässt erkennen, dass die elektrische

Verdampfung der Metalle im festen Zustande in keinen Beziehungen zu der Schmelzbarkeit, den Atomgewichten oder anderen der bekannten Constanten steht. — Werden Legirungen unter gleichen Umständen dem Inductionsstrome ausgesetzt, so lagern sich die Bestandtheile derselben je nach ihrer relativen Flüchtigkeit in verschiedenen Entfernungen von der negativen Elektrode ab. Aus einer Legirung von Gold und Aluminium wurde Gold allein verflüchtigt und die Oberfläche zeigte die Farbe des Aluminiums. Messing hingegen verflüchtigt sich ohne Scheidung in seine Bestandtheile. — Die von der Elektrode sich lostrennenden Metalltheilchen nehmen keinen Theil an den bekannten Phosphorescenzerscheinungen. Schertel.

Ueber die Spectra, welche während elektrischer Entladungen im Vacuum an den Polen sich zeigen, von E. E. Brooks (*Chem. News* 64, 30—31). In die Vacuumröhren, welche mit Elektroden aus Aluminiumstreifchen versehen sind, werden Metallsalze gebracht. Die während der Entladung an dem negativen Pole beobachteten Spectralerscheinungen sind von derselben Art, wie die Funkenspectra. Schertel.

Ueber die Natur der Lösung, von J. Alfred Wanklyn, W. J. Cooper und William Johnstone (*Chem. News* 64, 27, 39, 51, 146). Aus der Contraction, welche beim Lösen eines festen Salzes in Wasser auftritt, berechnen die Verfasser die Bildung bestimmter Hydrate, welche in der Lösung vorhanden sind. Als solche werden angeführt: $2NaCl + H_2O$; $3NaBr + H_2O$; $3NaJ + H_2O$; $4NaHO + 5H_2O$; $Na_2SO_4 + 2H_2O$; $3KCl + 2H_2O$; $3KJ + H_2O$; $KHO + H_2O$; $K_2SO_4 + 3H_2O$ u. a. Schertel.

Die freiwillige Entzündung der Kohle, von Vivian B. Lewes (*Chem. News* 64, 155). Es wird betont, dass die Pyrite in der Kohle zu geringwichtig sind, um durch ihre Oxydation die Kohle auf die Entzündungstemperatur zu erhitzen. Die Entzündungstemperatur der Cannel-Kohle liegt bei 370° C., diejenige von Hartlepool-Kohle bei 408°, von Lignit bei 450°, von »Welsh steam coal« bei 477°. Die freiwillige Entzündung der Kohle wird verursacht durch das Vermögen der Kohle, Sauerstoff zu absorbiren und durch solche Umstände, welche eine Abfuhr der entwickelten Wärme verhindern (vergl. E. Richters *Dingl. Journ.* 195, 315 u. 449; 196, 317. Wagners *J. B.* 1870, 758). Schertel.

Vorläufige Mittheilung über Traube's Sulfurylhyperoxyd, von Douglas Carnegie (*Chem. News* 64, 158—159). Die Mittheilung besteht aus einer Kritik von Traube's Arbeit (*diese Berichte* XXIV, 1764), in welcher mehrfache Ungenauigkeiten nachzuweisen versucht wird. Schertel.

Untersuchungen über das Bleichromat, von Lachaud und C. Lepierre (*Bull. soc. chim.* [3] 6, 230—232). Bleichromat löst sich reichlich in verdünnter warmer Kalilauge oder Natronlauge und scheidet sich beim Erkalten in orangefarbigen prismatischen Nadeln oder seideglänzenden Büscheln, $PbCrO_4 . PbO$, aus (vergl. *diese Berichte* XXIII, Ref. 428). Wendet man concentrirte Kalilauge an, und lässt man in derselben das Bleichromat einige Minuten kochen, so erhält man Schüppchen von Bleioxyd (spec. Gew. 9.55). Schmilzt man Bleichromat mit Kalihydrat, so erhält man Bleihyperoxyd,

$$PbCrO_4 + 2KOH = PbO_2 + K_2CrO_4 + H_2.$$

— 5 g Bleichromat liess man mit einer Lösung von 20 g Chromsäure in 70 ccm Wasser kochen. Nach einigen Minuten war das vorher amorphe Chromat vollständig in klinorhombische Krystalle des neutralen Salzes verwandelt. Trägt man in 200 g geschmolzenes Chlornatrium etwa 20 g Bleichromat ein, und erhält die Schmelze zwei Stunden lang in lebhafter Rothgluth, so erhält man zwei verschiedene krystallisirte Salze, ein dunkelrothes, welches den Boden des Tiegels einnimmt und mit Melanochroït, $2PbCrO_4 . PbO$, identisch ist, und ein orangefarbiges, dessen Analyse auf die Formel $Pb_4Cr_5O_{16}$ hinweist. Schertel.

Beitrag zur Elektrolyse der Zinksalze, von G. Nahnsen (*Berg- u. Hüttenm. Zeitg.* 1891, 393—397). Kiliani hatte beobachtet, dass man Zink bei der Elektrolyse um so leichter in cohärenter Form erhalte, je grösser die Stromdichte ist; die Niederschläge, welche er erhielt, waren schwammig, so lange an der Kathode auch Wasserstoff auftrat. Verfasser wollte prüfen, ob die Ursache, dass der Niederschlag schwammig ausfällt, in der Oxydbildung liege, d. h. in der secundären Zersetzung des Wassers durch das ausscheidende Zink an der Kathode. Eine Elektrolyse, welche bei 20° C. und einer Stromdichte von 6.64 Amp./qm vorgenommen wurde (die Anode bestand aus Zink, die Kathode aus Messing, als Elektrolyt diente Zinkvitriollösung) ergab Wasserstoffentwickelung an der Kathode und völlig schwammiges Metall. Ein zweiter, mit einer Stromdichte von 159.4 Amp./qm angestellter Versuch, bei welchem die übrigen Umstände dieselben wie beim ersten Versuche waren, liess keine Spur Wasserstoff bemerken und ergab einen festen weissen Zinkniederschlag Bei einem dritten Versuche, bei welchem die Bedingungen des zweiten herrschten, durch einen Zusatz von Schwefelsäure jedoch eine primäre Wasserstoffentwickelung eingeleitet war, wurde ebenfalls festes und weisses Zink gewonnen. Aus diesen Versuchen geht hervor, dass die Bildung von Zinkoxyd in Folge secundärer Wasserzersetzung die schwammige Beschaffenheit des Zinkniederschlages verursacht, dass durch Vergrösserung der Stromdichte diese Erscheinung verhindert

wird, und dass primär auftretender Wasserstoff der Ausscheidung des Zinks in cohärenter Form nicht entgegenwirkt. — Die Bildung von Zinkoxyd findet um so lebhafter statt, je höher die Temperatur des Elektrolyten ist. Wie die Beschaffenheit des Zinkniederschlages durch Stromdichte und Temperatur bedingt wird, zeigt folgende Zusammenstellung der Versuchsergebnisse:

Amp./qm	+ 1°	10°	20°	30°
10	fest	schwammig	schwammig	—
50	»	beginnend schwammig	schwammig	—
100	»	fest	beginnend schwammig	schwammig
150	—	fest	fest	beginnend schwammig
200	—	fest	fest	fest.

Beträchtlichen Einfluss auf die Beschaffenheit des Niederschlages übt auch die Grösse der Elektroden. Wählte man grössere Elektroden (½—1 qm), so erhielt man schon mit geringen Stromdichten, welche an kleinen Kathoden schwammiges Metall lieferten, gutes Zink.

Schertel.

Ueber Didym verschiedenen Ursprungs, von C. M. Thompson (*Chem. News.* **64**, 167). Krüss und Nilson (*diese Berichte* XX, 2134b, 3067b) und später Kiesewetter und Krüss (*diese Berichte* XXI, 2310) haben in Untersuchungen über die Absorptionsspectra erzeugenden seltenen Erden die Beobachtung gemacht, dass fast jedes der Absorptionsbänder so weitgehende Veränderlichkeit zeige, dass die Zahl der Elemente bedeutend vergrössert werden müsse. Verfasser wiederholte die Versuche mit dem Didym haltenden Bruchtheile des Yttrotitanites von Arendal und des Gadolinits von Hitterö und fand die Absorptionsspectra beider durchaus gleichartig und identisch mit dem, welches als gewöhnliches Didymspectrum zu bezeichnen ist. Auch Didym aus Orthit und Monazit zeigte beim Vergleiche mit Didym aus Cerit keine wesentlichen Verschiedenheiten. Schertel.

Ueber die explosiven Eigenschaften des Trinitrotoluols von C. Häussermann (*Zeitschr. f. angew. Chemie* 1891. 508—511). Im Laufe der letzten Jahre ist das α-Trinitrotoluol wiederholt für sich oder in Mischung mit anderen Körpern für Sprengzwecke vorgeschlagen worden; die Abhandlung enthält eine auf Grund von Versuchen ausgeführte Prüfung, in wieweit die auf die explosiven Eigenschaften des Präparates gesetzten Hoffnungen berechtigt sind. Das Trinitrotoluol ist durch Reibung oder durch Schlag kaum zu entzünden; es erfolgt dabei höchstens eine unvollständige Zersetzung; bei dem langsamen Erhitzen an der Luft schmilzt es zunächst und ver-

dampft dann, wobei es sich entzündet und mit stark russender Flamme brennt. Erhitzen im Reagensrohr kann leichte Verpuffung veranlassen. Kräftige Explosionswirkungen werden aber erzielt, wenn das Präparat, in einer Zinkblechbüchse eingeschlossen, durch eine Zündschnur mit detonirendem Knallquecksilber in Verbindung steht; es schliesst sich hier den gebräuchlichen Sprengstoffen in seiner Wirkung an und übertrifft das Hexanitrodiphenylamin, Tetranitronaphtalin und Trinitro-*m*-Kresol. Die Art der Zersetzung, bei welcher ein leichter Rauch entsteht, ist nicht näher studirt worden; wahrscheinlich findet dabei die Abscheidung von Kohle statt, da es für die vollständige Verbrennung an Sauerstoff fehlt. Die Brisanz des Körpers wird durch Zusatz von Ammoniumnitrat zwar gemässigt, immerhin hat ein solches Gemisch aber bemerkenswerthe Eigenschaften als Sprengmaterial, und es gewährt, wie es scheint, dem Securit (dessen Grundlage Dinitrobenzol ist) gegenüber gewisse Vortheile. Mylius.

Ueber ein dreifaches Salz der salpetrigen Säure, $PbCuK_2(NO_2)_6$ von van Lessen. (*Rec. trav. chim.* X, 13). Wenn man wässerige Lösungen von salpetersaurem Kupfer und essigsaurem Blei mit einem Ueberschuss von Kaliumnitrit mischt und Essigsäure zufügt, so entstehen kubische Krystalle, welche, mit Alkohol gewaschen und an der Luft getrocknet, schwarzgrün und glänzend sind. Durch Lösen in Wasser erleiden diese Krystalle, welche den Analysen zufolge die Zusammensetzung $PbCuK_2(NO_2)_6$ besitzen, anscheinend eine Zersetzung. Freund.

Organische Chemie.

Ueber Dibenzylketon, von S. Young (*Chem. Soc.* 1891, I, 621—626). Das Dibenzylketon wurde nach dem Vorgang von Popow (*diese Berichte* VI, 560) durch trockne Destillation von phenylessigsaurem Kalk hergestellt. Mit Hülfe eines zweckmässig construirten, das Hindurchleiten eines Stroms von Kohlensäure gestattenden Apparates wurde eine Ausbeute von 77 pCt. erreicht. Dibenzylketon siedet bei 330.55° corr. und schmilzt bei 33.9°. Schotten.

Ueber die Dampfspannung des Dibenzylketons, von S. Young (*Chem. Soc.* 1891, I, 626—629). Das Dibenzylketon eignet sich für die Herstellung constanter Temperaturen zwischen 280 und 330°. Im Vorliegenden hat der Verfasser die Dampfspannung des Dibenzylketons

für die Temperaturen von 230—330° bestimmt und den gefundenen Zahlen die nach der Biot'schen Formel berechneten gegenübergestellt. Die beiden Reihen zeigen eine befriedigende Uebereinstimmung.

Schotten.

Ueber die Einwirkung von Salpetersäure auf Anthracen, von A. G. Perkin (*Chem. Soc.* 1891, I, 634—648). Beim Eintragen von Anthracen in ein Gemisch von 1 Th. rauchender Salpetersäure und 2 Th. Nitrobenzol entsteht Anthrachinon, Nitrosoanthron und Nitrosonitroanthron (vergl. *diese Berichte* XIII, 1585 und XIV, 467). Das letztere geht bei der Behandlung mit einer warmen alkoholischen Lösung von Schwefelnatrium in Nitrosoanthron über. Trägt man fein gepulvertes Anthracen in ein Gemisch von 1 Th. rauchender Salpetersäure, 2 Th. Nitrobenzol und 3 Th. Alkohol ein, so erhält man Anthracenäthylnitrat, $C_6H_4<\begin{matrix}CH(OC_2H_5)\\CH(NO_2)\end{matrix}>C_6H_4$. Es krystallisirt aus Alkohol in farblosen, platten Nadeln; leicht löslich in Benzol und Chloroform, mässig leicht löslich in Alkohol und in Essigsäure. Es schmilzt bei 160° und zersetzt sich, wenige Grade höher erhitzt, unter Bildung von nitrosen Dämpfen und von Anthrachinon. Diese Zersetzung findet in geringerem Grade auch schon bei 100° und beim Erhitzen mit Alkohol und mit Essigsäure statt. Auch Chromsäure und rauchende Salpetersäure verwandeln es in Anthrachinon. Heisse alkoholische Kalilauge verwandelt das Anthracenäthylnitrat in das bei 224 bis 225° schmelzende Pseudonitrosoanthron, $C_6H_4<\begin{matrix}C(OH)\\C(NO)\end{matrix}>C_6H_4$. Dieser in Alkalien lösliche Körper liefert ein in Alkalien unlösliches Acetylpseudonitrosoanthron, Schmp. 153—154°. Erhitzt man das Anthracenäthylnitrat mit concentrirter Jodwasserstoffsäure, so destillirt Jodäthyl und in der Retorte bleibt Dihydroanthracen. Ersetzt man in der oben angegebenen Reaction den Aethylalkohol durch Methylalkohol, so erhält man das bei 183° schmelzende Anthracenmethylnitrat, welches unter der Einwirkung von Alkalien in demselben Sinne zerlegt wird, wie das Aethylderivat.

Schotten.

Untersuchungen über die Terpene. Ueber Camphen, von J. E. Marsh und J. A. Gardner (*Chem. Soc.* 1891, I, 648—655). Auf einen diesbezüglichen Einwand von Wallach (*Lieb. Ann.* 264, 6) erwidert der eine der Verfasser, dass bei der Herstellung des Camphens durch Erhitzen von Terpenhydrochlorid mit Kaliumacetat und Eisessig auf 250° (*diese Berichte* XXIV, Ref. 155) eine Zersetzung des Camphens in Folge des Erhitzens auf die genannte hohe Temperatur nicht beobachtet worden sei. Bei der Behandlung von Camphen mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure haben die Verfasser entgegen einer Angabe von Riban die Bildung von Campher nicht beobachten können,

ebensowenig bei der Behandlung mit Salpetersäure. Beim Erwärmen von Camphen mit mässig verdünnter Salpetersäure entsteht die dreibasische Camphosäure (camphoic acid) $C_{10}H_{14}O_6$; sie krystallisirt aus Aether in farblosen Krystallen. Bei 184—185° schmilzt sie unter Zersetzung. Fährt man mit dem Erhitzen fort, so destillirt unter Entweichen von Kohlensäure und Wasser bei etwa 300° Pyrocamphosäureanhydrid, $C_9H_{12}O_3$, Schmp. 178—179°. Heisse Lauge verwandelt das Anhydrid in die bei 209° schmelzende Pyrocamphosäure, eine zweibasische Säure. Der Campho- und Pyrocamphosäure geben die Verfasser die Constitutionsformeln:

$$C_5H_{10}\begin{cases} C(CO_2H)_2 \\ CH.CO_2H \end{cases} \quad \text{und} \quad C_5H_{10}\begin{cases} CH.CO_2H \\ CH.CO_2H \end{cases}$$

Mit dem Pyrocamphosäureanhydrid destillirt die in Alkohol leichter lösliche oder auch durch Soda von jenem trennbare Isopyrocamphosäure, welche gegen 160° schmilzt und bei weiterem Erhitzen grösstentheils unzersetzt destillirt. Wenn man Camphen mit Phosphorpentachlorid unter Anwendung von Phosphortrichlorid oder -oxychlorid als Verdünnungsmittel am Rückflusskühler längere Zeit erhitzt, so erhält man eine unter 18 mm Druck bei etwa 170° siedende und in der Kälte erstarrende Flüssigkeit von der Zusammensetzung $C_{10}H_{14}PCl_3$, die bei der Behandlung mit heisser Natronlauge in die einbasische Säure $C_{10}H_{14}ClPO_2H_2$ übergeht. Die Säure wurde indess aus der wässerigen Lösung nicht isolirt. Schotten.

Untersuchungen in der Triazinreihe, von R. Meldola und M. Forster (*Chem. Soc.* 1891, I, 678—713). Das Diphenylnaphtotriazin, für welches die Verfasser, wie früher (*diese Berichte* XXIII, Ref. 501), die Formel $C_{10}H_6\begin{cases} N.NC_6H_5 \\ N.CH.C_6H_5 \end{cases}$ in Anspruch nehmen, wird unter der Einwirkung von Brom und von Salpetersäure in einheitliche Producte nicht übergeführt; substituirte Diphenylnaphtotriazine wurden daher auf synthetischem Wege hergestellt. Az-*o*-Nitrophenyl-ald-Phenylnaphtotriazin entsteht beim Erhitzen von *o*-Nitrobenzolazo-β-naphtylamin (*diese Berichte* XXIV, Ref. 765) mit Eisessig und Benzaldehyd und zwar, wie es scheint, in zwei physikalisch oder stereochemisch isomeren Formen. In analoger Weise wurde die *m*- und die *p*-Verbindung hergestellt; erstere tritt ebenfalls in zwei Formen auf. Die Nitrotriazine sind basische Substanzen; ihre Chlorhydrate fallen nach dem Auflösen der Basen in heissem, salzsäurehaltigem Alkohol beim Erkalten in Krystallen aus. Verfasser beschreiben ferner die analog zusammengesetzte *p*-Sulfosäure, das Az-*p*-Chlor- und Az-*p*-Bromphenyl-ald-Phenylnaphtotriazin, das Az-*m*-Nitrophenyl-ald-*m*-Nitrophenylnaphtotriazin und die ana-

loge Diparaverbindung, das Az-*p*-Nitrophenyl-ald-Methylnaphtotriazin, das Az-*o*-Methoxyphenyl-ald-phenylnaphtotriazin, das Az-*β*-Naphtyl-ald-phenylnaphtotriazin, das Az-Phenyl-ald-*p*-nitrophenylnaphtotriazin und das Az-Phenyl-ald-*m*-nitrophenylnaphtotriazin. Die oben zuerst genannten drei Az-Nitrophenyl-ald-phenylnaphtotriazine liefern bei der Reduction mit Zink und alkoholischer Salzsäure Benzenyl-*α*-*β*-naphtylendiamin (*Lieb. Ann.* 268, 313); bei der Reduction der *m*-Nitroverbindung entstehen ausserdem das Amidotriazin, $C_{23}H_{16}N_3 . NH_2$, und das Azoxytriazin $(C_{23}H_{16}N_3N)_2O$. Die theoretischen Erörterungen über den Verlauf des Reductionsprocesses mögen im Original nachgelesen werden.

Schotten.

Ueber die Einwirkung des Pikrylchlorids auf Amine in Gegenwart von Alkali, von G. S. Turpin (*Chem. Soc.* 1891, I, 714—725). Pikrylchlorid wirkt je nach dem Charakter des Amins in verschiedener Weise ein, wenn es mit einer alkoholischen Lösung des Amins oder dessen Chlorhydrats in Gegenwart von Alkali zusammengebracht wird. Stark basische Amine liefern mit fast quantitativer Ausbeute und schon in der Kälte das betreffende Pikrylamin, während z. B. Methylanilin und Diphenylamin nur in der Wärme und in Gegenwart von Natriumacetat eine geringe Menge der Pikrylverbindung liefern, in der Hauptsache aber in die pikrinsauren Salze übergeführt werden. Auf dem bezeichneten Wege hat der Verfasser dargestellt: Pikrylamid, Pikrylanilin, Pikroseptecylamin, Schmp. 86°; Pikryl-*α*-naphtylamin, Schmp. 197°; Pikrylpiperidin, Schmelzpunkt 106°; Pikrylmethylanilin, Schmp. 108°; Pikryldiphenylamin, Schmp. 62°; Pikrylsulfanilsaures Natron, mit $2^1/_2$ Mol. aq. krystallisirend. Pikryl-*p*-amidophenol, Schmp. 174°, und dessen Acetyl-, Benzoyl- und Methyläther. Pikryl-*o*-amidophenol, Schmp. 175°, konnte nur durch Digestion von Pikrylchlorid mit einer Benzollösung von *o*-Amidophenol hergestellt werden; denn unter der Einwirkung von Alkalien geht es in das in dunkelpurpurrothen, bei 213° schmelzenden Nadeln krystallisirende Dinitrophenazoxin,

über. Das letztere löst sich in heissen ätzenden Alkalien und in alkoholischem Ammoniak mit tiefblauer Farbe, fällt aber beim Erkalten unverändert wieder aus; in Wasser und verdünnten Säuren ist es unlöslich. Der Imidwasserstoff lässt sich durch Acetyl nicht ersetzen. Die weitere Untersuchung dieses Körpers, dessen Bildung analog den von V. Meyer (*diese Berichte* XXII, 319) und von Lellmann und Schmidt (*diese Berichte* XX, 3154) beobachteten Reactionen erfolgt, wird in Aussicht gestellt.

Schotten.

Untersuchungen über die Terpene. II. Ueber Terpentin, von J. E. Marsh und J. A. Gardner (*Chem. Soc.* 1891, I, 725—730). Australen sowohl als Terebenthen erfahren beim Aufbewahren nach einer Destillation eine geringe Steigerung des Rotationsvermögens. Das Rotationsvermögen ist bei den höher siedenden Fractionen geringer als bei den zuerst übergehenden Antheilen. Salzsäure verringert die Dextrorotation des Australens und steigert die Lävorotation des Terebentens. Verfasser bestreiten die Richtigkeit der Auffassung des flüssigen Terpentinhydrochlorids als eines Gemisches des starren mit Dipentendihydrochlorid seitens Wallach, weil sie nie die verlangte Menge Salzsäure gefunden haben und weil das flüssige Hydrochlorid des Terebentens stärker nach links dreht, als dieses selbst, während das Hydrochlorid des Australens schwächer nach rechts dreht als das Australen selbst. Dipenten haben die Verfasser nur nach Behandlung des Australens, nicht des Terebentens mit Chlorwasserstoff gefunden. Australen liefert das krystallisirte Hydrochlorid viel leichter, wenn es frisch destillirt und wenn es erwärmt wird, als nach Verlauf einer gewissen Zeit und in der Kälte. Wird das krystallisirte Terpentinhydrochlorid in zugeschmolzenen Röhren auf 250° erhitzt, so geht es in das isomere Camphenhydrochlorid über. Schotten.

Ueber Diphenylisobernsteinsäure und β-Diphenylpropionsäure, von G. G. Henderson (*Chem. Soc.* 1891, I, 731—736). Wenn Natriummalonsäureester mit einer Lösung von Bromodiphenylmethan in Benzol am Rückflusskühler erwärmt wird, so bildet sich neben Bromnatrium Diphenylisobernsteinsäureester, $CH(C_6H_5)_2 . CH(CO_2C_2H_5)_2$, Schmp. 54°. Die durch Verseifung mit alkoholischer Kalilauge hergestellte Diphenylisobernsteinsäure krystallisirt aus verdünntem Alkohol in farblosen Prismen, Schmp. 173°, leicht löslich in Alkohol und ziemlich leicht löslich in heissem Wasser. Mit Metalloxyden bildet sie gut krystallisirte Salze. Wenige Grade über ihren Schmelzpunkt erhitzt, zerfällt die Säure in Kohlensäure und β-Diphenylpropionsäure. Die letztere krystallisirt aus verdünntem Alkohol in farblosen, in Wasser wenig löslichen Nadeln, Schmp. 151°. Auch ihre Salze und der Aethylester, Schmp. 63°, sind im krystallisirten Zustand gewonnen worden. Schotten.

Darstellung und Eigenschaften des Fumarsäuremonoäthylesters und des Maleïnsäuremonoäthylesters, von J. Shields (*Chem. Soc.* 1891, I, 736—743). Wenn man 1 Aequivalent alkoholische Kalilauge allmählich unter Umschütteln in eine alkoholische Lösung von Diäthylfumarsäureester einträgt, so bildet sich neben wenig fumarsaurem Kali der Fumarsäuremonoäthylester. Er krystallisirt aus heissem Wasser in rectangulären Platten, Schmp. 70°. In einer Lösung von Chloroform nimmt er zwei Atome Brom auf und geht

in den bei 68° schmelzenden Dibrombernsteinsäuremonoäthylester über. Der saure Maleïnsäureester lässt sich in derselben Weise herstellen, wie der saure Fumarsäureester; indess empfiehlt es sich mehr, Maleïnsäureanhydrid mit überschüssigem Alkohol kurze Zeit zu erwärmen und die Lösung durch Eintragen von trockenem Kaliumcarbonat zu neutralisiren. Der aus dem umkrystallisirten Kaliumsalz abgeschiedene saure Ester ist in Wasser sehr leicht löslich und wurde nicht im krystallisirten Zustand erhalten. Bei der Behandlung mit Brom liefert er, indem ein Theil in den isomeren Fumarsäureester übergeht, eine geringe Menge des oben genannten sauren Dibrombernsteinsäureesters. Ob der als Hauptproduct entstehende Syrup der saure Isodibrombernsteinsäureester ist, bleibt vorläufig unentschieden. (Vergl. auch *diese Berichte* XV, 1844.) Schotten.

Ueber die Einwirkung des Ammoniaks auf die Aethylester organischer Säuren, von S. Ruhemann (*Chem. Soc.* 1891, I, 743 bis 749). Die Leichtigkeit, mit welcher Aconitsäureester unter der Einwirkung des Ammoniaks in ein Pyridinderivat, das Citrazinamid, übergeführt wird (*diese Berichte* XXIII, 831), hat die Verfasser veranlasst, die Ester von der Aconitsäure analog zusammengesetzten Säuren derselben Behandlung zu unterwerfen. Nach der Behandlung von Glutaconsäureester (*Ann. Chem.* 222, 249) mit Ammoniak konnten die Verfasser das erwartete $\alpha\alpha^1$-Dihydroxypyridin nicht isoliren. Der Aethylester der Dicarboxyglutaconsäure wird unter der Einwirkung von concentrirtem, wässerigem Ammoniak nur zu einem kleinen Theil in das in farblosen Nadeln krystallisirende Dihydroxydinicotinamid, $C_5HN(.OH)_2(CONH_2)_2$, übergeführt; in der Hauptsache aber wird er unter Bildung von Alkohol, Malonamid und Amidoäthylendicarbonsäureester, $H_2N.C=C(CO_2C_2H_5)_2$, gespalten. Letzterer krystallisirt aus Wasser, in welchem er sich leicht löst, in farblosen Prismen, Schmp. 66°. Derselbe Ester entsteht neben Benzylmalonamid bei der Behandlung von Benzyldicarboxyglutaconsäureester mit Ammoniak. Durch Verseifen des Amidoäthylendicarbonsäureesters mit Barytwasser wurde ein Baryumsalz von der Formel $C_4H_2O_5Ba$ erhalten. Schotten.

Beiträge zur Kenntniss der Schleimsäure; V. Muconsäure, von S. Ruhemann und S. F. Dufton (*Chem. Soc.* 1891, I, 750 bis 755). Muconsäureester nimmt in einer Chloroformlösung leicht zwei Atome Brom auf und wird zu Dibromhydromuconsäureester, Schmp. 84°. Dieser wird von alkoholischer Kalilauge in das bei 254° schmelzende Lacton der Bromhydroxyhydromuconsäure übergeführt. Behandelt man den Muconsäureester in Chloroformlösung mit Brom im Sonnenlicht, so bildet sich Tetrabromadipinsäureester, Schmp. 70°. — Schleimsäure, ihrer Constitution nach eine Tetra-

hydroxyadipinsäure, hat sich durch Ueberführen in die Salze des Chinins, Cinchonins und Strychnins in zwei optisch active Componenten nicht zerlegen lassen. Die von Malaguti als Paraschleimsäure angesprochene, durch Eindampfen von Schleimsäure mit Wasser erhaltene Säure ist nach Ansicht der Autoren ein Lacton der Schleimsäure. (Vergl. auch E. Fischer, *diese Berichte* XXIV, 2136.)

Schotten.

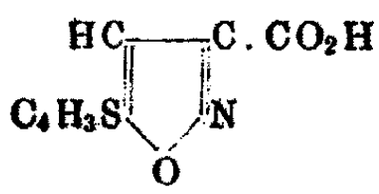
Ueber Orthochinolinhydrazin von S. F. Dufton (*Chem. Soc.* 1891, I, 756—759). Das Orthochinolinhydrazin wurde aus *o*-Amidochinolin durch Diazotiren und Reduciren mit Zinnchlorür hergestellt. Es bildet ein schwer lösliches Doppelsalz mit Zinnchlorür und ein leicht lösliches, in starken gelben Prismen krystallisirendes Chlorhydrat $C_9H_9N_3 . 2HCl$. Aus der Lösung des Chlorhydrats wird die freie Base durch Natriumacetat in Form feiner, gelber, bei 64° schmelzender Nadeln ausgeschieden. Mit Kaliumcyanat setzt sich das Chlorhydrat unter Bildung von *o*-Chinolinsemicarbazid, Schmp. 235°; mit Brenztraubensäure unter Bildung des Hydrazons, Schmp. 174°, um. Das Hydrazon geht beim Kochen mit Salzsäure in *o*-Chinindol-*α*-carbonsäure, Schmp. 286°, über. Schotten.

Ueber die Anwendung des Natriumhypophosphits zur Umwandlung der Diazoverbindungen bei der Sandmeyer'schen Reaction, von A. Angeli (*Gazz. chim.* XXI, 2, 258—262). A. Cavazzi hat gefunden (*diese Berichte* XIX, Ref. 528), dass unterphosphorige Säure Kupferchlorid zu Kupferchlorür reducirt. Verfasser knüpft daran an und schlägt vor, statt der von Sandmeyer angewandten Lösungen der Kupferhalogenüre oder statt des von Gattermann empfohlenen Kupferstaubes Lösungen von Kupfersulfat anzuwenden, welche, mit einer genügenden Menge der betreffenden Halogenwasserstoffsäure und von Natriumhypophosphit versetzt, die Stelle der Lösungen der Kupferhalogenüre zweckmässig vertreten können. Versuche, bei welchen die genannte Methode zur Darstellung von Chlor-, Brom-, Jod- und Nitrobenzol aus Anilin angewandt wurde, ergaben, dass sich auf diese Weise sehr bequem und mit recht guten Ausbeuten arbeiten lässt. Foerster.

Ueber einige Derivate des Acetothiënonoxalesters, von S. Salvatori (*Gazz. chim.* XXI, 2, 268—294). Die von Angeli vor urzem beschriebene Acetothiënonoxalsäure (*diese Berichte* XXIV, Ref. 627) kann einfacher als durch Verseifen des Acetothiënonoxalesters durch directe Einwirkung von Natriumalkoholat auf Acetothiënon und Oxalessigester erhalten werden. Die Darstellungsweise entspricht ganz dem Verfahren, nach welchem E. Brömme und L. Claisen (*diese Berichte* XXI, 1132) die Acetothiënonoxalsäure gewonnen haben. Das Kupfersalz der Säure ist in warmem Alkohol ziemlich löslich

und wird aus dieser Lösung durch Wasser im Zustande der Reinheit abgeschieden. Setzt man concentrirtes Ammoniak zur alkoholischen Lösung des Acetothiënonoxalesters oder fügt man die ätherische Lösung des Esters zu alkoholischem Ammoniak, so erhält man kleine Krystalle einer in Alkohol, Benzol und Essigäther löslichen, in Wasser, Aether und Ligroïn unlöslichen, wenig beständigen Verbindung vom Schmp. 125°. Dieselbe ist nach der Gleichung $C_{10}H_{10}SO_4 + 2NH_3 = C_{10}H_{16}N_2SO_4$ entstanden und ist vermuthlich vom Typus der Aldehydammoniake. Salpetrige Säure wirkt auf Acetothiënonoxalester nicht in der Weise ein, dass eine Isonitrosoverbindung entsteht; es findet vielmehr unter ihrem Einfluss eine Abspaltung von α-Thiophensäure statt. — Phenylhydrazin reagirt in der Wärme mit Acetothiënonoxalester in der für β-Ketonsäuren eigenthümlichen Weise unter Bildung eines Pyrazolderivates, des Thiënylpyrazolcarbonsäureäthers $C_{16}H_{14}SN_2O_2$; derselbe krystallisirt aus Alkohol in monoklinen Prismen ($a:b:c = 1.1770:1:0.7162$; $\beta = 64^0\,10'$), welche ausser in Wasser und Ligroïn in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich sind und bei 81° schmelzen. Durch Verseifen geht der Aether leicht in Thiënylphenylpyrazolcarbonsäure über, welche aus Alkohol im triklinen System krystallisirt. Sie giebt mit Lösungen von Ag, Cu, Hg, Zn, Pb, Ba und Fe Niederschläge, welche zum Theil in Ammoniak löslich sind, das Silbersalz ist eine weisse, käsige Fällung. Die Säure schmilzt bei 195°; einige Grade höher zersetzt sie sich, indem Kohlensäure entweicht und bei höherer Temperatur, über 300°, ein gelbes Oel übergeht, welches in der Vorlage erstarrt. Aus Spiritus krystallisirt dieser Körper, in welchem Thiënylphenylpyrazol vorliegt, in Nadeln vom Schmp. 54°; er ist in Alkohol, Aether, Benzol, Essigäther sehr leicht, in Ligroïn und Wasser nur wenig löslich und giebt die Knorr'sche Pyrazolreaction. Als tertiäre Base giebt die Verbindung ein aus Wasser in farblosen Prismen vom Schmp. 173°—174° krystallisirendes Jodäthylat; aus der Lösung der Base in concentrirter Salzsäure fällt Platinchlorid ein flockiges Platinsalz. — Die Einwirkung von Hydroxylamin auf Acetothiënonoxalester hat Angeli (*diese Berichte* XXIV, 233) schon studirt und ist dabei zum Thiënylisoxazolcarbonsäureäther $C_{10}H_9NO_3S$ gelangt. Durch Verseifen geht der letztere leicht in Thiënylisoxazolcarbonsäure über, welche nur in Ligroïn schwer löslich ist und auch in Wasser sich reichlich beim Erwärmen auflöst; sie schmilzt bei 177°, die Lösung ihres Ammoniumsalzes fällt die Lösungen von Ag, Cu, Pb, Hg, Ba, Fe, nicht aber die von Zn und Mg. Lässt man eine alkalische Lösung von Hydroxylaminchlorhydrat auf eine schwach alkalische Lösung von Acetothiënonoxalsäure an einem kühlen Orte 5—6 Stunden einwirken und bemisst die Concentration der Flüssigkeit so, dass 1 g Säure in

30—40 ccm der Flüssigkeit gelöst ist, so erhält man nach vorsichtigem Ansäuern der Lösung nach einiger Zeit Krystalle des Oxims der Acetothiënonoxalsäure, welche man reinigt, indem man sie in Aether löst, den Aether verdunsten lässt und die zuerst anschiessenden prismatischen Krystalle von der Mutterlauge trennt. Dieselben schmelzen bei 110—112° und gehen sehr leicht, schon in vacuo oder beim Erwärmen, selbst mit Lösungsmitteln, in die oben beschriebene Isoxazolverbindung über; dieselbe erhält man auch, wenn man mit Acetylchlorid oder mit Essigsäureanhydrid zu einem Acetylderivate des Oxims zu gelangen sucht. Der Körper erhält 1 Mol. chemisch gebundenes Wasser, indem eine CO-Gruppe in —C(OH)$_2$— übergegangen ist. Erhitzt man Thiënylisoxazolcarbonsäure, welche ja durch Erwärmen des Oxims entsteht, — am besten nur kleine Mengen, 0.02—0.03 g auf einmal, — so entweichen unter schwacher Verpuffung Kohlensäure und weisse Dämpfe. Die letzteren schlagen sich an den Gefässwandungen nieder und werden nebst dem Rückstande mit verdünnter Sodalösung aufgenommen. Salzsäure fällt diese Lösung; durch Umkrystallisiren des Niederschlages aus Wasser und Spiritus erhält man Schüppchen vom Schmp. 137° und der Zusammensetzung $C_7H_5.SON$. Die Eigenschaften der Verbindung sprechen dafür, dass in ihr Cyanacetothiënon $C_4H_3SCO.CH_2.CN$ vorliegt. Zur Gewissheit wird dies, wenn man das Verhalten der Acetothiënonoxalsäure mit demjenigen der Acetophenonoxalsäure vergleicht. Auch von dieser gelingt es, ein Oxim zu erhalten, wenn man die alkalische Lösung der Säure mit Hydroxylamin 3 Stunden digerirt; es krystallisirt aus Aether in Prismen vom Schmp. 98°—100° und geht noch leichter als das vorige Oxim in die entsprechende Isoxazolverbindung über. Es enthält gleich jenem Oxim 1 Mol. chemisch gebundenes Wasser. Durch Erhitzen der aus dem Oxim entstehenden Phenylisoxazolcarbonsäure erhält man ganz ähnlich wie bei der oben für die Thiënylisoxazolcarbonsäure beschriebenen Reaction einen Körper, welcher sich als identisch erweist mit dem von Haller und von Claisen und Stock (*diese Berichte* XXIV, 130) beschriebenen Cyanacetophenon. Aus diesem Befunde lässt sich mit einiger Sicherheit schliessen, dass in der That bei obiger Reaction Cyanacetothiënon vorlag. Daraus ergiebt sich für das Oxim der Acetothiënonoxalsäure die Formel $C_4H_3S.C(OH)_2.CH_2.C(NOH).CO_2H$ und für die Thiënylisoxazolcarbonsäure die Constitution:



. Eine analoge Formel:

kommt offenbar der Phenylthiënylpyrazolcarbonsäure zu. Es ist bemerkenswerth, dass die Oxime der Acetothiënon- und Acetophenonoxal-

säure, welche ihrer Constitution nach offenbar der Fettreihe angehören, sehr leicht in Isoxazolverbindungen, sehr schwer aber in die betreffenden Nitrile übergehen, ein Verhalten, welches dem bisher an den Oximen der Fettreihe beobachteten zuwiderläuft. Man wird daher den beschriebenen Oximen die *α*-Configuration zuertheilen müssen.

Foerster.

Ueber die Constitution des Fraxins und des Fraxetins, von Körner und Biginelli (*Atti d. R. Acc. d. Lincei. Rndct.* 1891. II *Sem.* 107—109). Das Fraxetin, $C_{10}H_8O_5$, welches aus Alkohol krystallisirt den Schmp. 227° besitzt, unterscheidet sich von Aeskuletin, mit dem es theilweise gleichzeitig in der Natur vorkommt, durch den Mehrgehalt einer Methoxylgruppe. Dieselbe lässt sich auch nach der Zeisel'schen Methode im Fraxetin nachweisen. Dass in demselben, wie zu vermuthen ist, ein Aeskuletinderivat, also ein Dioxycumarin, vorliegt, erweist sich, wenn man das Fraxetin mit Jodmethyl und Kali in methylalkoholischer Lösung methylirt, wie es Will für das Aeskuletin gethan hat. Das Dimethylfraxetin krystallisirt aus Alkohol in kleinen, glänzenden, etwas gelblichen Tafeln vom Schmp. 103°—104°. Dieselben sind trimetrisch: a : b : c = 0.7045 : 1 : 0.4096. Mit Jodmethyl und Kali im Rohr erwärmt, geht die Verbindung in Tetramethoxyzimmtsäuremethyläther über. Derselbe lässt sich im Rohr bei 100° verseifen und giebt eine in Alkohol, Aether und Benzol sehr leicht, in Wasser schwer lösliche Säure, deren Baryumsalz in Wasser sehr löslich ist. Diese Verbindungen sollen weiter studirt werden, und alsdann soll die Synthese des Fraxetins in Angriff genommen werden.

Foerster.

Einwirkung der Wärme auf das Chloroplatinat des 1-Phenyl-3-methylpyrazols und auf die Chloroplatinate der Pyrrodiazolone und der Pyrrodiazole, von A. Andreocci (*Atti d. R. Acc. d. Lincei. Rndct.* 1891. II *Sem.* 157—166). Das Chloroplatinat des 1-Phenyl-3-methylpyrazols krystallisirt aus Salzsäure in dicken, orangerothen Platten mit 2 Mol. H_2O, aus Salzsäure aber, welche freies Platinchlorid enthält, in orangegelben, spitzwinkeligen Prismen mit 3 Mol. H_2O. Beim Erhitzen verhält es sich genau so, wie es Balbiano für eine Reihe von Chloroplatinaten anderer Pyrazolbasen beschrieben hat (*diese Berichte* XXIV, Ref. 907). Aehnlich den letzteren verhält sich auch das Chloroplatinat des 1-Phenyl-3-methylpyrrodiazolons. Dasselbe erhält man, wenn man die Base mit Platinchlorid zusammen in wenig warmer rauchender Salzsäure löst; beim Erkalten krystallisiren dicke Prismen, welche 4 Mol. H_2O enthalten und durch Wasser dissociirt werden. Beim Erhitzen verliert es sein Krystallwasser und bei 160° 4 Mol. Salzsäure. Der zur Bildung von zweien derselben nöthige Wasserstoff, welcher aus dem Molekül der Base genommen werden muss, kann nur der Imidowasserstoff des

Phenylmethylpyrrodiazolons sein, da andere Wasserstoffatome im Kern nicht vorhanden sind. Man muss also in diesem Falle annehmen, dass bei der Entstehung der Verbindung $(C_9H_8ON_3)_2PtCl_2$ das Platin in die Imidogruppe der Base eingreift, da es ausgeschlossen sein dürfte, dass dieser Eingriff in der Methyl- oder der Phenylgruppe erfolgt. Interessante Aufschlüsse über den Mechanismus der in Rede stehenden Reaction sind von dem vom Verfasser in Aussicht genommenen Studium des im Kern vollkommen substituirten 1-Phenyl-2, 3-dimethylpyrrodiazolons zu erwarten. Die Chloroplatinate der Pyrrodiazole nähern sich in ihrem Verhalten den Chloroplatinaten der Pyridinreihe; durch längere oder kürzere Einwirkung des Wassers gehen die Salze $R_2H_2PtCl_6$, theilweise schon bei gewöhnlicher Temperatur, vollständig beim Kochen, in Verbindungen vom Typus R_2, $PtCl_4$ über, welche gelbe Pulver bilden. Beim Erhitzen auf 150°—200° reagiren aber die Chloroplatinate der Pyrrodiazole wie die der Pyrazole, indem sie ausser ihrem Krystallwasser 4 Mol. Salzsäure verlieren. Von den untersuchten Basen enthält das 1-Phenyl-3-methylpyrrodiazol nur ein freies Wasserstoffatom im Kern und zwar am Kohlenstoff; das Platin müsste also in diesem Falle hier eingegriffen haben. Die Chloroplatinate der untersuchten Pyrrodiazole, des 1-Phenyl-3-methyl- und des 1-Phenylpyrrodiazols krystallisiren aus concentrirter Salzsäure mit 2 Mol. H_2O, aus salzsaurer Platinchloridlösung aber mit 3 Mol. H_2O. In Bezug auf die Bestimmung des Chlors in den vorbeschriebenen Verbindungen wird darauf hingewiesen, dass bei so stickstoffreichen Körpern, wie sie es sind, auch beim Schmelzen mit Soda nicht unerhebliche Mengen von Cyanalkali entstehen. Man vermeidet dies, wenn man die Substanz mit 10 Theilen Soda und 1 Theil Salpeter mischt und mit doppeltem Platintiegel arbeitet. Die Mischung bringt man in den inneren Tiegel und füllt den Zwischenraum zwischen beiden Tiegeln mit Soda aus. Die Analyse gelingt zur Zufriedenheit.

Foerster.

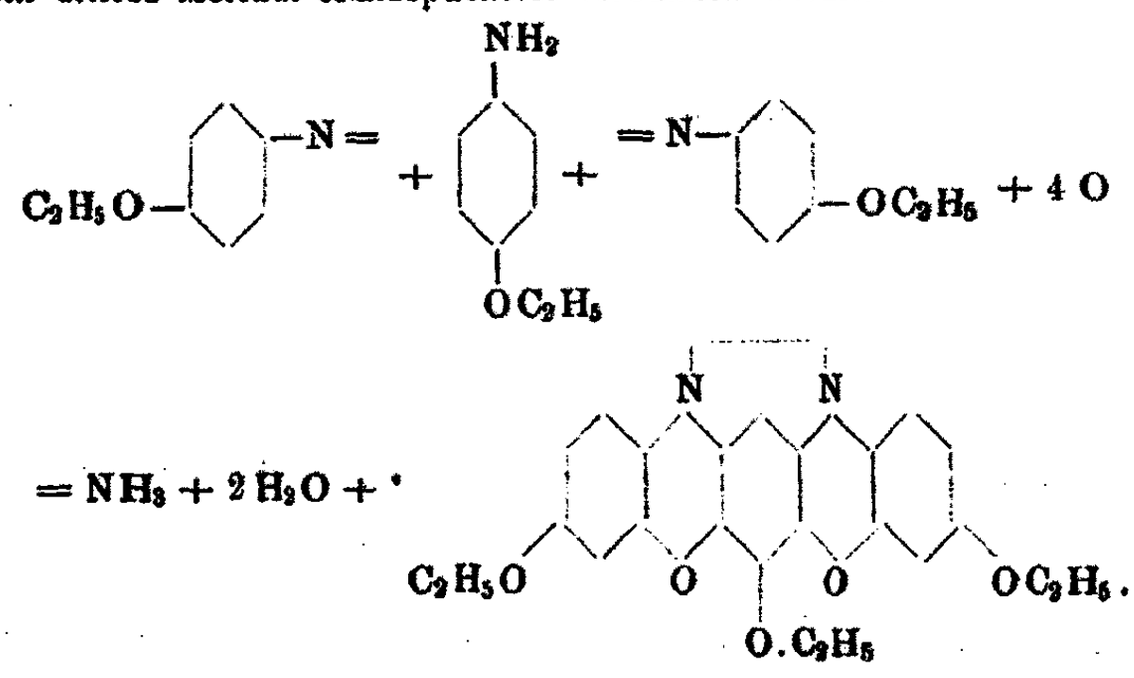
Ueber das Triphenyltetrahydropyrazin, von L. Garzini (*Atti d. R. Acc. d. Lincei Rndct.* 1891, II. Sem., 213—218). Wird ein Molekül Aethylendiphenyldiamin mit zwei Molekülen Bromacetophenon und der zur Bindung der bei der Reaction entstehenden Bromwasserstoffsäure nöthigen Menge von wasserfreiem Natriumacetat oder -carbonat gut vermischt und die Mischung im Oelbade allmählich bis auf 100° erwärmt, so findet Reaction statt, und es hinterbleibt, wenn das Bromnatrium durch Wasser und die unveränderten Ausgangsmaterialien durch Alkohol entfernt sind, ein in Aether löslicher und ein darin unlöslicher Körper. In letzterem liegt Diphenacyläthylendiphenyldiamin, $C_2H_4[N.(C_6H_5)(CH_2COC_6H_5)]_2$, vor. Dasselbe krystallisirt aus einer Mischung von Alkohol und Benzol in gelben, prismatischen Nadeln vom Schmp. 170—172.5°, welche in Alkohol

und Aether unlöslich, in Benzol und Chloroform leichter löslich und besonders leicht, und zwar mit grüner Farbe, in Essigsäure löslich sind. Der in Aether lösliche Theil des Reactionsproductes besteht aus Triphenyltetrahydropyrazin, welches nach der Gleichung:

$$C_2H_4\begin{cases}NHC_6H_5\\N(C_6H_5).CH_2COC_6H_5\end{cases} = C_2H_4\begin{cases}N(C_6H_5)=C\\N(C_6H_5)-C(C_6H_5)\end{cases} + H_2O$$

entstanden ist. Der Körper wird aus einem Gemisch von 9 Theilen Alkohol und 1 Theil Benzol umkrystallisirt und bildet im Zustande der Reinheit glänzend weisse, irisirende Schüppchen vom Schmp 130—131°. Aus Aether krystallisirt er in grossen Prismen mit blauem Oberflächenschimmer; in Benzol und Aether ist er leicht und zwar mit blauer Fluorescenz löslich. Concentrirte Säuren lösen den Körper auf, durch Wasserzusatz wird er wieder gefällt, Quecksilber-, Silber- und Goldlösungen werden durch die alkoholische Lösung der Base reducirt. Foerster.

Ueber einige Oxydationsproducte des Paraphenetidins (*p*-Amidophenetols oder *p*-Amidophenoläthyläthers), von W. Kinzel (*Arch. d. Pharm.* 229, 329/355). Behandelt man *p*-Amidophenetol in schwefelsaurer Lösung mit Wasserstoffsuperoxyd und zerlegt das stark eingedampfte Reactionsproduct mit Alkali, so scheidet sich ein braunes Pulver ab, welches in feinen Nadeln sublimirt und die Eigenschaften einer schwachen Farbbase besitzt. Mit concentrirten Säuren bildet der Körper violette oder blaue Salze, welche durch Wasser zersetzt werden. In Alkohol ist die Substanz schwer, in Wasser unlöslich; aus Essigsäure kann sie krystallisirt erhalten werden. Zur Erklärung der Bildung dieser Verbindung, welche die Zusammensetzung $C_{24}H_{22}N_2O_5$ besitzt, macht Verfasser die Annahme, dass zwei Moleküle des angewandten Amidophenetols bei der Oxydation ihren Amidwasserstoff verlieren und diese Reste im Entstehungsmoment durch ein drittes Molekül Amidophenetol verbunden werden:



Beim Kochen der Farbbase mit Phenylhydrazin werden zwei Atome Wasserstoff aufgenommen, unter Bildung einer Leukoverbindung, die wegen ihrer leichten Oxydirbarkeit nicht isolirt werden konnte. — Behandelt man das *p*-Amidophenetol mit Kaliumpermanganat, so entsteht als Hauptproduct das bekannte *p*-Azophenetol, welches in die Hydrazoverbindung, Schmp. 118—119°, übergeführt wurde. Das Azoxyphenetol, $(C_2H_5O)C_6H_4-\underset{\underset{O}{\diagup\diagdown}}{N-N}-C_6H_4(OC_2H_5)$, liess sich aus dem *p*-Nitrophenetol gewinnen. Dieselbe bildet hellgelbe Tafeln vom Schmp. 136.6°.

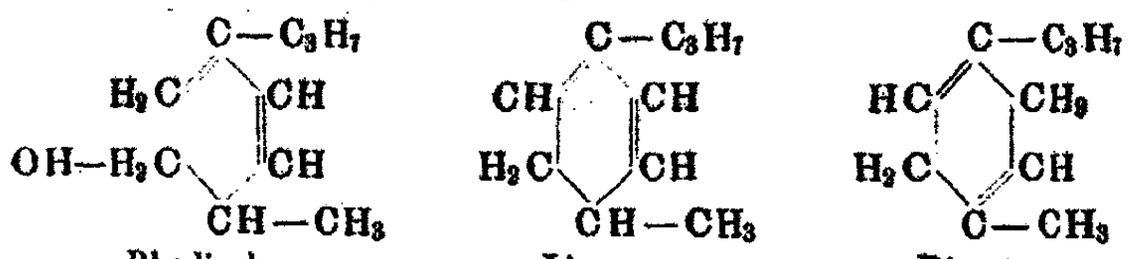
Freund.

Chemische Untersuchung des deutschen und türkischen Rosenöles, von Ulrich Eckart (*Arch. d. Pharm.* 229, 355). Die Untersuchungen haben ergeben, dass das deutsche und türkische Rosenöl aus drei Theilen besteht, aus Aethylalkohol, dem Eläopten und dem Stearopten. Das natürliche Vorkommen von Aethylalkohol wurde bei einem von Schimmel & Co. gelieferten, garantirt reinen Oel festgestellt, zu dessen Gewinnung kein Alkohol in Anwendung gekommen war. Beim Erhitzen auf 100° destillirten etwa 5 pCt. des Oeles über; aus diesem Verlaufe liess sich der Aethylalkohol mit Leichtigkeit abscheiden. Die Trennung des Eläoptens vom Stearopten wurde in der Weise bewirkt, dass das Rohöl in der fünffachen Menge 75 procentigen Alkohols bei 70—80° gelöst und dann unter Umschütteln auf 0° abgekühlt wurde. Das Filtrat hinterliess dann beim Verdunsten ein fast vollständig stearoptenfreies Rosenöl. Wird dieses bei einem Druck von 12 mm destillirt, so geht der bei weitem grösste Theil zwischen 112—114° über. Dieser Antheil hat die Zusammensetzung $C_{10}H_{18}O$ und ist wie die weitere Untersuchung gezeigt hat, ein ungesättigter Alkohol, der den Namen Rhodinol erhalten hat. Das Vorhandensein einer Hydroxylgruppe wurde durch mannichfache Reactionen erwiesen; Natrium löst sich in dem Rhodinol unter Wasserstoffentwicklung auf, während Chlorwasserstoff ein zersetzliches Chlorid von der Formel $C_{10}H_{17}Cl$, Jodwasserstoff ein Jodid, $C_{10}H_{17}J$, liefert. Auch ein Cyanid, $C_{10}H_{17}CN$, wurde in kleiner Menge erhalten. Der Rhodinoläther, $(C_{10}H_{17})_2O$, wurde durch Digestion von Rhodinol mit Phenylisocyanat gewonnen, wobei letzteres in Kohlensäure und Carbanilid übergeht. Der Rhodinolbenzoësäureester, $C_{10}H_{17}O(C_7H_5O)$, und der Essigsäureester, $C_{10}H_7O(C_2H_3O)$, sind zersetzliche Flüssigkeiten. Dass die Hydroxylgruppe im Rhodinol der Gruppe »CH_2OH« entstammt, geht aus dem Verhalten bei der Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure hervor, wobei ein Aldehyd, das Rhodinol, $C_{10}H_{16}O$, entsteht. Es ist eine Flüssigkeit von angenehmem, citronenartigem Geruch, welche mit Natriumbisulfit eine krystallisirende Verbindung liefert und auch mit Phenylhydrazin reagirt. Neben dem

Aldehyd entsteht durch weitergehende Oxydation die Rhodinolsäure, deren Silbersalz $C_{10}H_{15}O_9Ag$ zur Analyse gelangte. Ferner wurde durch Behandlung des Rhodinols mit Permanganat eine Verbindung erhalten, die die Eigenschaften eines mehrwerthigen Alkohols zeigt, und der die Zusammensetzung $C_6H_{14}O_5$ zukommt. Ein saurer Körper von der Formel $C_6H_{12}O_6$ entsteht beim Erhitzen des Rhodinols mit Wasserstoffsuperoxyd. Durch Condensation mittelst Phosphorsäureanhydrids geht das Rhodinol in Dipenten über, welches durch Darstellung des Tetrabromids charakterisirt wurde. Aus diesen Thatsachen zieht der Verfasser den Schluss, dass dem Rhodinol die Formel

$$CH_2 = \overset{C_3H_7}{C} - CH = CH - \overset{H \quad CH_3}{C} - CH_2OH$$

zuzuertheilen sei. Bei der Condensation entsteht zuerst Limonen, welches aber durch die Erwärmung sofort in Dipenten übergeht.



Rhodinol Limonen Dipenten.

Dem isomeren Geraniol kommt nach Semmler's Untersuchungen die Constitution $C_3H_7 . CH_2 . CH = CH - \overset{CH_3}{C} = CH - CH_2OH$ zu.

Freund.

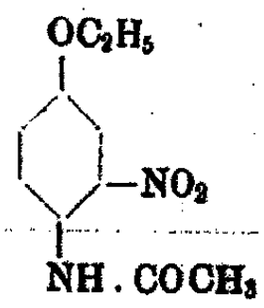
Beiträge zur Chemie des Blütenstaubes von Pinus sylvestris von Karl Kresling (*Arch. d. Pharm.* 229, 389—425). Der Blüthenstaub von Pinus sylvestris enthält nach den Analysen des Verfassers 5.5 pCt. Aschenbestandtheile, wovon etwa 2.5 pCt. auf mechanisch beigemengten Sand und Thon entfallen. Durch Extraction mit Petroläther, Aether, Benzol oder Chloroform lassen sich über 10 pCt. an Fett in Lösung bringen. Durch Aufnehmen desselben in heissem Petroläther und Abkühlen der Lösung konnte eine Trennung des Fettes in eine schwerer lösliche, körnige weisse Masse vom Schmelzpunkt 68.5° und eine leichtlösliche, niedrig schmelzende Fettsubstanz bewerkstelligt werden. Die letztere ergab beim Verseifen einerseits Glycerin, andererseits Oel- und Palmitinsäure, während in der wachsartigen, weissen Masse Cerotinsäure, $C_{27}H_{54}O_2$, Cholesterin und Myricylalkohol, $C_{30}H_{62}O$, nachgewiesen wurde. Der mit Petroläther behandelte Blüthenstaub wurde dann noch mit Aether extrahirt. Dabei geht noch etwas Fett in Lösung, welchem Lecithin beigemengt ist. Das Vorhandensein des letzteren wurde durch Isolirung seines Spaltungsproductes, des Cholins, constatirt. Bei der quantitativen Be-

stimmung ergaben sich folgende Zahlen: Glycerin 5.24 pCt., Alkohole 6.16 pCt., Oelsäure 67.95 pCt., feste Fettsäuren 19.9 pCt., flüchtige Fettsäuren nur Spuren, Lecithin 0.849 pCt. Ferner wurde festgestellt, dass der Pollen 12.75 pCt. Rohrzucker, 7.6 pCt. Amylum und 19.06 pCt. Cellulose enthält. Pflanzenschleim ist in dem Pollen nur wenig vorhanden. Von organischen Säuren wurde Weinsäure und Aepfelsäure isolirt. Der Stickstoffgehalt beträgt 2.54 pCt. Die Stickstoffsubstanzen bestehen aus Globulin, Nucleïnen, Pepton, Albuminen, substituirten Ammoniaken und Ammoniak. Die durch Wasser gelösten und durch Tannin fällbaren Eiweissstoffe betragen 1.61 pCt. Durch nachherige Extraction mit verdünnter Salzsäure und Natronlauge werden gelöst und durch Tannin gefällt 1.595 pCt. Eiweissstoffe. Nach diesen Extractionen enthält der Pollen noch 0.681 pCt. der ursprünglichen Substanz Stickstoff, während der Stickstoff der durch diese Lösungsmittel gelösten und durch Tannin nicht fällbaren Substanzen etwa die Hälfte des Gesammtstickstoffs, nämlich 1.34 pCt., beträgt. *Von amidischen Körpern wurden isolirt:* 0.015 pCt. Xanthin, 0.021 pCt. Guanin, 0.085 pCt. Hypoxanthin, ausserdem eine kleine Menge einer stickstoffreichen Verbindung, des Vernins. Freund.

Studien über die Fruchtschalen der Garcinia Mangostana, von Paul Robert Liechti (*Arch. d. Pharm.* 229, 426—439). Die Schalen wurden erst mit Wasser, dann mit Alkohol ausgezogen und die spirituöse Lösung eingedampft. Nachdem der Rückstand mit Wasser gewaschen ist, wird er in absolutem Alkohol wieder gelöst und durch vorsichtigen Zusatz von Wasser von harzigen Stoffen, befreit. Bei weiterem Wasserzusatz krystallisirt dann das Mangostin in hellgelben, feinen Blättchen, deren Schmelzpunkt bei 173° beobachtet wurde. In Alkohol, Aether, Chloroform, Eisessig, Schwefelkohlenstoff, ist er leicht, in Benzol schwer, in Petroläther nicht löslich. Die ausgeführte Analyse stimmt mit der von Schmid ermittelten Formel $C_{20}H_{22}O_5$ überein. Bei der Reduction mit Natriumamalgam entsteht ein dem Mangostin isomerer oder polymerer Körper, das Isomangostin. Es bildet ein ziegelrothes, amorphes Pulver, welches bei 127° zu schmelzen beginnt. — Aus dem Gummi-Gutti, welches aus Garcinia Morella gewonnen wird, ist schon früher die Gambogiasäure isolirt worden. Nach den Angaben von Schmid soll dieselbe bei der Oxydation mit Salpetersäure in Mangostin übergehen. Der Verfasser hat dies nicht bestätigt gefunden, ist aber bei der Einwirkung von Salpetersäure zu einem anderen amorphen Product gelangt, das sich, über 250° erhitzt, zersetzt. Freund.

Zur Kenntniss des Phenacetins und über *m*-Aethoxyl-*o*-phenylendiamin von W. Autenrieth und O. Hinsberg (*Arch. d. Pharm.* 229, 456—467). Verfasser haben gefunden, dass sich das

Phenacetin von anderen Antipyreticis scharf durch sein Verhalten gegen 10—12*procentige* Salpetersäure unterscheidet, indem es dabei in eine Nitroverbindung vom Schmelzpunkt 103° übergeht. Die Untersuchung hat ergeben, dass jene Substanz ein Mononitrophenacetin ist, dessen Nitrogruppe sich in Orthostellung zur Acetamidogruppe befindet, und welches mithin die Constitution



besitzt. Dasselbe lässt sich aus heissem Wasser umkrystallisiren, und ist auch in Alkohol, Aether und Chloroform leicht löslich. Durch Abspaltung der Acetgruppe mittelst Alkali resultirt das *o*-Nitrophenetidin, $C_6H_3\begin{cases}OC_2H_5 & (4)\\ NO_2 & (2)\\ NH_2 & (1)\end{cases}$, welches aus Alkohol rothgefärbte, zolllange Prismen vom Schmelzpunkt 113° bildet, in Wasser so gut wie nicht, in heissem Alkohol, Aether und Chloroform leicht löslich ist. Durch Reduction in alkalisch-alkoholischer Lösung mit Zinkstaub entsteht das *m*-Aethoxyl-*o*-Phenylendiamin, $C_6H_3\begin{cases}OC_2H_5 & (4)\\ NH_2 & (2)\\ NH_2 & (1)\end{cases}$, welches bei der Destillation zwischen 294—296° unzersetzt übergeht; es stellt eine weisse, aus Nadeln bestehende Krystallmasse vor und schmilzt bei 71—72°. In Wasser ist es ziemlich leicht löslich, ebenso in Alkohol, Aether und Chloroform. Von Salzen wurde das Sulfat $C_6H_3\begin{cases}OC_2H_5\\ (NH_2)_2\end{cases}.H_2SO_4$ und das schwer lösliche Oxalat $C_6H_3\begin{cases}OC_2H_5\\ (NH_2)_2\end{cases}.H_2C_2O_4$ dargestellt. Durch Erhitzen des letzteren auf 150° entsteht ein Chinolinderivat

$$(C_2H_5O)C_6H_3\begin{cases}NH_2.OH.CO\\ NH_2.OH.CO\end{cases} = 2H_2O$$

$$+ (C_2H_5O)C_6H_3\begin{cases}N:C.OH\\ N:C.OH\end{cases},$$

welches aus Alkohol gelbliche Nadeln bildet, die über 280° schmelzen und auch in Wasser löslich sind. Die Verbindung bildet ein krystallisirendes Natronsalz. Das *Diacetylderivat* des Diamins $C_6H_3\begin{cases}OC_2H_5\\ (NH.COCH_3)_2\end{cases}$, schmilzt bei 189°, die Dibenzoylverbindung

bei 191—192°. Durch Behandlung des Diamins mit Benzolsulfochlorid und Natronlauge entsteht das *m*-Aethoxyldibenzolsulfon-*o*-Phenylendiamin, $C_6H_3\begin{cases}OC_2H_5\\(NH.SO_2.C_6H_5)_2\end{cases}$, welches bei 139° bis 160° schmilzt. Beim Erhitzen dieses Körpers mit Jodäthyl und Alkali wird das *m*-Aethoxyldibenzolsulfondiäthyl-*o*-Phenylendiamin, $C_6H_3\begin{cases}OC_2H_5\\\left(N<\begin{matrix}C_2H_5\\SO_2.C_6H_5\end{matrix}\right)_2\end{cases}$ gebildet. Es schmilzt bei 121°.

Freund.

Ueber einige Abkömmlinge des Tannins, von C. Böttinger (*Arch. d. Pharm.* 229, 439—447). I. Verbindungen des Tannins mit Acetessigäther. Beim Erhitzen eines Gemisches von Tannin und Acetessigester mit Kaliumbisulfat lassen sich je nach der Versuchsdauer unter sonst gleichen Bedingungen zwei Verbindungen erhalten, der Ditannacetessigäther, $C_{20}H_{18}O_{11} + C_{14}H_{10}O_9 + 2H_2O$ und der Tannacetessigäther, $C_{20}H_{18}O_{11} + H_2O$. Wird die erstgenannte Verbindung, welche amorph ist, mit heissem Wasser behandelt, so scheiden sich aus der Lösung verfilzte Nadeln ab, welche ein Molekül Wasser weniger enthalten, als der Ditannacetessigäther. — II. Ueber Hydrotanninsäure und Isohydrotannsäure. Bei der Einwirkung von Glycerin auf ein inniges Gemisch von Tannin und Kaliumbisulfat werden unter gewissen Bedingungen Körper erzeugt, welche reducirte Derivate des Tannins oder der Gallussäure sind, mit ähnlichen Eigenschaften, wie die Hydroquercinsäure und die Hydroquergalsäure (vergl. *diese Berichte* XXIV, Ref. 394). Die beiden isolirten Producte, welche die Zusammensetzung $C_{14}H_{14}O_7$ besitzen, und die Namen Hydrotannsäure resp. Isohydrotannsäure empfangen haben, bilden amorphe Pulver.

Freund.

Indigogrün. Ein Farbstoff, mittelst Indigosulfosäure erhalten, von V. H. Soxhlet (*Chem. Zeitg.* XV, 913). Wird Indigocarmin mit der vier- bis fünffachen Menge Ammoniak von 20° Bé. übergossen, in verschlossenen Flaschen 8—10 Tage lang stehen gelassen, so erhält man eine grüne Lösung. Durch Neutralisation mit verdünnter Schwefelsäure und Aussalzen wird eine Paste gefällt, welche in warmem Wasser leicht löslich ist und licht- und waschecht anfärbt.

Freund.

Ueber Condensation von Meldola's Blau mit Aminen der Benzol- und Methanreihe, von Ch. Schlarb (*Chem. Zeitg.* XV, 1281—83 und 1317). Das bei der Einwirkung von Nitrosodimethylanilinchlorhydrat auf β-Naphtol entstehende Dimethylphenylammonium-β-naphtoxazinchlorid lässt sich mit Aminen zu Farbstoffen condensiren, für welche der Verfasser im Anschluss an die Arbeiten von Nietzki und Witt Formeln aufzustellen sucht.

Freund.

Die Constitution des Benzochinons, von J. U. Nef (*Americ. Chem. J.* 18, 422). Weitere Belege für Fittig's Chinonformel werden durch Discussion des Verhaltens der Halogensubstitutionsproducte beigebracht (siehe *diese Berichte* XXIII, Ref. 691). Schertel.

Einwirkung des Benzylchlorides auf Ortho- und Paratoluidin, von Ch. Rabaut (*Bull. soc. chim.* [3], 6, 137—140; vergl. *diese Ber.* XXIV, Ref. 567). Das dem Benzylxylidin isomere Methylbenzylorthotoluidin, $C_6H_4<^{CH_3}_{N.CH_3.CH_2.C_6H_5}$, wird durch Erhitzen gleicher Moleküle Jodmethyl und Benzylorthotoluidin erhalten. Das im Vacuum destillirte Product ist flüssig und ohne basische Eigenschaften. — Durch Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure wird Benzylorthotoluidin in eine Sulfonsäure übergeführt. — Benzylparatoluidin, durch Erhitzen von 2 Mol. *p*-Toluidin mit 1 Mol. Benzylchlorid auf 160° in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben erhalten, ist eine ölige Flüssigkeit, welche bei 0° noch flüssig ist. Benzyläthylparatoluidin und Benzylmethylparatoluidin sind gelbliche Oele ohne basische Eigenschaften. Benzoylbenzylparatoluidin krystallisirt aus Alkohol in weissen Krystallen, welche bei 87—88° schmelzen; mit Säuren bildet es keine Salze. Ein in langen gelben Nadeln erhaltenes Nitroproduct, das bei etwa 135° schmilzt, scheint keine einheitliche Verbindung zu sein. Schertel.

Studien über die Verbrennungswärme einiger organischer Säuren und Anhydride von M. W. Louguinine (*Ann. Chim. Phys.* (6), 23, 179—231). Die Abhandlung fasst die Arbeiten zusammen, über welche in *diesen Berichten* XXI, Ref. 389, 696; XXII, Ref. 47, 87, 285 Mittheilungen gemacht worden sind. Schertel.

Monochloracetessigester, α- und γ-Cyanacetessigester. Synthese der Citronensäure und Acetondicarbonsäure, von A. Haller und A. Held (*Ann. Chim. Phys.* (6) 23, 145—178; siehe *diese Berichte* XX, Ref. 477; XXI, Ref. 187; XXII, Ref. 255; XXIV, Ref. 18, 38). Schertel.

Ueber das Picen, von R. Lespieau (*Bull. soc. chim.* [3], 6, 238). Unter den Producten der Einwirkung von Aethylenbromid auf Naphtalin in Gegenwart von Chloraluminium ist von Roux ein Körper gefunden worden, welcher bei 300° schmilzt und über 450° destillirt. Verfasser fand, dass derselbe noch mit Naphtylwasserstoff und Dinaphtyl verunreinigt sei. Nach mehreren Krystallisationen hob sich der Schmelzpunkt auf 337°, den Schmelzpunkt des von Burg entdeckten Picens. Auch die Bromverbindung erwies sich mit der von Burg beschriebenen identisch. Schertel.

Ueber einige Farbenreactionen der Kohlenhydrate, von G. Bertrand. (*Bull. soc. chim.* [3], 6, 259—261). Erwärmt man Glucose gelinde mit concentrirter (1.18) Salzsäure, welche mit einer geringen Menge Phloroglucin versetzt ist, so bemerkt man eine gelbe, rasch in Orange übergehende Färbung. Durch fortgesetztes Erwärmen entsteht ein schmutzigroter Niederschlag. Man erhält diese Reaction mit allen Glucosen und denjenigen Verbindungen, welche durch Wasseraufnahme Glucose liefern, aber nicht mit Mannit und den Zuckerarten mit geschlossener Kette. An Stelle des Phloroglucins kann Orcin oder ein anderes Phenol treten. Arabinose und Xylose geben unter gleichen Umständen violette Färbung. Schertel.

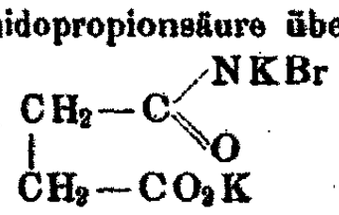
Der Säuregehalt der grünen Trauben und die Darstellung der Aepfelsäure, von Ch. Ordonneau. (*Bull. soc. chim.* [3], 6, 261—264). Nach Brunner und Chuard ist in der grünen (zur Branntweinbereitung dienenden Rochelle-) Traube Glyoxylsäure, nach Erlenmeyer Glycolsäure fertig gebildet. Behandelt man den Saft dieser Trauben oder den Destillationsrückstand mit Calciumcarbonat, so erhält man einen voluminösen Niederschlag von weinsaurem Kalk, gemischt mit einem in dünnen Nadeln krystallisirenden Doppelsalz von weinsaurem Kalk mit äpfelsaurem Kalk $C_4H_4O_6Ca + C_4H_4O_5Ca + 6H_2O$. Die Weinsäure ist rechtsdrehend, die Aepfelsäure linksdrehend. Das Doppelsalz lässt sich auch gewinnen, wenn man gleiche Mol. beider Säuren mit Alkali neutralisirt und mit Calciumacetat fällt. Versetzt man das Doppelsalz mit Schwefelsäure um die Säuren frei zu machen, so erhält man zerfliessliche, Blumenkohl ähnliche Krystallaggregate einer Verbindung von Weinsäure und Aepfelsäure, ähnlich der Traubensäure. Verfasser glaubt, dass diese gepaarte Säure von Brunner für Glyoxylsäure gehalten worden ist. Die Aepfelsäure ist in einigen Weissweinen in weit grösseren Mengen vertreten, als die Weinsäure, ihre Menge nimmt zu in den Gegenden niederer Temperatur (Wein der grünen Traube von Gers enthält im Liter 0.20 g Weinäpfelsäure, Wein derselben Traubensorte aus der Charente über 5 g) und vermindert sich mit der Reife der Traube sowie auf dem Lager. Im älteren Wein findet man die Aepfelsäure auch nicht ätherificirt. — Versetzt man das Kalksalz der Weinäpfelsäure bei Siedetemperatur mit verdünnter Schwefelsäure, so fällt weinsaurer Kalk aus, während saurer äpfelsaurer Kalk in Lösung bleibt. Filtrirt man heiss, so scheidet sich durch Abkühlen und Concentriren das saure Kalksalz in Krystallen aus. Dieses lässt sich zur Gewinnung der Aepfelsäure aus den Rückständen der Branntweindestillation verwenden. Schertel.

α-Naphtylacetylen, ein neuer Kohlenwasserstoff der Acetylengruppe, von A. Leroy. (*Bull. soc. chim.* [3], 6, 385—387).

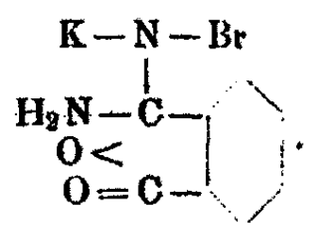
α-Naphtylmethylketon, (siehe A. Claus und P. Feist, *diese Berichte* XIX, 3180b) mit Phosphorpentachlorid behandelt, gab unter Abspaltung von Chlorwasserstoff eine farblose Flüssigkeit, welche unter 5—6 cm Druck bei 184° destillirte und sich mit Brom direct vereinigte. Die Analyse führte zur Formel $C_{10}H_7 - CCl = CH_2$. Mit *concentrirter alkoholischer Kalilösung giebt die Substanz das Acetylen* $C_{10}H_7 - C \equiv CH$, gemischt mit dem Aether $C_{10}H_7 - C\begin{cases} OC_2H_5 \\ CH_2 \end{cases}$. Aus seiner Silberverbindung gewinnt man den Kohlenwasserstoff rein als farblose Flüssigkeit, welche unter 25 mm Druck bei 143 — 144° siedet und mit 2 Atomen Brom ohne Wasserstoffentwicklung sich zu dem Dibromür $C_{10}H_7 - CBr = CHBr$ vereinigt. Wird die Kupferverbindung dieses Acetylens in alkoholischem Ammoniak suspendirt der Luft ausgesetzt, so entsteht ein neuer Kohlenwasserstoff, das Dinaphtyldiacetylen. Schertel.

Ueber die Nitrosulfobenzoësäure $C_6H_3(CO_2H)(SO_3H)NO_2$ (1, 2, 4) und ihre Salze, von Hausser. (*Bull. soc. chim.* [3], 6, 391—395). Im Anschluss an eine frühere Arbeit (*diese Berichte* XXIII, Ref. 458) wurde vom Verfasser die Darstellung der Nitrosulfobenzoësäure unternommen. Nach dem Vorgange von Hart wurden durch Oxydation von 50 g nitrobenzylsulfonsaurem Kalium mit 86 g Kaliumpermanganat in 4.5 L Wasser etwa 50 pCt. des angewendeten Salzes als nitrosulfobenzoësaures Kalium $C_6H_3(NO_2)<\begin{matrix}CO_2K \\ SO_3K\end{matrix}$ gewonnen. Versetzt man das Salz mit soviel Schwefelsäure, als zur Bindung des gesammten Kaliumgehaltes erforderlich ist, so erhält man beim Eindampfen der Lösung Krystalle des sauren Kaliumsalzes $C_6H_3(NO_2)<\begin{matrix}CO_2H \\ SO_3K\end{matrix}$. Das Bleisalz $C_6H_3(NO_2)<\begin{matrix}COO \\ SO_2O\end{matrix}>Pb + 2.5\,H_2O$ krystallisirt aus der warmen Lösung in kurzen dicken Prismen und verliert das Krystallwasser erst gegen 200°. — Zur Darstellung der freien Säure scheidet man aus dem Bleisalze das Blei mit der theoretischen Menge Schwefelsäure ab, engt die Lösung soweit wie möglich ein, entzieht dem erkalteten, krystallischen Rückstand mit 95 procentigem Alkohol die Säure und lässt die alkoholische Lösung über Schwefelsäure verdunsten. Man erhält mikroskopische prismatische Nadeln, durch sehr langsame Verdunstung kleine Tafeln. Die Säure schmilzt bei 71 — 72° C. Die Krystalle sind sehr hygroskopisch, über Schwefelsäure im Vacuum verlieren sie Wasser und gehen in eine Modification mit 2 Mol. Krystallwasser über, die zwischen 120 — 125° schmilzt und hierauf in Folge von Wasserverlust fest wird. Als Anhydrid schmilzt die Säure bei 146° und krystallisirt in zu Bündeln vereinigten Prismen. Schertel.

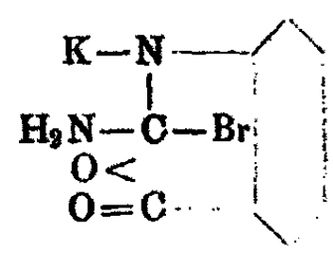
Ueber die Einwirkung der unterchlorig- und unterbromigsauren Alkalien auf einige Imide und auf das Phtalsäurediamid von S. Hoogewerff und W. A. van Dorp (*Rec. trav. chim.* X, 4—12). Im Anschluss an ihre früheren Untersuchungen (vergl. *diese Berichte* XXIII, Ref. 503) haben die Verfasser nunmehr das Succinimid und Phtalimid, sowie das Phtaldiamid mit Brom und Alkali behandelt. Das Succinimid geht dabei in β-Amidopropionsäure über, indem sich als Zwischenproduct die Verbindung



bildet; letztere lagert sich zu einem unbeständigen Product um, welches unter Abspaltung von Kohlensäure die Amidosäure, $\begin{array}{l} CH_2-NH_2 \\ | \\ CH_2-CO_2H \end{array}$, liefert. Der Schmelzpunkt der letzteren wurde bei 196° beobachtet, während er gewöhnlich niedriger angegeben wird. Das Phtalimid giebt in analoger Reaction Anthranilsäure, und zwar in so guter Ausbeute, dass diese Methode eine bequemere Darstellung der *o*-Amidobenzoësäure gestattet. Das Phtalsäurediamid wird bei Annahme der unsymmetrischen Formel zuerst verwandelt in die Verbindung



Diese lagert sich, nach Annahme der Verfasser, um in den Körper

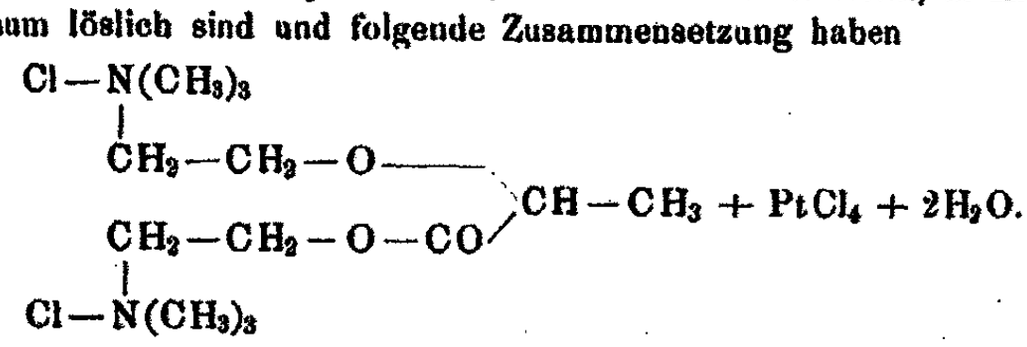


und dieser zersetzt sich unter der Einwirkung von Alkali zu einem Salz der *o*-Ureïdobenzoësäure, $C_6H_4<\begin{array}{l} CH-CO-NH_2 \\ COOK \end{array}$, welches bei der Zerlegung mit Säure in den Benzoylenharnstoff, $C_6H_4<\begin{array}{l} NH-CO \\ CO-NH \end{array}$ übergeht.

Freund.

Ueber das Cholin von Ernst Schmidt (*Arch. d. Pharm.* 229, 467—486). Verfasser hat zu seinen Versuchen Cholin angewandt, welches zum Theil aus Eigelb, zum Theil aus Trimethylamin und Aethylenchlorhydrin dargestellt war. Später ist zur Bereitung jener

Base auch ein von J. Bode angegebenes Verfahren benutzt worden, welches in der Einwirkung von Silbernitrat auf Trimethylaminäthylenbromid beruht. Alle drei Präparate wurden in das besonders gut krystallisirende Platinsalz verwandelt, dessen Schmelzpunkt meist bei 240—241°, zuweilen auch bei 232—233° beobachtet wurde. Verfasser berichtigt zunächst eine Reihe von Angaben, welche Chr. Gram im *Archiv für experim. Patholog. u. Pharmakol.* XX, 116 gemacht hat. Demzufolge soll die Platinverbindung des Cholins in die des Neurins durch Erhitzen der salzsauren wässrigen Lösung übergehen; ferner soll auch das milchsaure Cholin durch 24stündiges Erhitzen seiner Lösung in Wasser in Neurin sich verwandeln. Beides ist unrichtig; im ersten Falle tritt überhaupt keine Veränderung ein, während bei dem zweiten Versuch nur die Bildung eines Lactocholins, dagegen nicht die von Neurin constatirt werden konnte. Das Lactocholin wurde in Form der Platinverbindung isolirt; dieselbe krystallisirt in Säulen vom Schmelzpunkt 220°, welche in Wasser leicht, in Alkohol kaum löslich sind und folgende Zusammensetzung haben



Bei dem Versuche, das Platinsalz in die Goldverbindung zu verwandeln, trat Uebergang in das Cholingoldchlorid ein. — Ferner wurde festgestellt, dass freies Cholin bei längerem Aufbewahren nicht in Neurin überzugehen vermag. Zum Schluss berichtet Verfasser über das Verhalten des Cholinhydrochlorids bei Gegenwart von Mikroorganismen. Eine Lösung des Salzes wurde mit etwas Heuinfusum, welches mit Heupulver vermischt war, versetzt und 14 Tage bei einer Temperatur von 20—30° stehen gelassen. Aus dem Reactionsproduct liess sich eine kleine Menge Platinsalz gewinnen, welches im Schmelzpunkt (210—212°) und auch in seinen sonstigen Eigenschaften mit dem Neurinplatinchlorid übereinstimmte, sodass es in der That als festgestellt erscheint, dass unter dem Einfluss des Fäulnissprocesses ein kleiner Theil des Cholins in Neurin übergeht. Freund.

Beiträge zur Kenntniss der Solanaceenalkaloïde, von W. Schütte (*Arch. d. Pharm.* 229, 492—531). Verfasser stellt die Resultate seiner Untersuchungen in folgenden Sätzen zusammen: 1. Die jüngeren, wild gewachsenen Belladonnawurzeln enthalten präexistirend nur Hyoscyamin, hingegen die älteren neben Hyoscyamin auch Atropin, jedoch nur in verhältnissmässig kleiner Menge; die gleiche Beobachtung wurde auch an älteren, cultivirten Belladonna-

wurzeln gemacht. 2. Die reifen Beeren cultivirter Atropa Belladonna nigra enthalten Atropin und Hyoscyamin, dagegen die der wild wachsenden Pflanzen nur Atropin; die reifen Früchte von Atropa Belladonna lutea enthalten ebenfalls nur Atropin neben einer vielleicht mit Atropamin identischen Base. Die unreifen, wild gewachsenen Früchte der schwarzen Tollkirsche führen dagegen hauptsächlich nur Hyoscyamin neben geringen Mengen von Atropin. 3. Die Blätter der gelben und schwarzfrüchtigen (wild wachsenden) Atropa Belladonna enthalten Hyoscyamin und Atropin, und zwar letzteres nur in kleinen Mengen. 4. Frische und alte Samen von Datura Stramonium enthalten im Wesentlichen Hyoscyamin neben kleinen Mengen von präformirtem Atropin und Skopolamin. 5. In Solanum tuberosum wurde ein mydriatisch wirkendes Alkaloïd, sowie Betaïn nachgewiesen. 6. Die in Lycium barbarum und Solanum nigrum vorhandenen Mydriatica finden sich in diesen Pflanzen nur in äusserst geringen Mengen und scheinen mit den in Solanum tuberosum enthaltenen Basen übereinzustimmen. 7. Die Blätter von Nicotiana tabacum enthalten ebenfalls Spuren von mydriatisch wirkenden Alkaloïden. 8. In den Samen, dem Kraute und in der Wurzel der im Herbst gesammelten Anisodus luridus-Pflanze ist präformirt nur Hyoscyamin enthalten. Freund.

Ueber das Lupanin, das Alkaloïd der blauen Lupine, von Carl Siebert (*Arch. d. Pharm.* 229, 531—546). Das Lupanin wurde aus Samen von Lupinus angustifolius hergestellt und dabei eine Ausbeute von 0.33 pCt. erhalten. Die Versuche, das Lupanin in krystallinischem Zustande zu erhalten, waren resultatlos und es wurde daher eine Anzahl von Salzen analysirt, wobei Verfasser Zahlen erhielt, welche besser mit der Formel $C_{15}H_{24}N_2O$, wie mit der von Hagen aufgestellten Formel $C_{15}H_{25}N_2O$ übereinstimmen. In Bezug auf das Chlorhydrat und Jodhydrat bestätigt sonst der Verfasser die Angaben von Hagen in Bezug auf die Eigenschaften. Nur wurde bei letzterem der Krystallwassergehalt zu zwei Molekülen ermittelt, während Hagen $1^3/_4$ Mol. angiebt. Das Platindoppelsalz hat die Zusammensetzung $C_{15}H_{26}N_2O . PtCl_6 + 4 H_2O$ und schmilzt bei 230—231°, die Goldverbindung krystallisirt in prismatischen Individuen vom Schmelzpunkt 198—199°, welchen die Formel $C_{15}H_{24}N_2O . HCl . AuCl_3$ zukommt. Der Schmelzpunkt des Jodmethylats, $C_{15}H_{24}N_2O . CH_3J$, wurde bei 248—249° beobachtet, während Hagen denselben bei 215° fand. Neu dargestellt wurde das schön krystallisirende Bromhydrat, $C_{15}H_{24}N_2O, HBr + 2 H_2O$, welches bei 111° schmilzt. Durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 150°, sowie durch Kochen desselben mit starker Kalilauge tritt keine Zersetzung der Base ein. Beim Erhitzen mit Natronkalk entstand Ammoniak und eine pyridinartige Verbindung. Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in

saurer Lösung wurde ein in Wasser, Alkohol, Chloroform leicht, in Aether etwas schwerer löslicher Körper in wasserhellen Krystallen vom Schmelzpunkt 147° erhalten. Dieselben haben die Zusammensetzung $C_{15}H_{20}N_2O_3$ und zeigen neutrale Reaction. Daneben entsteht eine stickstoffhaltige Säure, welche noch nicht näher untersucht ist.

Freund.

Ueber einige propionsaure Salze, von Rudolf Gaze (*Arch. d. Pharm.* **229**, 486—492). Das Calciumsalz scheidet sich beim langsamen Verdunsten seiner Lösung in Nadeln ab, welche drei Moleküle Wasser enthalten, während bisher nur ein in Blättchen krystallisirendes Salz, $(C_2H_5 . CO_2)_2Ca + H_2O$, beobachtet worden ist. Das Zinkpropionat krystallisirt in tafelförmigen wasserfreien Krystallen, das Cadmiumsalz bildet Blättchen und hat die Zusammensetzung

$$(C_2H_5CO_2)_2Cd + 2H_2O.$$

Die Magnesiumverbindung liess sich durch Lösen in Alkohol und Zusatz von Essigäther in kleinen Krystallen gewinnen, welche ein Molekül Wasser enthalten. Das Bleisalz warde in wasserfreien, blätterigen Krystallen gewonnen.

Freund.

Ueber Alkalicitrate, von Theod. Salzer (*Arch. d. Pharm.* **229**, 547—552). Im Anschluss an frühere Untersuchungen (vergl. *diese Berichte* XVII, Ref. 197) hat der Verfasser die Alkalicitrate in Bezug auf ihren Krystallwassergehalt untersucht. Das Monokaliumcitrat, $KC_6H_7O_7$, krystallisirt ohne Wasser, ebenso das zweibasisch citronensaure Kali, $K_2C_6H_6O_7$; das Trikaliumcitrat besitzt die Formel $K_3C_6H_5O_7 + H_2O$. Das einbasische Natronsalz hat die Zusammensetzung $NaC_6H_7O_7$, während die neutrale Verbindung in zwei Modificationen, $Na_3C_6H_5O_7 + 3H_2O$ und $Na_3C_6H_5O_7 + 5^1/_2H_2O$, erhalten wurde.

Freund.

Giftiger Honig von Rhododendron ponticum, von P. C. Plugge (*Arch. d. Pharm.* **229**, 554—558). Schon bevor man wusste, dass gewisse Ericaceen einen giftigen Bestandtheil — das Andromedotoxin — enthalten, wurde angenommen, dass der giftige Honig, welchen Xenophon in seiner Anabasis erwähnt, von den Bienen aus den Blumen von Rhododendron ponticum oder Azalea pontica gesammelt worden sei. Verfasser hat jetzt den exacten Beweis erbracht, dass der von dieser Pflanze producirte Honig in der That giftig ist, indem er den Honig aus den Blüthen mit capillaren Glasröhren aufsaugte und Thierversuche damit anstellte.

Freund.

Andromedotoxinhaltige Ericaceen, von P. C. Plugge (*Arch. d. Pharm.* **229**, 552—554). Folgende Ericaceen enthalten Andromedotoxin: Andromeda japonica Thunb., Andr. polifolia L., Andr. Cates-

baei Wall., Azalea indica L., Cassandra calyculata Don., Kalmia angustifolia L., K. latifolia L., Monotropa uniflora L., Pieris formosa Don., P. ovalifolia Don., Rhododendron ponticum L., Rh. chrysantum L., Rh. hybridum Ker., Rh. maximum L., Rh. Falkoneri Hook., Rh. grande Wight, Rh. barbatum Wall., Rh. fulgens Hook., Rh. cinnabar. Roxb., Rh. punicum Roxb. Dagegen erwiesen sich als frei von Andromedotoxin: Arbutus Andrachne L., Arb. canariensis Lam., Arb. integrifolia Lam., Arb. Unedo L., Arctostaphylos officinalis Wimm., Arctost. alpina Spreng., Arctost. glauca., Gaultheria procumbens L., G. fragrantissima Wall., Clethra arborea Ait., Cl. alnifolia L., Erica arborea L., E. vulgaris L., Chimophila umbellata Nutt., Pyrola maculata L., P. rotundifolia L., Ledum palustre L., Led. latifolium Lam., Rhododendron hirsutum L., Rh. ferrugineum L.

Freund.

Das Alkaloïd von Sophora tomentosa L. [vorläufige Mittheilung], von P. C. Plugge (*Arch. d. Pharm.* 229, 561—565). Verfasser hat ein öliges Alkaloïd, welches Greshoff aus den Samen der zu den Papilionaceen gehörenden Sophora tomentosa isolirt hat, auf seine physiologischen Eigenschaften geprüft und dabei Resultate erhalten, die es wahrscheinlich machen, dass jene Substanz mit dem Cytisin identisch ist.

Freund.

Einwirkung von Wasser auf Brombernsteinsäure und deren Kaliumsalz, von S. Tanatar (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1891 [1], 339—343). Bei Zimmertemperatur wirkt Wasser auf Brombernsteinsäure oder deren Kaliumsalz nicht ein; beim Erhitzen auf 100°, im Rohr, tritt Spaltung ein in Bromwasserstoff und *i*-Aepfelsäure. Dieselbe Spaltung erfolgt auch beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure oder Natronlauge. Identificirt wurde die *i*-Aepfelsäure als solche durch ihren Schmelzpunkt (130—132°), die Krystallform ihres Ammoniumsalzes und die Analyse des Silbersalzes.

Grosset.

Ueber die chemische Natur des Gerstengummis, von C. J. Lintner und G. Düll (*Zeitschr. f. angew. Chem.* 1891, 538—539). Aus der Gerste ist von den Verfassern ein Gummi isolirt und näher studirt worden, welches durch alle Phasen der Bierbereitung hindurchgeht und sich auch schliesslich im Biere vorfindet. Dasselbe ist wahrscheinlich ein Bestandtheil aller Cerealien; die bei der Invertirung erhaltene Lösung reducirt Fehling'sche Lösung und ist optisch rechtsdrehend. Als Producte der Inversion wurden Galactose und Xylose erhalten und durch ihre Osazone identificirt. Die Inversion des Gummi wird durch folgende Gleichung veranschaulicht:

$$C_{11}H_{20}O_{10} + H_2O = \underset{\text{Galactose.}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Xylose.}}{C_5H_{10}O_5}.$$

Die Analyse des farblosen aschefreien Gummis ist mit der Formel

$C_{11}H_{20}O_{10}$ in Uebereinstimmung. Ein Analogon dieser Substanz ist das Gummi von E. O. v. Lippmann (aus Zuckerrüben), welches bei der Inversion Galactose und Arabinose liefert. (Vergl. *diese Berichte* XXIII, 3564.) Myllus.

Ueber das specifische Drehungsvermögen der Zuckerarten, von J. Kanonnikow (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1891 [1], 367—375). Zur weiteren Prüfung der für das specifische Brechungsvermögen aufgestellten Formel $(\alpha) = A\varphi \pm B = Ax = \frac{B}{y}$ [1]) wurde eine Reihe neuer Beobachtungen angestellt. Zunächst galt es Neubestimmung einiger Werthe, da sich die obige Formel mit mehreren der bisher beobachteten nicht vereinigen liess. Die mit Hülfe eines Landolt'schen Polarisationsapparates, der 0.001° zu bestimmen gestattete, beobachteten Werthe von $(\alpha)_D$ waren: für Lävulose — 94.86, für Arabinose + 106.40, für Raffinose + 118.04. Unter Zugrundelegung dieser Werthe wurde das Drehungsvermögen mehrerer invertirter Zuckerarten, $C_{12}H_{22}O_{11}$, und künstlicher Gemische aus den Zuckerarten, $C_6H_{12}O_6$, berechnet und mit den direct beobachteten verglichen. In beiden Fällen erwies sich das specifische Drehungsvermögen gleich dem arithmetischen Mittel aus dem Drehungsvermögen der einzelnen Componenten. Die berechneten Werthe stimmen mit den beobachteten meist vorzüglich überein; nur in einzelnen unterscheiden sich die beiden Zahlen von einander. Die Differenz steht dann in einem einfachen rationalen Verhältniss zum beobachteten Werth, wie dies schon früher bei Coniïn, Nicotin und russischem Terpentin sich gezeigt hat. Grosset.

Benzoylirung einiger Kohlenhydrate und Alkohole, von A. Panormow (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1891 [1], 375 bis 382). Zur möglichst vollständigen Benzoylirung der Kohlenhydrate muss eine stärkere Natronlauge, als die von Baumann (*diese Berichte* XIX, 3220) vorgeschlagene, angewandt werden. Verfasser erhielt bei Anwendung von 6 Theilen Benzoylchlorid und 48 Theilen Natronlauge von 18—20 pCt. auf 1 Th. Kohlenhydrat resp. Alkohol folgende Benzoylderivate: Pentabenzoyllävulose (Schmp. 78—79°); Pentabenzoyldextrose (Schmp. 178°); Pentabenzoylgalactose (Schmp. 78—82°); Heptabenzoylsaccharose (Schmp. 89°); Heptabenzoyllactose (Schmp. 116—118°); Heptabenzoylmaltose (Schmp. 109—115°); Dibenzoylglykogen (Schmp. 195°); Hexabenzoylmannit (Schmp. 149°). Grosset.

---

[1]) Diese Berichte XXIII, Ref. 317.

Physiologische Chemie.

Ueber den Einfluss der Temperatur auf die keimende Gerste, von C. Day (*Chem. Soc.* 1891, I, 664—677). Mit steigender Temperatur und steigender Kohlensäureentwicklung fällt das Gewicht der Trockensubstanz des Malzes innerhalb der Grade Fahrenheit 38 und 65; und innerhalb derselben Temperaturzunahme steigt das Gewicht der Trockensubstanz der Würzelchen. Bei 55° F. (12.8° C.) ist der Stärkegehalt des Malzes am niedrigsten und gleichzeitig der Gehalt an Zucker, an andern löslichen Kohlenhydraten und an permanent löslichen stickstoffhaltigen Körpern am höchsten; ferner hat bei dieser Temperatur das diastatische Ferment seine grösste Energie erreicht. Schotten.

Die Proteïne oder Albuminoide des Hafers, von Thomas B. Osborne (*Americ. Chem. Journ.* 18, 327—348 und 375—714). Das Ergebniss der Arbeit, welche direct an Kreusler's Untersuchungen anknüpft, wird in folgenden Sätzen gegeben. 1. Das durch schwachen Alkohol extrahirte, von Norton Glutin genannte Proteïd ist, nachdem es mit absolutem Alkohol entwässert und über Schwefelsäure getrocknet worden, ein lichtgelbliches Pulver, welches 2.26 pCt. Schwefel enthält, in verdünnten Säuren und Alkalien sich löst und durch Neutralisiren wieder gefällt wird. Wird die Lösung der Substanz in schwachem Alkohol einige Zeit erhitzt, so gerinnt sie ohne Aenderung der Zusammensetzung. Das Gliadin von Ritthausen und Kreusler ist ein Zersetzungsproduct des Körpers. 2. Werden die Haferkörner vor der Extraction mit Alkohol mit Wasser oder zehnprocentiger Kochsalzlösung behandelt, so erleidet das in Alkohol lösliche Proteïd Veränderung und kann nicht mehr zum Gerinnen gebracht werden. 3. Das hauptsächlichste der durch kalte Salzlösung ausgezogenen Proteïne verhält sich wie das Myosin-Globulin des thierischen Muskels, doch gerinnt es erst bei 80—100°. 4. Aus dem mit verdünntem Alkohol erschöpften Hafer wird durch Kochsalzlösung oder verdünnte Kalilauge eine Substanz gelöst, welche mit dem durch Salzlösung direct gewonnenen Globulin gleiche Zusammensetzung hat. 5. Wird zerriebener Hafer direct mit verdünnter Kalilösung zusammengebracht, so löst sich darin fast die Gesammtmenge der Proteïne. Die gelöste Substanz ist vielleicht identisch mit Johnstons und Nortons Avenin. 6. Je länger zerriebene Haferkörner der Einwirkung von Wasser ausgesetzt werden, ein desto grösserer Antheil wird unlöslich in Kali. Der löslich gebliebene Antheil hat die Zusammensetzung des von Kochsalzlösung aufgenommenen Globulins und ist vermuthlich identisch mit der Substanz, welche Kreusler durch

das Reinigungsverfahren in Legumin umgewandelt hat. 7. Wird zerriebener Hafer bei 65° mit zehnprocentiger Kochsalzlösung ausgezogen, so scheidet sich beim Abkühlen ein Proteïnkörper in Sphäroiden aus. Derselbe ist verschieden von allen übrigen, in reinem Wasser löslich und durch Kochsalz fällbar; er krystallisirt in regulären Oktaëdern. Schertel.

Ueber Sulfone in chemischer und physiologischer Beziehung mit Einschluss einiger neuer Trisulfone, von Ernst Laves (*Arch. d. Pharm.* 229, 448—456). Verfasser stellt die Resultate zusammen, zu welchen die systematischen, von Baumann und Kast ausgeführten Untersuchungen über die physiologische Wirksamkeit verschiedener Sulfone geführt haben. Im Anschluss daran werden folgende, neue Verbindungen beschrieben: Trithioessigsäureäthylester, $CH_3 . C(S . C_2H_5)_3$. Derselbe entsteht durch Einwirkung von Methylchloroform auf Natriummercaptid und bildet ein dickflüssiges Oel. Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung geht jene Substanz quantitativ in das entsprechende Triäthylsulfonmethylmethan, $CH_3 . C(SO_2C_2H_5)_3$, über. Letzteres bildet aus Alkohol schöne Krystallnadeln vom Schmelzpunkt 140° und ist in Wasser und kaltem Alkohol schwer, in Chloroform leicht löslich. Eine starke, schlafbringende Wirkung vermag die Substanz nicht zu erzeugen. Freund.

Ueber die Eigenschaft der Antiseptica, die Alkoholgährung zu beschleunigen und über gewisse Abhängigkeit ihrer Kraft von der chemischen Baustructur, der Fermentmenge und der Vereinigung mit einander, von E. Biernacki (*Arch. f. d. ges. Physiol.* 49, 112—140). Verfasser untersucht den Einfluss unorganischer und organischer antiseptischer Mittel auf die Alkoholgährung. Es zeigt sich, dass alle untersuchten Körper in grösseren Mengen die Gährung hemmen und aufheben, in kleineren dagegen dieselbe verstärken, und zwar vermögen die stärksten Desinfectionsmittel, wie Sublimat und Thymol, die Gährung auch am meisten zu beschleunigen. Die schwächste aufhebende Concentration und die stärkste beschleunigende Concentration sind bei den verschiedenen Mitteln verschieden. Die organischen Antiseptica sind im Allgemeinen besser geeignet die Gährung zu beschleunigen, wie die unorganischen. Da die die Gährung fördernde Dosis eines Hefegiftes proportional der Hefemenge ist, so ist es möglich, dass bei jeder Concentration eines Hefegiftes die Gährung beschleunigt werden kann. Je kohlenstoffreicher ein organisches Antisepticum ist und je weniger Hydroxylgruppen es enthält, um so stärker wirkt es antiseptisch. Die Combinationen organischer Mittel wirken kräftiger antiseptisch, als die einzelnen Mittel, am stärksten wirken Vereinigungen organischer Mittel mit unorganischen. Krüger.

Zur Frage der Eisenresorption, von A. J. Kunkel (*Arch. f. d. ges. Physiol.* 50, 1—24).

Studien über die chemischen Processe in der Magenschleimhaut, von L. Liebermann (*Arch. f. d. ges. Physiol.* 50, 25—54). In den Zellkernen der Magenschleimhaut ist nach Verfasser ein phosphorreicher Körper von intensiv sauren Eigenschaften enthalten, eine Verbindung von Lecithin mit Eiweiss, Lecithalbumin. Derselbe bleibt nach Verdauung der Magenschleimhaut zurück, ist unlöslich in Wasser, verdünnten Säuren, röthet feuchtes Lakmuspapier, quillt mit Alkalien und löst sich in heisser Sodalösung. Beim Kochen mit Alkohol oder mit Soda spaltet er sich in seine Bestandtheile, Lecithin und Eiweiss. Er zersetzt Soda unter CO_2-Ausscheidung. Die entstandene colloide Natronverbindung wird ihrerseits wieder durch Kohlensäure zerlegt; die Magenschleimhaut zeigt unzerkleinert dieselben Eigenschaften. — Leitet man Kohlensäure in wässerige Lösungen von Kochsalz, Natriumsulfat oder Natriumnitrat, in denen sich pulverförmiges Kupferoxyd befindet, so wird eine geringe Menge des Kupferoxyds gelöst, ein Beweis, dass Kohlensäure Salze von Mineralsäuren zu zersetzen im Stande ist. Diese Eigenschaft der Kohlensäure, sowie das Vorkommen von Lecithalbumin in der Magenschleimhaut sind für die chemischen Vorgänge in derselben von grösster Bedeutung. Krüger.

Notiz über das chemische Verhalten des Nierenparenchyms, von L. Liebermann (*Arch. f. d. ges. Physiol.* 50, 55—56). Das Nierengewebe verhält sich gegen Soda und Kohlensäure der Magenschleimhaut sehr ähnlich (s. voriges Referat). Auch dieses hinterlässt beim Behandeln mit Pepsin-Salzsäure einen dem Lecithalbumin sehr ähnlichen Körper. Uebergiesst man Lecithalbumin aus Magenschleimhaut oder Nierengewebe auf einem Filter mit alkalischer Lösung von harnsaurem Natron oder Lösung von secundärem Natriumphosphat, so ist das Filtrat intensiv sauer. Das Vorkommen von Lecithalbumin im Nierengewebe soll nach Verfasser die Abscheidung des sauren Harnes aus der alkalischen Blutflüssigkeit in der angedeuteten einfachen Weise erklären. Krüger.

Ueber den Phosphorsäuregehalt des Pferdeharnes unter physiologischen und pathologischen Verhältnissen, von L. Liebermann (*Arch. f. d. ges. Physiol.* 50, 57—66). Die in 24 Stunden mit dem Harne ausgeschiedene Menge Phosphorsäure beträgt bei gesunden Hengsten im Mittel 0.2867 g = 0.0098 pCt., bei zuchtlahmen Hengsten 0.629 g = 0.018 pCt. Der Einfluss des Belegens (Coitus) äussert sich in einer starken Vermehrung der Harnmenge, des Harnstoffs und der Phosphorsäure. Harnmenge und Harnstoff waren in

dem einen untersuchten Falle am Tage des Belegens auf das Doppelte des vorhergehenden Tages gestiegen, die Menge der Phosphorsäure auf das 12fache. Krüger.

Ueber die Reaction der Kuh- und Frauenmilch und ihre Beziehungen zur Reaction des Caseïns und der Phosphate, von G. Courant (*Arch. f. d. ges. Physiol.* **50**, 109—165). Frauenmilch reagirt ebenso wie Kuhmilch für Lakmoid alkalisch, für Phenolphthaleïn sauer, doch ist die Alkalescenz und die Acidität der Kuhmilch grösser. Das Caseïn bildet mit Calcium und den äquivalenten Mengen von Natrium je 3 Verbindungen, welche als Monocalcium- resp. Mononatriumcaseïn, Di- und Tricalciumcaseïn bezeichnet werden; dieselben sind für Lakmoid alkalisch, für Phenolphthalein neutral und werden durch Wasser dissociirt. In der Tricalciumverbindung kommen auf 100 g bei 110—120° getrockneten Caseïns 2.84—2.93 g Calciumoxyd. Das Caseïn entzieht dem Dinatrium-, nicht aber dem Mononatriumphosphat Alkali. Setzt man zu Lösungen von Caseïn in Kalkwasser so viel Salzsäure oder Schwefelsäure, dass aller Kalk an die Säuren gebunden ist, so scheidet sich das Caseïn vollständig aus; bei Anwendung von Phosphorsäure tritt diese Fällung erst ein, wenn aller Kalk als Calciummonophosphat vorhanden ist. Nur die Dicalcium- resp. Dinatriumverbindungen des Caseïns sind bei Gegenwart von in Wasser löslichen Kalksalzen durch Lab gerinnbar, und zwar hängt die Vollständigkeit der Gerinnung von der Menge der Kalksalze ab. Die Reaction der durch Lab gerinnbaren Caseïnlösungen ist wie die der Milch gegen Lakmoid alkalisch, gegen Phenolphthaleïn sauer. Die Acidität der Caseïnlösungen und der Milch ist fast gleich; die grössere Alkalescenz der Milch ist durch ihren grösseren Gehalt an unlöslichen Phosphaten und vor allem durch das lösliche Dialkaliphosphat bedingt. Die schlechtere Gerinnung der Frauenmilch gegenüber der Kuhmilch hängt von ihrer verhältnissmässig grösseren Alkalescenz ab. Die Abnahme der Acidität der Milch beim Verdünnen mit Wasser ist eine Folge der Dissociation der Kalkcaseïnverbindungen und der Phosphate, die Abnahme der Alkalescenz ist nur durch die Anwesenheit der Kalkcaseïnverbindungen bedingt. Durch Kochen der Milch wird sowohl die Acidität, wie die Alkalescenz der Milch vermindert. Nach Zusatz von Calciumchlorid bleibt die Alkalescenz der Milch unverändert, die Acidität wird dagegen vermehrt. Die Veränderung des Caseïns durch Lab ist mit keiner Aenderung in der Reaction verknüpft. Bei der Gerinnung mit Lab fällt die Dicalciumverbindung des Caseïns aus. Krüger.

Ueber den Eisengehalt der Leber- und Milzzellen in verschiedenen Lebensaltern, nach Versuchen von C. Meyer und M. Pernoù (*Zeitschr. f. Biol.* **27**, 439—458).

Ueber den Einfluss der Kohlenhydrate auf den Eiweisszerfall, von Graham Lusk (*Zeitschr. f. Biol.* **27**, 429—481). Die Resultate der vom Verfasser an sich selbst angestellten Versuche sind folgende: Bei einer Nahrung, enthaltend 50 g Fett, 357 g Kohlenhydrate und 128 g Eiweiss war N-Gleichgewicht vorhanden. Bei Ausfall der Kohlenhydrate und sonst gleicher Nahrung trat eine Mehrzersetzung von 44.8 g Eiweiss ein. Nach Einnahme von 50 g Fett, 357 g Kohlenhydrate (wie oben), aber nur 57.6 g Eiweiss, war eine Mehrzersetzung von 27.07 g Eiweiss zu constatiren, welche nach Ausfall der Kohlenhydrate auf 49.72 g stieg. Bei gleicher Nahrung wird von einem Diabetiker mehr Eiweiss und Fett zersetzt, als von einem gesunden Menschen, weil die Kohlenhydrate bei ersterem nicht zur Ausnützung gelangen und für dieselben eine äquivalente Menge Fett zersetzt wird. In der O-Aufnahme und CO_2-Ausscheidung findet kein wesentlicher Unterschied statt. Krüger.

Ueber den Gehalt an anorganischen Stoffen, besonders an Kalk, in den Knochen und Organen normaler und rhachitischer Kinder, von H. Brubacher (*Zeitschr. f. Biol.* **27**, 517—549).

Die biologischen Funktionen der Lecithine (vorläufige Mittheilung), von W. Maxwell (*Americ. Chem. J.* **18**, 428). Der anorganische Phosphor des reifen Samens wird durch die Keimung in Lecithin übergeführt. Das Lecithin des Hühnereies bildet das Material, welches während der Bebrütung zur Bildung der Knochen verwendet wird. So bilden die Lecithine das organisirte Mittelglied zwischen den anorganischen Formen des Phosphors im Mineralreiche und im Thierreiche. Schertel.

Directe Aufnahme von Ammoniaksalzen durch einige Pflanzen, von A. B. Griffiths (*Chem. News* **64**, 147). Bohnenpflänzchen wurden 30 Minuten in Kupfersulfatlösung getaucht, um die anhaftenden Salpeter bildenden Mikroben zu zerstören, dann mit sterilisirtem Wasser gewaschen und in sterilisirte Nährflüssigkeit gebracht, welche keine andere Stickstoffverbindung enthielt als Ammoniumsulfat. Die Pflanzen wuchsen in einem sterilisirten Glasapparat, in welchen die Luft nur durch einen Baumwollpfropfen Zutritt fand. Die Pflanzen wuchsen vier Wochen lang sehr gut. Nach dieser Frist konnte in der Nährflüssigkeit keine Sauerstoffverbindung des Stickstoffes nachgewiesen werden, der Ammoniakgehalt war etwa auf die Hälfte gesunken. An den Wurzeln hatten sich keine Knötchen gebildet, so dass also auch keine Aufnahme von atmosphärischem Stickstoff stattgefunden haben konnte. Schertel.

Analytische Chemie.

Die Verwendung der Jodsäure und Bromsäure in der quantitativen Analyse, von Alfred Schwicker (*Chem. Ztg.* XV, 845). Vor einiger Zeit haben Feit und Kubierschky (siehe *diese Berichte* XXIV, Ref. 407) die Anwendung von Bromsäure zur Titration von Schwefelwasserstoff, schwefliger Säure, salpetriger Säure u. s. w. empfohlen. Der Verfasser hat unabhängig von den genannten Autoren Versuche in derselben Richtung angestellt und ist zu ähnlichen Ergebnissen gelangt. Freund.

Ueber Röse's Verfahren zur Bestimmung des Alkohols, von Leo Grünhut (*Chem. Ztg.* XV, 847). Die von Röse angegebene Methode beruht auf der Ansicht, dass bei Innehaltung gewisser Bedingungen Alkohol durch Permanganatlösung zu Kohlensäure oxydirt wird. Wenn dies auch für absoluten Alkohol gelten mag, so ist doch der Verfasser bei Anwendung des Verfahrens auf Rohsprit zu so wenig befriedigenden Resultaten gelangt, dass er die Methode für die analytische Praxis nicht für verwendbar hält. Freund.

Neues Reagens auf Aceton, von Alfred Schwicker (*Chem. Ztg.* XV, 914). Die beschriebene Methode stimmt wesentlich mit der bekannten Gunning'schen Modification der Lieben'schen Probe überein (siehe *Zeitschr. analyt. Chem.* 24, 147). Will.

Die Prüfung des metallischen Eisens auf Arsen, von Otto Sautermeister (*Chem. Ztg.* XV, 1021). Die 3. Ausgabe des Arzneibuches für das deutsche Reich lässt zur Prüfung von Eisen auf Arsen das Präparat in verdünnter Salzsäure lösen und den entweichenden Wasserstoff nach dem Marsh'schen Verfahren untersuchen. Verfasser hat gefunden, dass Eisen, selbst nach Zusatz erheblicher Mengen von arseniger Säure, dabei keinen Spiegel liefert. Der Grund dafür ist — wie schon Wöhler gefunden — in dem Umstande zu suchen, dass die Arsenverbindungen durch das Eisenchlorür zu Arsen reducirt werden, welches sich im Rückstand nachweisen lässt. Freund.

Zur analytischen Anwendung von Baryum- und Wasserstoffsuperoxyd, von Ed. Donath (*Chem. Ztg.* XV, 1086). Verfasser weist darauf hin, dass er schon vor längerer Zeit das Baryumsuperoxyd zum Aufschliessen von Chromeisenstein empfohlen hat, und theilt mit, dass er dasselbe auch mit Erfolg bei der Analyse von chromhaltigen Schlacken, Bleigläsern und Thonen angewendet hat. Für eine von Jannasch und Mac Gregory veröffentlichte Methode

zur Trennung von Zink und Mangan, welche auf der Ausfällung des letzteren aus ammoniakalischer Lösung mittelst Wasserstoffsuperoxyds beruht, erhebt Verfasser den Anspruch auf Priorität. Freund.

Die Verwendung der Centrifuge bei analytischen und mikroskopischen Arbeiten, von Wilhelm Thörner (*Chem. Ztg.* XV, 1201). Durch eine Reihe von Versuchen ist der Verfasser zu dem Schluss gelangt, dass die Centrifuge mit Vortheil bei der Untersuchung von Mehl- und Stärkesorten sowie in der Butteranalyse verwendet werden kann. Freund.

Methode zur Bestimmung des Fettgehalts von saurer Milch vermittelst des de Laval'schen Lactokrits, von Martin Ekenberg (*Chem. Ztg.* XV, 1239). In saurer Milch lässt sich der Fettgehalt nur schwierig bestimmen, weil es nicht gelingt, durch Mischen das Fett gleichmässig zu verteilen. Diesem Uebelstand lässt sich abhelfen, wenn man der sauren Milch 5 Volumprocent Ammoniak zufügt. Die Mischung wird dann dünnflüssig und lässt sich mit dem Lactokrit gut untersuchen. Freund.

Hülfsmittel bei chemischen Arbeiten, von H. N. Warren (*Chem. News* 64, 146). Es wird Anleitung gegeben, Platin-, Gold- und Silbertiegel zu fertigen und Flaschen mit metallischem Kupfer zu bekleiden. Schertel.

Neues Verfahren der Analyse des Chromgelbes, von Lachaud und C. Lepierre (*Bull. soc. chim.* [3] 6, 235—236). Verdünnte Kalilauge wirkt auf Bleichromat nach der Formel $2\,PbCrO_4 + 2\,KOH = PbCrO_4 . PbO + K_2CrO_4 + H_2O$. Hat man Kalilauge von bekanntem Gehalte angewendet, so findet man durch Bestimmung des freigebliebenen Kalis die Menge des in Reaction getretenen und damit die Menge des vorhandenen Bleichromates (323 $PbCrO_4$ entsprechen 56 K H O oder 1 Th. Bleichromat = 0.17337 Kalihydrat). Verfasser wenden eine Lösung von 112 g KHO im Liter an und eine darauf gestellte Schwefelsäure. 2 g Chromat werden in einer Stöpselflasche mit 20 ccm der Kalilösung tüchtig durchgeschüttelt, bis das gelbe Salz verschwindet. Darauf wird mit Wasser verdünnt, vom basischen Chromat abgegossen oder filtrirt und das freie Kali titrirt. Zur Beendigung der Titrirung wendet man vortheilhaft $^1/_{10}$ normale Schwefelsäure an. Schertel.

Ueber maassanalytische Bestimmungs- und analytische Trennungs-Methoden mit Ferro- und Ferricyankalium. Ein Beitrag zur näheren Kenntniss der Ferro- und Ferricyanmetalle, von C. Luckow (*Chem. Ztg.* XV, 1491). Freund.

Reaction auf Ceriumoxyduloxyd, von P. C. Plugge (*Arch. d. Pharm.* 229, 558—561). Eine Lösung von Strychnin in concentrirter Schwefelsäure giebt, wie Sonnenschein gefunden hat, auf Zusatz von Ceriumoxyduloxydhydrat eine prächtig blaue Farbe, die bald verschwindet, um einer beständigeren, kirschrothen Farbe zu weichen. Die Reaction kann umgekehrt zum Nachweis von Ceriumsalzen dienen und ist ausserordentlich empfindlich, wenn man die Lösung des Ceriumsalzes deutlich alkalisch macht, dann verdunstet und den Rückstand mit der Strychninlösung (1 : 1000 H_2SO_4) übergiesst.

Freund.

Ueber den Einfluss der sogen. stickstofffreien Extractstoffe auf das Ergebniss der Stärkebestimmung in Cerealien, von C. J. Lintner und G. Düll (*Zeitschr. f. angew. Chem.* 1891, 537—538). Wegen des Gehaltes der Cerealien an Gummi, welches durch Säuren in reducirende Zuckerarten übergeführt wird, giebt die Stärkebestimmung nach Märcker zu hohe Zahlen, vorausgesetzt, dass man für die Berechnung der Stärke aus der Dextrose den richtigen Factor 0.94 anwendet. Die Werthe für den Stärkegehalt der Cerealien erscheinen dann um 1.5 bis 4 pCt. zu hoch; gewöhnlich wendet man aber bei der Berechnung den (eigentlich unrichtigen) Factor 0.90 an; dieser lässt den Stärkegehalt annähernd richtig erscheinen, weil der Fehler der Rechnung durch die Vernachlässigung der aus den Extractstoffen entstandenen Zuckerarten aufgehoben wird (vergl. weiter oben S. 970).

Myllus.

Zur Untersuchung von Gemengen an unverseifbarem und verseifbarem Fett, von M. Hönig und G. Spitz (*Zeitschr. f. angewandte Chem.* 1891, 565—568). Ausführliche Auseinandersetzung des Verfahrens, bei welchem das durch alkoholische Kalilösung nicht verseifbare Fett durch Petroleumäther ausgeschüttelt wird. Myllus.

Neue quantitative Trennungsmethode von Eisen, Aluminium und Chrom, von C. Marchall und Wiernik (*Zeitschr. f. angewandte Chem.* 1891, 511—513). Das Chromoxyd wird in der möglichst neutralen Lösung durch Kochen mit frisch gefälltem Mangansuperoxyd in Chromsäure übergeführt, das Eisen wird dabei als Oxydhydrat gefällt; die Trennung der entstandenen Verbindungen geschieht nach bekannten Methoden, ist aber durch die Gegenwart des Mangans erschwert.

Myllus.

Ueber eine wichtige Fehlerquelle der gewichtsanalytischen Methode der Gerbstoffbestimmung, von R. Koch (*Dingl. pol. J.* 1891, pag. 141). Der Verfasser macht darauf aufmerksam, wie sehr die Resultate von der Qualität des Hauptpulvers, das zur Ausfällung des Gerbstoffes benutzt wird, abhängen.

Will.

Bericht über Patente

von

Ulrich Sachse.

Berlin, den 1. November 1891.

Apparate. Frd. N. Mackay in London. Condensations-, Kühl- und Absorptionsapparat. (D. P. 55459 vom 6. März 1890, Kl. 12.) Bei diesem Condensations-, Kühl- und Absorptionsapparate werden die zu verdichtenden oder abzukühlenden Gase oder Dämpfe durch waagerechte, in einem Behälter angeordnete Scheidewände gezwungen, die beim Ueberrieseln von in senkrechten Ebenen neben einander angeordneten und schlangenförmig gewundenen Kühlröhren mit Hülfe von Drahtgeweben gebildeten Flüssigkeitsschleier im Zickzackweg von oben bis unten zu bestreichen.

A. Egen in Schwerte und E. Bassenge in Berlin. Filtrirapparat. (D. P. 55852 vom 7. Mai 1890, Kl. 12.) Die nach dem Patente 55256 [1]) derselben Erfinder hergestellten Filterplatten sind in einem Behälter so zu einer Batterie verbunden, dass die zu filtrirende Flüssigkeit durch die Filterplatten und ihre inneren Kanäle hindurch nach Abzugskanälen geleitet wird.

Solvay & Co. in Brüssel. Beschickungsvorrichtung für Kalköfen, Hochöfen und ähnliche Schachtöfen sowie für Skrubber, Absorptionsthürme und ähnliche Apparate. (D. P. 55811 vom 31. Juli 1890, Kl. 80.) Unterhalb einer centralen Einschüttöffnung ist ein um seine verticale Achse drehbarer Kegel angeordnet, dessen Basis von einer der jeweilig gewollten Vertheilung der Beschickung entsprechend verlaufenden Schneckenlinie begrenzt wird. Der Kegel kann auch bei Zuführung von Flüssigkeiten in einem Skrubber etc. durch ein gelochtes Rohr ersetzt werden, welches in einer solchen Schneckenlinie verläuft.

J. Perkins Jackson in Liverpool. Vorrichtung zur Regulirung des Säurezuflusses an Gasentwickelungsapparaten. (D. P. 56794 vom 10. Juni 1890, Kl. 12.) Die regulirbare Zuführung der Säure aus dem Säuregefäss nach dem Entwickler ge-

[1]) Diese Berichte XXIV, 3, 422.

schieht durch mehr oder weniger tiefes Niederschrauben eines Verdrängungskolbens, in Folge dessen der Säurespiegel im Säuregefäss gehoben wird, und die Säure nach dem Entwickler überfliesst.

Fr. Noel Mackay in Freshfield [England]. Verfahren und Apparat zur Gewinnung von Theer und Ammoniak aus Hochofengasen. (D. P. 56796 vom 13. Juni 1890, Kl. 12.) Zur Gewinnung von Theer und Ammoniak werden die Hochofengase in skrubberartig eingerichteten Absorptionsapparaten nach einander mit Wasser und dann mit Oelen in möglichst innige Berührung gebracht, nachdem sie zuvor an diesen Apparaten, dem inneren Gasstrom entgegen, aussen vorbeigeführt und hierdurch gekühlt wurden. Zu diesem Ende sind sämmtliche Wasch- und Trockenthürme mit Mänteln versehen, durch welche die Hochofengase hindurchgeleitet werden, ehe sie in den ersten Skrubber eintreten.

A. Pfungst in Frankfurt a/M. Verschluss für geschweisste Einschmelzröhren zum Laboratoriumsgebrauch. (D. P. 56818 vom 12. September 1890, Zusatz zum Patent 53228[1]) vom 17. Januar 1890. Kl. 12.) Bei dem unter 53228 patentirten Verschluss für geschweisste Einschmelzröhren für den Laboratoriumsgebrauch hat sich gezeigt, dass es mit Schwierigkeiten verknüpft ist, die Verschlussschraube luftdicht schliessend anzufertigen. Dieselbe ist daher durch eine Spindel ersetzt, welche zwei Konusse und an ihrem oberen Ende ein Schraubengewinde trägt. Das Schraubengewinde greift in eine Uebermutter, und durch Drehung an einem Rädchen, das am oberen Spindelende befestigt ist, lassen sich beide Konusse heben und wieder senken. Der obere Konus legt sich beim Heben der Spindel in eine entsprechende Erweiterung der Uebermutter, der untere Konus legt sich beim Senken der Spindel in eine entsprechende Erweiterung des Verschlussbolzens ein; auf diese Weise wird entweder das Innere der Einschmelzröhre ganz nach aussen hin abgeschlossen oder aber nur mit dem Ablassröhrchen in Verbindung gesetzt, während der Verschluss nach aussen hin noch gewahrt bleibt.

W. Wenzel in Wien und P. Sievert in Deuben. Verfahren zur Herstellung eines säurefesten Belags aus Glasplatten. (D. P. 56973 vom 14. Juni 1890, Kl. 12.) Zur Herstellung des säurefesten Belags werden Glasplatten im heissen Zustande mit der Unterseite auf eine Schicht grobkörniger kieselsaurer Thonerde gepresst, so dass sich die Körner in dem weichen Glase festsetzen und nach dem Erkalten einen unlöslichen rauhen Ueberzug auf der Glasplatte bilden. Mit dieser gerauhten Seite werden die Glasplatten sodann,

[1]) Diese Berichte XXIV, 3, 167.

nach Anstrich mit einer dünnflüssigen Mischung aus Thonerdesilicat und Wasserglas, auf eine breiartige Zwischenlagsmasse aus denselben Stoffen unter Zusatz von hydraulischem Kalk ausgedrückt.

Metalle. J. Ronczewski in Fabrik Boristenow, Orscha [Russland]. Elektromagnetischer Scheideapparat. (D. P. 55693 vom 31. Mai 1890, Kl. 1.) Unter dem Einfülltrichter sitzt eine ganz geschlossene Trommel, die aus mehreren Elektromagnet-Paaren besteht. Die Wickelung der letzteren ist mit einem auf der Welle der Trommel sitzenden Umschalter verbunden, der automatisch die Elektromagnete in den Stromkreis ein- und ausschaltet. Hierdurch wird es ermöglicht, dass auf einer bestimmten Strecke die Oberfläche der Trommel unmagnetisch wird, so dass hier das angezogene Eisen von selbst abfällt oder durch Bürsten abgestrichen werden kann.

G. Conkling in Glennsfalls, New-York, V. St. A. Verfahren zur Scheidung magnetischer und nichtmagnetischer Körper. (D. P. 55818 vom 25. März 1890. Zusatz zum Patent 52007 vom 10. September 1889, Kl. 1.) Die Zuführung des die magnetischen und nichtmagnetischen Stoffe enthaltenden Flüssigkeitsstromes erfolgt in der Weise, dass derselbe vor einem vertical angeordneten Transportbande frei abwärts fällt. Auf diese Weise soll der Zusammenhang von Flüssigkeit und festen Bestandtheilen aufgehoben und dadurch eine reichere Ausscheidung der magnetischen Theilchen erzielt werden als bei der horizontalen Anordnung des Hauptpatentes.

M. Crawford in Liverpool [England]. Kugelmühle zum Ausbringen von Gold und Silber auf nassem Wege. (D. P. 55729 vom 30. Juli 1890, Kl. 1.) Die Kugeln dieser Kugelmühle werden durch die rotirende Laufbahn getrieben. Das edle Metall fällt durch einen schmalen Spalt zwischen rotirender Laufbahn und dem feststehenden Bord derselben hindurch in den Quecksilbertrog. Das Taube wird durch einen unterhalb der Kugeln durch einen Spalt unter Druck eintretenden Luft- oder Flüssigkeitsstrom abgeführt.

Fr. Burger in Hamburg und R. Mannheimer in Berlin. Verfahren zur Verhütung von Porenbildung in Metallen. (D. P. 56041 vom 26. August 1890. Zusatz zum Patent 53401 vom 8. November 1889, Kl. 31.) Dichter Guss wird aus geschmolzenen Metallen aller Art durch die Beimischung des im Hauptpatent angegebenen Gemisches aus 100 g Zink, 2 g Blei und 2 g reinem Wachs hergestellt, indem der Luftzutritt zum geschmolzenen Metall beim Giessen dadurch verhindert wird, dass eine Schicht auf dem Metall gebildet wird.

P. Albertini in Rom. Verfahren zur Herstellung von Abdrücken natürlicher Blumen und Blätter. (D. P. 56595

vom 6. Juli 1890, Kl. 31). Die Blätter werden zuerst mit Gummilack bestrichen; dann wird von denselben, nachdem der Lack erhärtet ist, ein Abdruck in einem Teige aus Gyps, Schwefel und Leim hergestellt. Mit Hülfe dieses Abdruckes fertigt man dann Formen aus Sand oder Metall an.

Ch. Adams in Pittsburgh [Pennsylvania, V. St. A.]. Unmittelbare Darstellung von Eisen aus seinen Erzen. (D. P. 56195 vom 9. Juli 1890, Kl. 18). Ein aufrecht stehender Ofen ist mit einem centralen Aufspeicherungsraum für das zu reducirende Erz und mit einer Anzahl waagerechter Wände, welche in verschiedenen Höhen seitlich an diesem Raume liegen, versehen. Die genannten Wände besitzen gitterartig aufgesetztes Ziegelwerk. Durch diese versetzte Stellung der Wände zu beiden Seiten des Aufspeicherungsraumes wird das reducirende Gas (CO) gezwungen, seinen Weg im Zickzack nach vorn und hinten und in waagerechter Richtung durch die Arbeitsschicht zu nehmen, während es in lothrechter Richtung nach einer Anzahl Kammern allmählich nach oben steigt, bis es durch einen waagerechten Kanal abzieht. Der Ofen besitzt ausserdem noch Zuleitungen für das reducirende Gas, eine luftdicht abzuschliessende Oeffnung zur Wegführung des reducirten Eisenschwammes und einen luftdicht abschliessbaren Einfülltrichter.

Fr. A. Herbertz in Köln a/Rh. Schmelzofen mit Dampfstrahl. (D. P. 56205 vom 12. August 1890, Kl. 18). Der Schacht des Ofens wird durch Consolen, die sich auf Träger stützen, frei getragen. Unter dem Schacht sind zwei Wasserkühlringe, jeder aus mehreren Kühlkästen bestehend, angebracht, und unter diesen Kühlringen befindet sich der fahrbare und verstellbare Herd des Ofens. Die Kühlringe sind durch Hängebolzen, die an den Consolen des Schachtes befestigt sind, und durch Schellen, die die Kühlringe umschliessen, unter dem Schacht verstellbar aufgehängt. Mit dem fahrbaren Herde entstehen dadurch zwei verstellbare und freie ringförmige Lufteinströmungsöffnungen. Die Absaugung der Gase bei geschlossener Gicht und das dadurch bedingte Eintreten der athmospärischen Luft durch die beiden ringförmigen Oeffnungen in den Schacht des Ofens erfolgt durch Absaugerohre und einen Dampfinjector. Beim Verhütten von pulverisirtem Material wird der Flugstaub, sobald er mit den Dämpfen des Injectors in Berührung kommt, Ansätze an der Rohrwandung bilden. Um diese Ansätze ohne Betriebsstörung, entfernen zu können, sind auf einem Wagen der auf Schienen läuft, zwei Rohrstücke montirt. Man ist dadurch in der Lage, sobald sich in einem Rohr Ansätze gebildet haben, dasselbe durch ein reines Rohr rasch auswechseln zu können und ersteres zu reinigen.

W. D. Bolm in London. Apparat zur Gewinnung von Gold und Silber aus edelmetallhaltigen Erzen. (D. P. 56376 vom 22. April 1890, Kl. 40). Der Apparat besteht aus zwei mit porösem Boden ausgerüsteten Laugebottichen, durch welche die aus einem Reservoir entnommene Laugeflüssigkeit mittels einer Druckpumpe durchgepresst wird. Mit dieser Einrichtung ist ein Rührkessel, ein Filter und eine Filterpresse in der Weise verbunden, dass die Absonderung des durch Fällungsmittel in einem besonderen Behälter niedergeschlagenen Edelmetalles in den Filter und der Filterpresse erfolgt, während die Laugeflüssigkeit nach dem Passiren eines Erwärmungsraumes nach dem Reservoir zurückgeführt wird.

H. Gink in Rosenberg (Oberpfalz). Bessemerbirne mit schlitzförmigen Windeinströmungsöffnungen. (D. P. 56395 vom 2. März 1890, Kl. 18). Die bisher üblichen runden Windlöcher sind durch schmale Schlitze von beliebiger Form ersetzt. Dieselben müssen jedoch im Verhältniss zu ihrem Inhalt bedeutend grösseren Umfang als die von rundem Querschnitt haben.

G. Nahnsen in Hannover. Verfahren zur elektrolytischen Gewinnung von Zink. (D. P. 56700 vom 20. Juni 1890. Kl. 40). Das Verfahren des Patents 46753 [1]) wird dahin erweitert, dass die Abkühlung der Elektrolyten sich auch auf zinksalzhaltige erstreckt. Es soll also die Einwirkung des elektrischen Stromes bei künstlich niedrig gehaltener Temperatur erfolgen.

Bertsch & Harmsen in Hamburg. Verfahren zum Entzinnen von Weissblechabfällen durch Erhitzen derselben mit geschmolzenem Kali- oder Natronsalpeter. (D. P. 56713 vom 27. September 1880, Kl. 40). Die Weissblechabfälle werden mit geschmolzenem Kali- oder Natronsalpeter erhitzt, wobei das Zinn zu Zinnoxydul und Zinnoxyd oxydirt wird, werden die Nitrate in die Nitrite übergehen.

M. J. Berg in Paris. Verfahren zur continuirlichen Darstellung von Aluminium auf elektrischem Wege unter Benutzung einer mit Alkalinitraten oder Alkalisulfiden versetzten Mischung einer thonerdehaltigen Verbindung und Kohle. (D. P. 56913 vom 22. März 1890, Kl. 40). Thonerdehaltige Körper (Kryolith, Bauxit, Webstenit etc.) werden mit Kohle gemischt und dann der Wirkung eines elektrischen Stromes von geringer Spannung und hoher Intensität ausgesetzt. Während der Abscheidung des Aluminiums setzt man Alkalinitrate bezw. Alkalisulfide zu,

[1]) Diese Berichte XXII, 3, 360.

um durch letztere die das ausgeschiedene Aluminium verunreinigenden Metalle (Eisen, Silicium etc.) zu verbrennen bezw. in die Schwefelverbindung überzuführen und dann zu verbrennen.

E. Lanz-Girod in Biel (Schweiz.) Anbringung von Decorationen auf oxydirten Stahlwaaren und Metallen. (D. P. 56778 vom 22. November 1889, Kl. 48). In bekannter Weise wird Gold in Königswasser aufgelöst, gefällt, und je nach der erforderlichen Farbe werden Legirungen hergestellt; ferner wird aus 100 Theilen Orangemennige (Minium) und 40 Theilen Borax ein Flussmittel hergestellt, welches in folgenden Verhältnissen den erhaltenen Legirungen zugesetzt wird. und zwar wird dem Gelbgold (13 Theile Gold und 1 Theil Silber) $^1/_{15}$, dem Rothgold $^1/_8$ und dem Grüngold (10 Theile Gold, 4 Theile Silber) 1 Theil jenes Flussmittels beigemischt. Diese Mischungen werden auf einer Palette mit Terpentin fein gerieben, getrocknet und im trockenen Zustande mit in Lavendelöl getauchtem Pinsel auf die oxydirten Stahl- und Metallwaaren aufgetragen und die aufgetragenen Stellen über einer Weingeistlampe getrocknet. Das Einbrennen erfolgt über einer Gasflamme.

A. E. Haswell und A. G. Haswell in Wien. Verfahren zur Herstellung einer schwarzen rostschützenden Patina auf Metallen. (D. P. 56720 vom 8. December 1889, Kl. 48. Um eine aus Molybdänsesquioxyd gebildete, rostschützende, festhaftende Patina auf Metallen herzustellen, wird der zu patinirende Gegenstand als negative Elektrode in eine Lösung von molybdänsaurem Ammon und salpetersaurem Ammon eingehängt.

Sauerstoff. E. Fabrig in London. Ozonisirungsapparat. (D. P. 56727 vom 22. Juni 1890, Kl. 12). Um bei Ozonisirungsapparaten mit stiller Entladung die wirksame Oberfläche der Metallplatten, welche aus Zinn-, Platin- oder Aluminiumblech gefertigt sind, zu vergrössern, die Entladung gleichmässig zu machen und dadurch die Dauerhaftigkeit der Metallplatten zu erhöhen, sind letzere auf einer Seite in eigenthümlicher Weise durchlocht, so dass sie auf der anderen Seite eine grosse Anzahl von in regelmässigen Abständen befindlichen, cylindrischen oder abgestumpft kegelförmigen Erhöhungen besitzen. Je zwei Platten sind in bekannter Weise durch eine schlecht leitende Platte isolirt.

G. Kassner in Bresslau. Verfahren zur Darstellung von Sauerstoff. (D. P. 56985 vom 22. April 1890, Kl. 12). Zur Darstellung von Sauerstoff wird entweder eine Mischung von Baryumsuperoxyd und Ferricyankalium bezw. Ferricyannatrium, Ferricyan-

ammonium, Ferricyancalcium mit Wasser übergossen, oder Baryumsuperoxyd mit den Lösungen der erwähnten Ferricyansalze in Wasser zusammengebracht. Als Nebenproduct entsteht Ferrocyanbaryum, welches wieder in ein Ferricyansalz zurückverwandelt wird.

Chlor. J. Marx in Sachsenhausen-Frankfurt a/M. Verfahren und Apparat zum Verflüssigen und Versenden von Chlor. (D. P. 56823 vom 7. October 1890, Kl. 75). Das dargestellte, möglichst reine Chlorgas wird in einem Behälter mit aus einem Rohr ausgespritztem abgekühltem Wasser in innigste Berührung gebracht, wobei sich Chlorhydrat bildet, welches sich auf dem Siebboden des Behälters ansammelt, während das überschüssige Wasser abläuft. Dasselbe wird gekühlt, in ein Reservoir gesaugt und von dort wieder in den Behälter gedrückt. Ist hier genügend Chlorhydrat vorhanden, so wird die Wasser- und Chlorzuleitung abgestellt und durch ein im Behälter befindliches Schlangenrohr warmes Wasser geleitet. In Folge der hierdurch bewirkten Erwärmung zerfällt das Chlorhydrat, und das abziehende Chlor verdichtet sich unter seinem eigenen Druck in einer kühlgehaltenen Vorlage (Flasche), nachdem ihm noch in einer zwischengeschalteten gekühlten Vorlage das mitgeführte Wasser entzogen und als Chlorhydrat zur Abscheidung gebracht ist. Die mit flüssigem Chlor gefüllte Vorlage (Druckflasche) aus Stahl dient direct zum Versandt. Zum Speisen des Verbrauchsapparate aber verwendet man besser Flaschen aus Glas, Porzellan, Guttapercha, Ebonit, in welche das flüssige Chlor umgefüllt wird, da das beim Verbrauch sich entwickelnde gasförmige Chlor dieselben auffressen würde. Die Patentschrift beschreibt eine mit Metallmantel und Isolirschicht versehene Glasflasche, sowie eine Kippvorrichtung zum Umfüllen des flüssigen Chlors aus den Stahlflaschen in diese gemantelten Glasflaschen.

Salinenwesen. M. M. Monsanto in Hoboken, New-Jersey, V. St. A. Verfahren zur Reinigung von Soole durch Natriumphosphat. (D. P. 55976 vom 16. September 1890, Kl. 621). Der Salzsoole wird Trinatriumphosphat Na_3PO_4 zugesetzt, um Kalk, Magnesia und Eisen als Phosphate zu fällen und in dieser Form mittels Filtration zu entfernen. Das als Nebenproduct entstehende Nalriumsulfat geht in die Mutterlauge der Soole über. Das gewöhnliche Dinatriumphosphat kann das Trinatriumphosphat hierbei nicht ersetzen, weil bei seiner Anwendung Salzsäure frei werden und die eisernen Salzsiedeformen angreifen würde.

Glas. Dan Rylands in Barnsley (Grafsch. York, England). Verfahren zur Herstellung einer Glasfütterung für Mehrwegeverbindungsstücke. (D. P. 56259 vom 23. Januar 1890,

Kl. 32). Die T-Stücke oder Mehrwegeverbindungsstücke werden dadurch hergestellt, dass man die verschiedenen Glasrohrabschnitte in das Metallrohrstück einsetzt und dann die Glasabschnitte unter dem Einfluss einer Stichflamme vereinigt, während sie in dem Metallrohrstück in ihrer geeigneten Lage zu einander gehalten werden.

A. B. Drautz in Stuttgart. Verfahren zur Herstellung von Silberspiegeln mit haltbarem bläulichen Farbtone. (D. P. 56260 vom 30. Januar 1890, Kl. 32). Zur Erzeugung des bläulichen Farbentons wird die zur Versilberung von Spiegelgläsern dienende Silberreductionslösung mit einem Bleisalz versetzt.

Chr. Fr. Leng und Ch. Leng in Pittsburg (Grafsch. Alleghany, Penns., V. St. A.). Vorrichtung zum Fertigstellen von Flaschenhälsen. (D. P. 56261 vom 27. März 1890, Kl. 32). Die Vorrichtung besteht aus einem Satz umlaufender Pressstücke, welche den Hals von aussen bearbeiten, und einer conischen Führungsstange oder einem Dorn mit nach entgegengesetzter Richtung wie die Pressstücke umlaufender Bewegung zur Bearbeitung des Flaschenhalses von innen.

D. R. L. Niver in Chicago (Ill., V. St. A.). Pfeife zum Blasen doppelwandiger Ballons. (D. P. 56283 vom 16. September 1890, Kl. 32). Die Pfeife zum Blasen von doppelwandigen Glasballons und Seifenblasen besteht aus zwei Röhren, von denen die eine innerhalb der anderen angeordnet und mittelst durchlochter Scheiben bezw. Mundstücke in concentrischer Lage gehalten wird.

S. Reich & Co. in Wien. Verfahren zum Mattiren von Glasgegenständen. (D. P. 56791 vom 31. Mai 1890, Kl. 32). Auf die Oberfläche des zu mattirenden Glases wird ein Glasfluss (ein Silicat, Borax, oder Borosilicat) aufgetragen, der in dünner Schicht früher schmilzt und einbrennt, als das Glas selbst durch Erweichen seine Form verliert.

Thonwaaren. E. Hofmann in Prag-Karolinenthal. Verfahren zur Herstellung poröser Steine als Isolir- und Wärmeschutzmittel. (D. P. 55919 vom 18. April 1889, Kl. 80). Die Steine werden aus Gyps, Cement, Magnesia, Thonerde und anderen plastischen Massen hergestellt und dadurch porös gemacht, dass ihnen einerseits Säuren oder saure Salze und andererseits Carbonate, Chloride oder andere Stoffe, welche mit den Säuren oder sauren Salzen Gase entwickeln, zugesetzt werden, worauf die Mischung während der Gasentwicklung in Steinformen eingetragen wird.

M. May in Mindelheim, Bayern. Verfahren zur Herstellung künstlicher Steine. (D. P. 56057 vom 26. Februar 1890, Kl. 80). 100—150 Theile frisch gefälltes Caseïn werden mit 50 bis

60 Theilen Kalkhydratmagnesiamischung (wobei das Kalkhydrat ganz oder theilweise durch andere alkalische Erden ersetzt werden kann), 10—20 Theilen Glycerin, 10—20 Theilen trocknem oder gelöstem Kali- oder Natronwasserglas und 5—10 Theilen trocknendem Oel innig vermischt und dann mit Hobelspänen und dergl. zu einem Teig verarbeitet. Die so erhaltene Masse wird in Formen gepresst, bei 20—30° C. getrocknet, dann geschlossen und polirt.

G. Groegor in Breslau. Verfahren zur Herstellung von Wandgetäfelplatten. (D. P. 56192 vom 27. Juni 1890, Kl. 80). Zur Herstellung von Wandgetäfelplatten werden Glasplatten auf nur einer Seite mit drei Schichten überzogen, von denen die erste aus Natronwasserglas mit gemahlenen Austerschaalen, Magnesit oder Zinkweiss und irgend einer beliebigen Malerfarbe, die zweite aus einem Aufguss aus 60 Theilen Schwefel, 40 Theilen Sand und 1 Theil Zinksulfat und endlich die dritte aus 1 Theil Cement mit 3 Theilen Sand besteht.

O. Prinz in Markt Redwitz, Bayern. Verfahren zur Herstellung von Sorel-Cement, welcher auch während des Erhärtens nicht entmischt. (D. P. 56391 vom 15. December 1889, Kl. 80). Behufs Darstellung von solchem Sorel-Cement, welcher sich während des Erhärtens nicht entmischt, wird die zur Verwendung kommende Chlormagnesiumlösung zunächst mit schleimigen oder gallertebildenden Körpern — und zwar Eiweiss, Leim, Gummi, Dextrin, Stärke, Stärkemehl enthaltenden Stoffen, Pflanzenschleim, Agar-Agar, Ruselgallerte, Thonerdehydrat, Eisenoxyhydrat — versetzt und dann erst mit Magnesia angerührt.

Lippert & Sohn in Bunzlau, Schlesien. Verfahren zur Herstellung von Kunststeinen mit Glasoberflächen. (D. P. 56568 vom 25. April 1890, Kl. 80). Die Kunststeinmasse wird in Formen gegossen, deren Boden (eventuell auch ein oder mehrere Seitentheile) aus Glas mit gerauhter Innenfläche besteht.

Fr. Winterhoff in Cöln-Riehl a. Rhein. Verfahren zur Herstellung von Glasdruckplatten für lithographische und Buchdruckzwecke. (D. P. 56922 vom 1. August 1890, Kl. 15.) Man überzieht eine Glasplatte mit einer lichtempfindlichen Substanz, z. B. Asphalt (oder Gelatine und chromsaurem Kali), deckt die lichtempfindliche Schicht durch einen auf sie übertragenen Umdruck von Ueberdruckpapier ab, verstärkt den Umdruck durch Ueberstäuben mit Bronze oder Blattmetall, setzt die Platte dann etwa ½ Stunde dem Sonnenlichte aus und wäscht den hierbei noch löslich gebliebenen Theil des Asphalts mit Hülfe von Mineralöl aus. Die Platte wird dann etwa ½ Stunde lang mit Fluorwasserstoffsäure sehr tief geätzt.

Plastische Massen. H. de Chardonnet in Paris. Maschine zur Herstellung künstlicher Seide. (D. P. 56331 vom 6. Februar 1890, Kl. 29.) Nach dem dem Erfinder früher ertheilten Patent 38368 wird künstliche Seide aus einem Collodium (einer Lösung von Nitrocellulose in Aether und Alkohol) in der Weise dargestellt, dass man die Lösung in eine Flüssigkeit einspritzt, welche die Nitrocellulose zum Erstarren bringt, z. B. Wasser, und den entstehenden Faden wie einen Coconfaden aufnimmt und behandelt. Als Spinnorgane zum Einspritzen des Collodiums dienen Capillarrohre, welche von einem mit Wasser gefüllten Rohre umgeben sind. Diese Spinnorgane, welche schon aus inzwischen erfolgten Veröffentlichungen bekannt waren, werden in der jetzt patentirten Maschine auf einem gemeinsamen Rohre angeordnet, welches von zwei zur Circulation von heissem Wasser dienenden Canälen umgeben ist. Die Weite des unteren Querschnittes jedes Spinnorgans wird durch eine conische Stange geregelt, welche man mehr oder weniger tief in den unteren Theil des Organs einführt. Das Umhüllungsrohr jedes Spinnorgans wird mit leichter Reibung von einer aus zwei gekrümmten Blattfedern gebildeten Zange umfasst und alle Zangen führen unter Vermittelung von Winkelhebeln und gekrümmten Armen eine auf- und abgehende schwingende Bewegung von den Spinnorganen bis über die Spulen oder Haspel aus, so dass die eben entstandenen Fäden, welche über den Rand der Spinnorgane gelangen, sowie die Fäden, welche etwa zerreissen, an den Zangen festkleben und von denselben auf die Spulen gebracht werden, während die Zangen leer auf- und abgehen, so lange die Fäden beim Spinnen nicht zerreissen. Eine rotirende Bürste reinigt die Zangen am oberen Ende ihres Hubes. Die Spindeln der Spulen zum Aufwickeln der Seide sitzen auf losen Wangen einer rotirenden Axe und tragen kleine Rollen, welche mit dem Umfang von auf der Axe befestigten Scheiben in Berührung stehen, so dass die Spulen sich sämmtlich zugleich drehen und die Wangen zum Ersetzen der vollen Spulen durch leere ebenfalls gleichzeitig bewegt werden können. Die Maschine ist von einem Gehäuse umgeben, durch welches ein Strom warmer Luft zum Fortführen der Aether- und Alkoholdämpfe geleitet wird, welche sich aus den Collodiumfäden entwickeln. Um den Aether und Alkohol wiederzugewinnen, lässt man die mit den Dämpfen gesättigte Luft, welche das Gehäuse oben verlassen, andere Condensationsgefässe durchströmen, von welchen das erste mit einer concentrirten Kaliumcarbonatlösung und das zweite und dritte mit concentrirter Schwefelsäure gefüllt ist. Ueber der Lösung von Kaliumcarbonat sammelt sich der grösste Theil des Alkohols und des Aethers als gesonderte Schicht an, während die Schwefelsäure den Rest absorbirt.

H. Güttler in Reichenstein (Schlesien). Verfahren zur Herstellung einer formbaren Schmelzmasse aus festen

Nitrokohlehydraten und festen Nitrokohlenwasserstoffen. (D. P. 56946 vom 17. December 1889, Kl. 39.) Die festen Nitrokohlehydrate: Nitro-Verbindungen der Cellulose, der Zucker-, Stärke- und Gummiarten löst man in geschmolzenen bei gewöhnlicher Temperatur festen Nitrokohlenstoffen: Di- oder Trinitro-Benzol, -Toluol oder -Phenol, Mono-, Di- oder Trinitro-Naphtalin, und giesst die Mischung oder Schmelze in Formen. Sie erstarrt in denselben zu einer harten knochenähnlichen Masse (genannt »Plastomenit«), welche gegen Witterungseinflüsse unempfindlich ist, sich umschmelzen, giessen, schneiden, abdrehen, bohren, glätten, walzen und pressen lässt und auch als Lack oder Glasur aufzutragen sein soll. Durch Zusatz von färbenden Stoffen zur Schmelzmasse kann man Nachbildungen von Lapis lazuli, Malachit, Alabaster, Elfenbein oder Korallen erhalten, sowie endlich durch Zusatz von sauerstoffreichen Salzen, z. B. salpetersauren, chlorsauren, übermangansauren, chromsauren, pikrinsauren, nitrobenzoësauren oder nitroweinsauren Salzen Explosivstoffe gewinnen, welche zum Theil rauchschwach oder gänzlich rauchfrei sind. Für einen dem Melinit ähnlichen Explosivstoff schreibt der Erfinder 1 Theil Collodiumwolle, 5 Theile Dinitrotoluol und Pikrinsäure oder eines ihrer Salze vor, andere Gemische von Collodiumwolle und Dinitrotoluol, welche mit Erdfarben: Zinkweiss, Kreide, Mennige, Zinnober u. dergl., versetzt sind, werden als Alabaster-Elfenbeinmasse und Korallen-Porphyr-Imitation beschrieben.

A. Eiseler in Charkow (Russland). Dichtungsmittel aus Steinkohlentheer und Knochenkohle. (D. P. 59244 vom 15. Februar 1891, Kl. 22.) Das Dichtungsmittel besteht aus Steinkohlentheer und einem Zuschlage von Knochenkohle, welcher je nach dem gewünschten Grade der Formbarkeit mehr oder minder gross gewählt und unter Druck und eventueller Beigabe von Gespinnstfasern mit dem Theer vermengt wird. Durch die Anwendung von Knochenkohle als Zuschlag zu dem Theer an Stelle der bisher dazu gebrauchten Stoffe, wie Thon oder Sand u. dergl. wird nach den Angaben des Erfinders die Consistenz und Bindekraft eines derartigen Dichtungsmittels wesentlich erhöht, insofern als die Knochenkohle wegen ihrer bekannten Absorptionsfähigkeit gegenüber Verunreinigungen, namentlich organischer Natur beim Vermischen mit Theer unter Druck den letzteren vollkommen in sich aufnimmt und sich mit demselben verbindet.

F. Lehner in Augsburg. Verfahren und Apparat zur Herstellung künstlicher Fäden. (D. P. 55949 vom 9. November 1889, Kl. 29.) Die künstlichen Fäden werden aus einem Gemisch von Lösungen hergestellt, welche Copal oder Sandarach, Leinöl, Nitrocellulose und die Verbrennung hindernde anorganischen Salze enthalten. Co-

pal und Sandarach werden in Aether gelöst, wozu das Leinöl hinzugesetzt wird. Die Cellulose wird behufs leichterer Nitrirung in Kupferoxydammoniakquellen gelassen, dann nitrirt und in Holzgeist gelöst; Natriumacetat oder Ammoniaksalze werden in wässerigen Alkohol gelöst. Die drei Lösungen werden in dem Verhältniss gemischt, dass auf 1 kg Nitrocellulose 200 g Leinöl und 100 bis 200 g Natriumacetat entfallen. Aus dem Gemisch der Lösungen stellt man dadurch Fäden her, dass man es aus einer engen Oeffnung auf einen schnell rotirenden Cylinder austreten lässt, welcher oberhalb von einem Ringmantel und unterhalb von einem Kühlgefäss umgeben ist. Durch die Wärme des Dampfmantels werden die Lösungsmittel aus dem soeben ausgezogenen Faden rasch verdampft, so dass er fest wird und die Dämpfe der Lösungsmittel werden infolge der Drehung des Cylindermantels in den Kühlraum getrieben und hier wieder verdichtet. Man kann auch einen schon fertigen Faden aus Baumwolle oder Wolle mit in den Apparat einlaufen lassen.

H. Kirschbaum u. A. Schnitzer in Stendal. Herstellung einer Ersatzmasse für Lagermetall. (D. P. 55962 vom 20. Juli 1890, Kl. 39.) Zur Herstellung dieser kittartigen Masse, welche in Formen gepresst wird, werden Sägespäne, pulverisirtes Eisen, Graphit und Porzellanerde mit Firniss und Vaselinöl sowie einer geringen Menge schwarzer Seife vermischt. Die aus solcher Masse gepressten Lager für Eisenbahnwagen sollen mit Seifenwasser statt Oel geschmiert werden.

Desinfection. O. Radmann in Bockenheim bei Frankfurt a./M. Verfahren zur Darstellung von Pastillen aus Carbolsäure und Borsäure. (D. P. 55624 vom 16. Juli 1890, Kl. 30.) Um Carbolsäure bequem in fester Form dosiren zu können, vermischt Rademann (D. P. 44525) die in feine Krystalle verwandelte Carbolsäure mit ungefähr einem Zehntel ihres Gewichtes reiner Borsäure. Hierdurch wird ein lockeres schneeartiges Pulver erhalten, welches sich leicht in Pastillenform bringen lässt. Diese haben nun höheren Schmelzpunkt und lösen sich leichter in kaltem Wasser auf als die reine krystallisirte Carbolsäure, in Folge dessen es beispielsweise gelingt, schnell eine dauerhafte 5 procentige wässerige Carbollösung herzustellen. Nach diesem Patent 55624 wird das zur Dosirung der Carbolsäure in fester Form besonders geeignete Gemisch von Carbolsäure und Borsäure wie folgt erhalten: Die durch Erhitzen reiner Carbolsäure erzeugten Dämpfe werden über gleichfalls erhitzte Borsäure geleitet; das so erzeugte Dampfgemenge wird in einer gut gekühlten Vorlage aufgefangen, in welcher sich das Destillat in Form einer lockeren, schneeförmigen Masse ansammelt. Aus derselben werden sodann Pastillen geformt.

Conservirung. J. Sauer in Elberfeld. Verfahren, frischen Pflanzentheilen deren ursprüngliche Geschmeidigkeit und Form dauernd zu erhalten. (D. P. 56784 vom 17. April 1890, Kl. 12.) Die gereinigten Pflanzentheile werden zwei bis drei Tage in eine lauwarme Sodalösung, die unter Umständen einen Zusatz von kaustischer Soda erhält, gelegt, sodann möglichst unter Luftabschluss getrocknet und mit Schweineschmalz oder Olivenöl eingefettet. Um so behandelte Pflanzentheile zum Färben oder Bronziren geeignet zu machen, werden dieselben noch mit einer Dextrin- und Aloëlösung bestrichen.

Dünger. J. W. Lodge in Yorkshire (England). Apparat zum Zerkleinern, Mahlen und Mischen von städtischem Abgängen behufs Verarbeitung derselben auf Dünger. (D. P. 56659 vom 25. Mai 1890, Kl. 16.) Der Apparat besteht aus einer Anzahl über einander angeordneter Sichte- und Zerkleinerungsvorrichtungen nebst einer Mischvorrichtung für die festen und flüssigen Abgänge.

Papierfabrikation. A. F. Tölle in Vienenburg. Verfahren zur Herstellung lang- und zähfasrigen Holzschliffs. (D. P. 56107 vom 31. Januar 1890, Kl. 55.) Das geschälte und zerkleinerte Holz wird mit einer kalten Lauge, die aus Portlandcement, Holzasche und Chlornatrium herstellt ist, etwa 10 Stunden unter einem Druck von 5 Atmosphären getränkt. Das so behandelte Holz wird dann auf einem Schleifstein zerkleinert und einer Reinigung unterworfen, um danach behufs Verarbeitung zu Papier oder Pappe auf Filzwalzen abgelassen zu werden.

Berlin, den 15. November 1890.

Gespinnstfasern. Br. Beyer in Grossenhain. Verfahren der Behandlung von Rohseideabfällen zur Herstellung von Unterzeug. (D. P. 57059 vom 14. Juni 1890. Kl. 8.) Die aus Rohseideabfällen oder Bouretteseide hergestellten Garne oder Gewebe, aus denen Gesundheitsunterkleider hergestellt werden sollen, werden zur Entfernung des unangenehmen Seidenbastgeruches etwa 20 Tage lang abwechselnd in Seifenbädern gekocht, nach Bestreuen mit dünnen Schichten Kochsalz (Chlornatrium) gedämpft und der Rasenbleiche ausgesetzt. Das Kochsalz löst sich beim Dämpfen und durchdringt die Seide vollständig; seine Wirkungsweise ist nicht näher aufgeklärt.

Brenn- und Leuchtstoffe. C. Lührig in Dresden, J. A. Yeadon und W. Adgie in Leeds (England). Rotirende Retorte. (D. P. 56399 vom 24. Mai 1890. Kl. 26.) Die rotirende Retorte hat eine

conische Gestalt und in ihrem Innern Rippen, die nach dem weiteren Ende der Retorte, dem Entleerungsende, allmählich auslaufen. Diese Construction bietet folgende Vortheile: Bei der Rotation der Retorte halten die Rippen die zu destillirende Kohle zwischen sich und heben dieselbe beständig mit aufwärts, worauf die Kohle niederfällt, wodurch sie locker und aufgebrochen und das Entweichen der Gase bedeutend beschleunigt wird. Gleichzeitig schieben die Rippen bei der conischen Gestalt der Retorte die Kohle allmählich in der Längsrichtung der Retorte zu ihrem Austrittsrohr, wobei die Destillation alsdann vor sich geht. — Die gasdichte Verbindung wird bei dieser Retorte in folgender eigenthümlicher Weise hergestellt:

Das Ende der Retortenhülse ist abgedreht und so beschaffen, dass dasselbe in einer ringförmigen Nuth einer Verschlussplatte rotirt. In dieser Nuth ist ein Liderungring aus Asbest angebracht. Zwischen dem Boden der Nuth und dem Ring ist eine Dampfkammer vorgesehen, in welche Dampf unter Druck eingeführt wird. Der Dampfdruck presst die Liderung gegen die Verschlussplatte, gestattet jedoch eine Ausdehnung und Zusammenziehung der Liderung und bewirkt so eine gasdichte Verbindung.

Er. J. Jerzmanowski in New-York (V. St. A.). Apparat zur Erzeugung von Leuchtgas. (D. P. 56400 vom 3. Juni 1890. Kl. 26.) Der Apparat, in welchem durch Einwirkung von Kalk auf Wasserdampf und Kohlenwasserstoffe Leuchtgas erzeugt werden soll, besteht aus einer in einem Ofen gelagerten, zusammengesetzten Retorte, einer wagerechten Retorte und senkrecht in dieselbe eingesetzten Retorten. — Die gesammten Retorten werden mit Kalkstein beschickt und erhitzt. Sobald der Kalkstein in gebrannten Kalk umgewandelt ist, wird ein Gemenge von Wasserdampf und Oel in die wagerechte Retorte durch ein durchlöchertes Rohr eingespritzt. Die hierbei gebildeten Dämpfe und Gase durchstreichen dann die dritten Retorten, um hier in permanentes Gas umgewandelt zu werden. — Die eigentliche Gaserzeugung erfolgt also in der wagerechten Retorte, und die senkrechten Retorten dienen dazu, um das Gas permanent zu machen. Das Oel kann bei diesem Process noch, bevor es in die Kalkretorten eintritt, überhitzt werden.

A. Coze in Reims (Frankreich). Beschickungsvorrichtung für geneigt liegende Retorten. (D.P. 56482 vom 16. October 1890. Zusatz zum Patente 33959 vom 28. März 1885. Kl. 26.) An Stelle der in dem Hauptpatent zur Beschickung verwendeten einzelnen an die oberen Retortenenden fest angeschlossenen Fülltrichter kommt jetzt ein einziges Füllrohr in Anwendung, das senkrecht beweglich an einem Wagen so aufgehängt ist, dass sein gekrümmtes Mundstück nach

und nach vor die oberen Oeffnungen sämmtlicher zu beschickender Retorten angeschlossen werden kann. Dies Füllrohr ist auf der den Retortenmündungen zugekehrten Seite mit sich selbst schliessenden Klappen versehen, von denen bei Beschickung irgend einer Retorte immer eine vor einen Zuführungstrichter kommt, in welchem das Beschickungsmaterial für die betreffende Retorte entleert wird. Das durch den Trichter in das Füllrohr einfallende Material öffnet die vor ersterem befindliche Klappe des letzteren vermöge seines Gewichtes.

Gebr. Burgdorf in Altona. Continuirlich arbeitender Ofen zur Trocknung und Verkokung von Braunkohlen, Lignniten, moorartigen Kohlen und Torf. (D. P. 56492 vom 12. September 1890. Kl. 10.) Die Verbrennung der im Ofen sich bildenden Schwelgase erfolgt in mehreren übereinander in den Ofen eingebauten Gasverbrennungskammern, aus denen dann die verbrannten heissen Gase direct in die anliegenden Kohlenschichten austreten, dieselben durchstreichen und ihre Wärme in directer Berührung mit den Kohlen an diese abgeben, um schliesslich aus der obersten Zone des Ofens, mit Wasserdämpfen beladen, zu entweichen.

O. Eckhardt in Berlin. Verfahren zur Herstellung von Steinkohlenbriquets auf kaltem Wege. (D. P. 56793 vom 7. Juni 1890. Kl. 10.) Das zu briquetirende Kohlenklein wird mit einer aus Holzkohlenpulver, Wasserglas und Zinkoxyd bestehenden Masse versetzt und dann unter hohem Druck in kaltem Zustande in Formen gepresst.

Bleichen, Färben. K. E. Klimosch und Fr. C. Weiss in Wien. Verfahren zum Färben mit Anacardiumextract. (D. P. 55247 vom 12. December 1889. Kl. 8.) Das Verfahren dient besonders zur Herstellung von Untergrundausfärbungen für die Indigofärberei, um an Indigo zu sparen. Man taucht die Gewebe eine halbe Minute in Anacardiumextract, presst sie recht kräftig aus, behandelt sie dann 2 — 5 Minuten in einem heissen Bade von Caliumbichromat oder Kupfer- bezw. Eisenvitriol oder Soda und wäscht in kaltem Wasser aus. Die erhaltene säure-, licht-, luft- und waschechte Ausfärbung lässt sich wie Indigo durch Salpetersäure abziehen, wobei die Farbe in Gelb übergeht. Auch die später aufgesetzte Indigofärbung ist vollständig echt. Das Anacardiumextract wird aus den zerkleinerten Früchten der Bäume Anacardium orientale oder A. occidentale durch Ausziehen mittelst Alkohol gewonnen.

W. Elbers in Hagen i/W. Verfahren zum Aetzen von Azoroth auf Küpenblau. (D. P. 55779 vom 13. Mai 1990. Kl. 8.) Das in der Indigoküpe blau grundirte Gewebe klotzt man nach dem

Waschen und Trocknen mit einer alkalischen Lösung von β-Naphtol unter Zusatz von Türkischrothöl und bedruckt es am folgenden Tage mit einer Aetzpaste, welche als Aetzmittel Kaliumchromat in Form von sogenannter Chromverdickung und als Chromogen diazotirtes Amidonzobenzol, sowie geringe Mengen Natronsalpeter, essigsauren Kalk, essigsaure Thonerde und Zinnsalz enthält. Die Chromverdickung wird aus Kaliumbichromat, Soda, Traganthschleim und Ammoniak bereitet. Nach dem Drucken wird das Gewebe kurze Zeit mit lauwarmer verdünnter Schwefelsäure oder Oxalsäure behandelt. Der sofort nach dem Drucken direct auf der Faser erzeugte Azofarbstoff erscheint wegen des blauen Untergrundes zunächst in brauner Farbe und tritt erst bei der Entwicklung mit Säure, bei welcher in bekannter Weise durch die in Freiheit gesetzte Chromsäure der Indigo an den bedruckten Stellen fortgeätzt wird, klar in rother Farbe auf blauem Grunde hervor. Unter den vom Erfinder untersuchten Diazoverbindungen erwies sich nur das diazotirte Amidoazobenzol gegen Chromsäure so beständig, dass es in dieser Weise auf Indigoblau geätzt werden kann.

Kalle & Co. in Biebrich a. Rh. Verfahren zum Färben von Leder und anderen gerbstoffhaltigen Stoffen mit Hülfe von Diazo- bezw. Tetrazoverbindungen aromatischer Amine. (D. P. 55837 vom 21. Februar 1890. Kl. 8.) Werden gerbstoffhaltige Stoffe wie Leder, Jute, Cocosnussfaser, Holz oder mit Tannin, Sumach, oder Catechu präparirte Baumwolle oder Seide mit wässerigen Lösungen von Diazo- bezw. Tetrazoverbindungen aromatischer Amine getränkt, so erzeugen dieselben mit dem Gerbstoff auf der Faser Azofarbstoffe von gelber oder brauner Farbe. Als solche Amine finden Verwendung: Anilin, *o*- und *p*-Toluidin, käufliches Xylidin, *m*- und *p*-Nitroanilin, Nitro-*o*- und *p*-toluidin, Nitro-*m*- und *p*-xylidin, Dinitroanilin, α- und β-Naphtylamin, *p*-Phenylendiamin, Amidoazobenzol und -toluol, Benzidin, Tolidin, Sulfanilsäure und Toluidinsulfosäure. Um z. B. lohgares Leder gelb zu färben, versetzt man 9.3 kg Anilin mit 24 kg Salzsäure und 100 bis 1000 Liter Wasser und weiter unter Umrühren und Abkühlen mit der Lösung von 7 kg Natriumnitrit in der dreifachen Menge Wasser und bestreicht mit der erhaltenen Lösung das Leder, welches vorher mit einer 1 bis 10procentigen Lösung von Natriumacetat getränkt wurde.

P. Jaeger in Esslingen. Verfahren zur Herstellung von imitirtem Nussbaumholz. (D. P. 55939 vom 31. August 1890. Kl. 38.) Das zu färbende Holz wird in geschnittenem Zustand in einem luftdicht zu verschliessenden Raume unter lagenweiser Zwischenschichtung von frischer Nussbaumrinde aufgeschichtet und 10 bis 14

Tagen der Einwirkung von Wasserdampf ausgesetzt. Derselbe löst hierbei die dunklen Farbstoffe der Nussbaumrinde auf und führt sie den Brettern zu, welche dieselben aufsaugen. Um auch die dunklen Schattirungen und Masern des Nussbaumholzes nachzuahmen, legt man auf die betreffenden Stellen der Bretter schmale Streifen aus Nussbaumrinde, welche mit einem Gemenge von Ebenholzbeize und Eisenfeilspänen bestrichen sind.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. Neuerung im Verfahren zur Herstellung licht- und seifenächter Färbungen mittelst der den Diamidodiphenoläthern entstammenden Farbstoffe. (D. P. 52873 vom 24. August 1889. II. Zusatz zum Patent 50463 [1]) vom 17. Februar 1889, Kl. 8). Die Nachbehandlung der Ausfärbungen mit Kupfer-, Nickel- und Zinksalzen zu dem Zwecke, die Widerstandsfähigkeit gegen Licht und Waschmittel zu erhöhen, wird jetzt auch auf diejenigen Farbstoffe ausgedehnt, welche durch Einwirkung von Tetrazodiphenoläther auf diejenigen Dioxynaphtalinmonosulfosäuren erhalten werden, welche durch Verschmelzen der α-Naphtoldisulfosäure S des Patentes 40571 [2]) und der β-Naphtoldisulfosäure F des Patentes 44079 [3]) entstehen. Die betreffenden Ausfärbungen mit Kupfersalzen sind grünblau und mattblau.

F. Mommer & Cie. in Barmen-Rittershausen. Verfahren zum Färben vom Anilinschwarz. (D. P. 56090 vom 21. November 1889, Kl. 8). Beim Färben von Anilinschwarz nach bekannten Verfahren mit Hülfe von Anilinsalzen und Oxydationsmitteln, speciell Chromaten, sollen nach diesem Patent solche Körper zugegeben werden, welche von den Oxydationsmitteln sofort gefällt werden und infolgedessen die Anilinsalze mitreissen und auf der Faser festhalten z. B. Albumin, Caseïn oder Leim. Beispielsweise setzt man zu einer 10procentigen Leimlösung 20 pCt. salzsaures Anilin, tränkt mit dem Gemisch, welches auch in der Kälte ganz dünnflüssig bleibt, die schwarz zu färbenden Gewebestoffe, presst und schleudert die überschüssige Lösung ab und taucht die Gewebe dann in eine Lösung von Chromsäure oder deren Salzen und Kupfer- und Eisenoxydsalzen bezw. Chloraten oder Manganaten.

H. Thies in Laaken bei Rittershausen, Rheinland und E. Herzig in Reutlingen, Württemberg. Neuerung im Bleichprocess. (D. P. 56705 vom 18. Juli 1890, Kl. 8). Die Faserstoffe

---

[1]) Diese Berichte XXIII, 3, 183 und 673.
[2]) Diese Berichte XX, 3, 667.
[3]) Diese Berichte XXI, 3, 767.

werden vor dem Bäuchprocess durch einen Zusatz von Flusssäure gesäuert und darauf gedämpft, zu dem Zwecke, die Kieselsäure und die Beimischungen der die Baumwollfaser bildenden Cellulose, z. B. das Protein des Zelleninhalts, verholzte Membrane, Egrenirschaalen, Bast- und Korkbestandtheile für die Lösung vorzubereiten und die Wirkung der Salzsäure oder Schwefelsäure, welche man beim Bäuchen anwendet, zu verstärken.

Org. Verbindungen, verschiedene. Firma Dr. F. v. Heiden Nachfolger in Radebeul bei Dresden. Verfahren zur Darstellung von Phenoldicarbonsäureestern und der entsprechenden Säuren. (D. P. 56621 vom 13. August 1891, Kl. 12). In den Alkylestern der drei Oxybenzoësäuren kann der Wasserstoff des Hydroxyls durch Alkalimetalle ersetzt werden; diese salzartigen Verbindungen lassen sich trocken darstellen, ohne dass eine Verseifung der Ester eintritt. Behandelt man die ganz trocknen Verbindungen in einem Autoclaven unter Druck bei 140° bis 180° C. mehrere Stunden mit Kohlensäure, so entstehen in der gleichen Weise wie die Salicylsäure aus den Alkaliphenolaten durch Einwirkung der Kohlensäure, die Alkalisalze der sauren Ester der Phenoldicarbonsäuren. Der Inhalt des Autoclaven nach der Operation löst sich in Wasser, und aus der filtrirten Lösung fällt ein Zusatz von Mineralsäuren die Oxyestersäuren aus. Durch Abspaltung des Alkyls vermittelst Salzsäure oder auf andere Art werden die freien Phenoldicarbonsäuren (Oxyphtalsäuren) aus diesen Oxyestersäuren gewonnen. Es entsteht:

1) aus dem sogen. gaultheriasauren Natrium die β-Oxyisophtalsäure;
2) aus dem natriummetaoxybenzoësauren Aethylester die Oxyterephtalsäure;
3) aus dem natriumparaoxybenzoësauren Aethylester die α-Phenoldicarbonsäure.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von Isobutyl-Phenol- bezw. Kresoljodiden. (D. P. 56830 vom 2. November 1890. IV. Zusatz zum Patente 49739 [1]) vom 9. März 1889, Kl. 12). Nach dem Verfahren des Hauptpatentes, Anspr. 1, werden dargestellt: *p*-Isobutylphenoljodid, *p*-Isobutyl-*m*-Kresoljodid und *p*-Isobutyl-*o*-Kresoljodid, indem an Stelle der dortgenannten Phenole hier *p*-Isobutylphenol, *p*-Isobutyl-*m*-Kresol- und *p*-Isobutyl-*o*-Kresol gesetzt wird.

Fette und Oele. R. Krause in Wittenberge. Verfahren zur Darstellung von Schmier- und Einfettungsölen aus dünnflüssigen Mineralölen. (D. P. 55950 vom 16. Januar 1890,

[1]) Diese Berichte XXIII, 3, 77 und XXIV, 3, 104 und 105.

Kl. 23.) Eine Lösung bezw. Emulsion von Wollfett in Kali- oder Natronlauge wird mit concentrirter Alaunlösung gefällt, wobei eine braune, weiche, schwammige, klebrige Masse erhalten wird, welche als »Aluminiumlanolat« bezeichnet wird. Diese Masse wird durch Abpressen und Waschen mit heissem Wasser von Salz und Seife befreit, getrocknet und dann in den Mineralölen, welche zu Schmierölen verdickt werden sollen, unter Erwärmen aufgelöst. 1 Theil Aluminiumlanolat liefert noch mit 14 Theilen dünnflüssigen schottischen Mineralöls vom specifischen Gewicht 0.855 bis 0.860 ein Schmier- oder Einfettungsöl von der Zähflüssigkeit des Baumöls.

A. Seibels in Berlin. Verfahren zur Herstellung von braunem Schwefellanolin. (D. P. 56491 vom 1. August 1890, Kl. 23.) Man erhitzt das Lanolin mit etwa 20 pCt. Schwefelblumen auf 120°, wobei sich der Schwefel grösstentheils auflöst, giesst von dem Rest geschmolzenen Schwefels ab und erhitzt weiter auf etwa 230°, wobei unter Bräunung und Entwickelung von Schwefelwasserstoff das Schwefellanolin entsteht, welches sich, wie das Wollfett, mit einer grofsen Menge Wassers zu einem haltbaren Gemisch verreiben lässt. Das Schwefellanolin soll als Zusatz zu Seifen und als Raupenleim verwendet werden.

B. Herrnhut in Turin. Mit Dampfstrahlvorrichtungen versehener Apparat zur Zersetzung von Fetten in Fettsäuren und Glycerin. (D. P. 56574 vom 24. Juni 1890, Kl. 23.) Um bei der Zersetzung der Fette durch heisses Wasser oder Dampf die Reaction zu beschleunigen, wird in diesem Apparate eine ununterbrochene Circulation und Zerstäubung der Fettmasse hervorgerufen. Durch einen der mit Hochdruckdampf gespeisten Dampfstrahl-Injectoren wird die Masse aus dem unteren Theil eines verticalen Cylinders angesaugt und zerstäubt in den Apparat geschleudert; ein zweiter Injector saugt die Fettmasse ununterbrochen aus dem Apparate ab und drückt sie in eine Kühlschlange, und ein dritter Injector mischt die aus dem Kühler kommende Fettmasse mit Dampf und bläst sie zerstäubt wieder in den Cylinder ein. Durch die Kühlschlange soll die Dampfspannung der Masse vermindert werden; als Kühlmittel wird Glycerinwasser verwandt, welches beim Kühlen gleichzeitig concentrirt wird. Zur Zersetzung einer einmaligen Beschickung des Apparates sind angeblich nur $1^1/_2$—2 Stunden erforderlich, während man bisher 6—7 Stunden rechnete.

A. Seiffert in Frankenstein. Talg- und Wabenschmelzapparat. (D. P. 56585 vom 11. October 1890, Kl. 23.) Dieser Schmelzapparat besteht aus drei in einander gesteckten Kesseln, von welchen der äussere ein Wasserbad bildet und der innere, gelochte

die auszuschmelzende Masse enthält. Dieselbe wird von dem durch die oben gelochte Wandung des zweiten Kessels aus dem Wasserbade eintretenden Dampf erhitzt, so dass das Fett oder Wachs geschmolzen in den zweiten Kessel fliesst, von wo es durch einen Hahn in einen Sammelbehälter abgelassen wird. Das in den Rückständen noch vorhandene Fett oder Wachs wird mittelst einer Kolbenscheibe mit Handspindel ausgepresst.

Société des parfums naturels de Cannes in Paris. Verfahren, die durch Extraction mittelst flüchtiger Lösemittel gewonnenen Fette oder Oele durch Behandlung mit Luftleere und Wasserdampf vom Lösungsmittel zu befreien. (D. P. 58988 vom 18. März 1891, Kl. 23). Man dampft die Lösung der Fette oder Oele zunächst im Vacuum-Verdampfapparat soweit ein, bis in demselben eine Steigerung der Luftverdünnung und der Temperatur eintritt und lässt darauf trockenen Wasserdampf auf die Lösung wirken, wobei man sie auf einer Temperatur hält, welche die Verdichtung desselben ausschliesst. Auf diese Weise verhütet man die sonst leicht eintretende Bildung von Emulsionen von Fetten oder Oelen und Wasser, welche Lösungsmittel zurückhalten und den Oelen ein trübes Aussehen ertheilen.

H. Nördlinger in Frankfurt a/M. Verfahren zur Reinigung von Pflanzenölen. (D. P. 58959 vom 9. November 1891, Kl. 23). Zur Reinigung der frischen Pflanzenöle von schleimigen Bestandtheilen werden zunächst besondere Reinigungsöle hergestellt, indem man die Zink-, Cadmium-, Eisen-, Mangan-, Blei- oder Kupfer, Salze von höheren Fettsäuren oder von Harzsäuren: Abietinsäure-Sylvinsäure, Pimarsäure oder von Benzoësäure oder ihrem Homologen in 10—20 Theilen Oel unter Erwärmen bis etwa 150° C. löst, die Lösung abkühlen lässt und die klare Flüssigkeit von den ungelösten Verunreinigungen abzieht. Die zu reinigenden Pflanzenöle vermischt man mit ungefähr 5—10 pCt. von einem dieser Reinigungsöle, wobei sich nach einiger Zeit aus den schleimigen Bestandteilen der Oele und der Metallsalze der Reinigungsöle Niederschläge bilden, von welchen man die gereinigten klaren Oele abzieht.

Holz. P. Heidemann in Berlin. Verfahren zur Herstellung von Relief-Intarsien und geprägter Lederimitation. (D. P. 56884 vom 11. Juli 1890, Kl. 38). Das Holzfournier, aus welchem die Nachbildung hergestellt werden soll, brennt man zuerst in einem Theil seiner Fläche nach einem Muster und prägt darauf einen Theil der Platte: den gebrannten oder den nicht gebrannten Theil, zwischen entsprechenden Metallplatten, welche ein Eingravirung und Reliefausbildung in der Umwandung der Pressform besitzen. Oder es

erhält auch der zweite Theil der gebrannten Fournierplatte eine von der Reliefauspressung verschiedene Ausprägung durch kleine narbenartige Vertiefungen und Erhöhungen der Pressplatte, um das Aussehen von geprägtem doppelfarbigen Leder hervorzurufen.

Farben. J. Curtius in Duisburg. Verfahren und Einrichtung zur Herstellung von Ultramarin. (D. P. 58779 vom 5. November 1890, Kl. 22). Das innige Gemenge der zerkleinerten Rohmaterialien wird in einem metallenen Behälter erhitzt. Dieser ist auf der Innenseite mit einer undurchlässigen Fütterung von feuerfestem Cement oder Thonerdesilicaten, Koks, Graphit unter Anwendung eines verkohlbaren organischen Bindemittels, wie Dextrin, Syrup überzogen, um dadurch eine Vermischung der aus den metallenen Behältern entweichenden gasförmigen, flüchtigen und flüssigen Producte mit den Heizgasen zu verhindern, eine Wiedergewinnung der ersteren zu ermöglichen und durch die gute Wärmeleitungsfähigkeit der Gefässwandungen eine gleichmässige Erhitzung der Beschickung und ein gleichmässiges Product bei geringem Brennmaterialverbrauch zu erzielen. Der zur Ausführung des Verfahrens dienende Retortenofen besteht aus einer Anzahl von metallenen Retorten, welche sämmtlich innen mit einem dichten feuerbeständigen und chemisch widerstandsfähigen Ueberzug überkleidet, an einen Kühl- und Oxydationsraum sowie an Absorptionsgefässe oder an eine Bleikammer angeschlossen und event. mit einem verschliessbaren Luftzuführungsrohr versehen sind, um die Oxydation des Ultramarins je nach Bedürfniss in dem Retorten- bezw. Kühlraum vornehmen, die entweichenden, mit den Heizgasen sich sonst vermischenden Gase und flüssigen Producte auffangen und auf diese Weise den Schürprocess ohne Unterbrechung fortführen zu können.

Nahrungs- und Genussmittel. Ch. L. Jeunet Aîné in Paris. Verfaren zur Gewinnung von Lab. (D. P. 56460 vom 5. März 1890, Kl. 53.) Kälbermagen werden 24 Stunden mit Wasser behandelt und darauf bei einer Temperatur, welche 60—66° C. nicht überschreiten darf, der Destillation unterworfen. Das Labferment soll hierbei in das Destillat übergehen.

Ed. Schramm in Charlottenburg und A. Chechong in Berlin. Verfahren zur Herstellung von Dauerbrod. (D. P. 56215 vom 7. October 1890, Kl. 2.) Die warmen Brode werden unter Ausschluss der äussern Luft in dicht zu verschliessende Kisten gepackt, wobei vor, während und nach der Verpackung die heisse sterilisirte Backofenluft durch die Kiste gesaugt wird.

E. Suchsland in Halle a. S. Verfahren zur Herbeiführung einer sicheren Gährung. (Fermentation) in Tabaken jeder Sorte. (D. P. 56539 vom 8. Juli 1890, Kl. 79.)

Durch Uebertragung von gezüchteten Gährungserregern, die von fermentirtem Tabak gewonnen sind, wird in Tabaken jeder Sorte die Gährung sicher hervorgerufen oder schon bei vorhandener Gährung beliebig verstärkt.

J. F. H. Gronwald und E. H. C. Oehlmann in Berlin. Sterilisirungsapparat für Milch und dergl. (D. P. 56508 vom 16. April 1890, Kl. 53.) Die Erfindung bezieht sich auf eine Ausführungsform des durch Patent 53778[1]) geschützten Sterilisirapparates.

Paul und Ingwersen in Husum. Conservebüchse. (D. P. 56561 vom 31. August 1890, Kl. 53.) Die Conservebüchse besteht aus einer Aussenbüchse und einer Innenbüchse. Letztere ist ringsherum, sowie im Deckel und Boden durchlocht. Der Abstand zwischen Aussen- und Innenbüchse ist in geeigneter Weise gesichert. Die mit einem lose eingelegten Deckel verschliessbare Innenbüchse wird mit der betreffenden Conserve gefüllt, welche beständig von Flüssigkeit umgeben bleibt.

C. Weigelt in Berlin. Verfahren zur Bereitung von Kraftfutter. (D. P. 56982 vom 10. Januar 1890, Kl. 53.) Rübenschnitzel, Pülpe, Biertreber und ähnliche Abfallstoffe sollen durch Mischen mit Fischfleisch oder Fischabfällen an Protëin bezw. Fett angereichert werden. Die Mischung wird getrocknet und um den hierbei auftretenden Thrangeruch zu beseitigen, wird dem zerkleinerten Fischmaterial vor dem Trocknen $^1/_4$ bis 1 pCt. Aetzkalk oder Aetznatron zugesetzt.

G. Calov in Koschentin. Metallisches, zerstäubungsfähiges Insecten-Vertilgungsmittel. (D. P. 55321 vom 20. Juli 1890, Kl. 45.) Das Mittel besteht aus einer Mischung von ungefähr 85 pCt. Zinkstaub mit 15 pCt. Magnesiumcarbonat.

P. Leonardi, P. Zen fu Guiseppe und G. Sardi in Venedig. Mittel zur Vertilgung von Insecten. (D. P. 57108 vom 26. October 1890, Kl. 45.) Das Mittel besteht aus einem Extracte von Chrysantemumpulver, wobei Wachs, Fette und feste Kohlenwasserstoffe, mit dem Extracte gemischt, in die Form von Räucherkerzen gebracht werden, während die Flüssigkeiten oder aus dem Extracte gewonnene Krystalle zerstäubt oder verbrannt werden.

Gährungsgewerbe. W. Genge in Gr. Schmückwalde, (Ostpreussen). Hefen- und Gährbottichkühler. (D. P. 55575 vom 3. Juni 1890, Kl. 6.) Dieser Kühler ist nach Art der durch das Kühlwasser bethätigten Rühr- und Kühlapparate eingerichtet.

---

[1]) Diese Berichte XXIV, 3, 228.

H. Pfeil in Cronberg b. Frankfurt a./M. Apparat zum Ausbreiten eines Klärmittels über Flüssigkeiten. (D. P. 55992 vom 7. Juni 1890, Kl. 6.) Der Apparat besteht aus einem Trichter, dessen seitlich gebogener Fuss am Ende geschlossen und seitlich gelocht ist und in das Fassinnere gesteckt wird. Durch diese Oeffnungen strömt das Klärmittel aus. Durch regelmässiges Drehen wird ein gleichmässiger Schleier des Klärmittels über die Flüssigkeit ausgebreitet.

J. A. H. Hasbrouck in Plainfield (V. St. A.). Verfahren und Apparat zum Altmachen alkoholhaltiger Flüssigkeiten. (D. P. 56305 vom 11. Januar 1890, Kl. 6.) Die erwärmten alkoholhaltigen Flüssigkeiten werden mit Sauerstoffgas in einem luftdichtschliessenden, mit verkohlten Wänden versehenem Holzgefässe behandelt. In letzterem sind im rechten Winkel Arme angeordnet, welche bei der Drehung des Gefässes die zu behandelnde Flüssigkeit heben und in feiner Vertheilung durch das im Behälter befindliche Sauerstoffgas zurückfallen lassen.

Fr. König in Turin (Italien). Verfahren und Apparat zur Herstellung von Schaumwein. (D. P. 56999 vom 10. August 1890, Kl. 6.) Das Verfahren besteht darin, dass man den Wein während der letzten Gährung durch Filtrirmaterial, welches innerhalb des Gährgefässes selbst oder in einem damit verbundenen Behälter angeordnet ist, in den unteren Theil eines Abfüllgefässes strömen lässt, dessen oberer Theil zur Druckausgleichung mit dem oberen Theil des Gährgefässes verbunden ist.

J. Richter in Bützow. Pasteurisirungsapparat. (D. P. 57001 vom 15. August 1890, Kl. 6.) Der Apparat besteht aus einer Batterie von vier Kästen, von welchen zwei zum Erhitzen und zwei zum Kühlen des Bieres dienen. Die Einrichtung ist ohne Zeichnung schwer zu beschreiben.

Zucker. H. Koch in Halle a. S. Verfahren zur Behandlung von Kokspulver zur Erhöhung seiner Entfärbungskraft. (D. P. 55922 vom 13. März 1890, Kl. 89.) In 3 Theilen geschmolzenen Aetzalkalis oder Alkalicarbonats werden 2 Theile gemahlenen Koks, z. B. Braunkohlenkoks eingerührt, worauf das Gemisch unter gutem Rühren etwa 20 Minuten lang auf Rothgluth erhalten wird. Die erkaltete und zerkleinerte Schmelze wird mit heissem Wasser ausgewaschen, mit Salzsäure schwach angesäuert, wieder ausgewaschen und getrocknet. Durch ein solches Präparat sollen Abwässer aus Theerschwelereien, Kloakenwässer sowie geschmolzenes Paraffin kräftig entfärbt werden. Durch das Schmelzen mit Alkalien werden vermuthlich Silicate, welche die Kohle im Koks umhüllen und in Folge dessen ihre Wirkung beeinträchtigen, beseitigt.

A. H. J. Bergé in Brüssel. Verfahren zur Umwandlung stärkehaltiger Substanzen in Stärkegummi oder Dextrin. (D. P. 55868 vom 27. April 1890, Kl. 89). Die stärkehaltigen Substanzen werden vollständig trocken in einer Atmosphäre von Schwefligsäure-Anhydrid unter Druck auf 120—190° C. erhitzt, je nachdem das Stärkegummi nur in heissem oder schon in kaltem Wasser löslich sein soll. Die Höhe des Drucks kann durch Einpumpen von schwefliger Säure oder einem andern Gas gesteigert werden.

H. Brackebusch in Berlin. Verfahren zur Herstellung heller Kartoffel-Trockenpülpe. (D. P. 56558 vom 13. December 1889, Kl. 89.) Der Pülpe wird vor dem Trocknen Essigsäure zugesetzt; dieselbe verhindert, wie die Mineralsäuren, dass die Pülpe schwarz wird, ohne jedoch, wie jene, die Stärke und das Zellengewebe erheblich chemisch zu verändern, und verflüchtigt sich beim Trocknen fast vollständig wieder.

E. Pechnik in Gross-Peterwitz bei Ratibor, C. Bögel in Brieg und S. Stein in Gross-Peterwitz. Verfahren zur Reinigung von Zuckerlösungen mittelst Wasserstoffsuperoxyds. (D. P. 56466 vom 22. April 1890, Kl. 89.) Die kalkhaltigen Syrupe und Melassen werden mit $^1/_{20}$ bis 5 pCt. Wasserstoffsuperoxyd-Lösung und darauf mit Phosphorsäure und Magnesia versetzt, worauf sie von dem gebildeten Niederschlage getrennt werden. Die auf die Weise gereinigten Zuckerlösungen werden zum Decken von Rohzucker und die hierbei ablaufenden Syrupe statt Wasserstoffsuperoxyd-Lösung zum Einbringen in andere zuckerhaltige Flüssigkeiten verwendet. Ferner versetzt man die Lösungen mit Salicylsäure, um Zuckerverluste in Folge von Zersetzungen bei diesem Verfahren zu vermeiden.

L. Wulff in Schwerin i/M. Neuerung beim Verkochen von Zuckersäften auf Korn. (D. P. 56867 vom 29. Juli 1890, Kl. 89). Der in den Centrifugen ohne Verdünnung abgeschleuderte Syrup sammt dem in ihm enthaltenen Krystallmehl von den vorhergehenden Suden desselben Productes wird, nachdem das Einziehen von Dicksaft in das Vacuum aufgehört hat, in dasselbe eingezogen, um die Füllungen zu verdünnen und das Krystallmehl wieder aufzulösen, und bei zu grosser Ansammlung von Verdünnungssyrup wird ein Theil von demselben, nachdem das Krystallmehl sich abgesetzt hat, aus dem continuirlichen Betriebe zur Verkochung auf Nachprodukt ausgeschaltet, während der Kochsatz ins Vacuum eingezogen wird.

Sprengstoffe. L. Ochse in Köln a. Rh. Verschlussvorrichtung für Sprengpatronen mit Knallgasfüllung. (D. P. 56202 vom 29. Juli 1890; Zusatz zum Patent 50861 [1]) vom 16. März 1889,

[1]) Diese Berichte XXIII, 3, 263.

Kl. 78.) Um Patronen für Knallgasfüllung mit dichtem Verschluss aus Glas herstellen zu können, wird die unter 50861 patentirte Verschlussvorrichtung in der Weise geändert, dass an der Stelle, wo das Ende der Patrone mit einem Innengewinde versehen ist, in welches der das Abschlussventil enhaltende Körper eingeschraubt ist, bei der neuen Vorrichtung die Glaspatrone unten in ein Aussengewinde endigt, in welches der glatte, nur oben mit Gewinde und als Spitze mit einem abgeschliffenen Glaskonus versehene Ventilkörper eingeschraubt wird.

P. Ward und E. M. Gregory in London. Verfahren zur Herstellung elektrischer Zünder. (D. P. 56408 vom 22. Mai 1890, Kl. 78.) In die verticalen Durchbohrungen einer Platte werden Metallstöpsel, welche an ihren haubenförmig gestalteten Köpfen mit kleinen Höhlungen für die Enden der Leitungsdrähte versehen sind, eingeschoben, so dass das haubenförmige Köpfchen nach oben gerichtet ist und über demselben in der verticalen Durchbohrung noch etwas Raum frei bleibt. Dieser letztere wird sodann mit einem nicht leitenden Material, z. B. einer Mischung aus Schlämmkreide und Leim oder Gummi, ausgegossen. Nachdem diese Masse erstarrt ist, werden die Stöpsel nach oben gestossen und die mit obiger Mischung versehenen Drähte herausgenommen. Sie tragen dann an dem nicht leitenden Theil eine runde Höhlung mit den beiden in dieselbe hineinragenden, von einander isolirten Drahtenden. Diese Höhlung wird dann mit Zündsatz ausgefüllt, worauf der Zünder noch eine schützende bezw. isolirende Umhüllung aus der oben genannten Mischung von Schlämmkreide und Leim etc. erhält. Vor dem Gebrauch muss die Drahtschlinge auseinander geschnitten werden.

H. de Chardonnet in Paris. Verfahren und Apparat zur Gewinnung einer stärkeren und einer schwächeren Salpetersäure aus dem von der Nitrirung der Cellulose herrührenden Säuregemisch. (D. P. 56655 vom 23. April 1890, Kl. 78.) Das Salpetersäure-Schwefelsäuregemisch wird durch einen Stutzen in eine erste Blase, welche constant auf ca. 130—170° erhitzt wird, eingeführt; aus derselben destillirt ziemlich reine Salpetersäure ab, während die gereinigte Schwefelsäure zu Boden sinkt und durch ein Rohr in eine zweite Blase überfliesst. Diese zweite Blase wird constant auf ca. 200—210° erhitzt; aus derselben destillirt eine schwache Salpetersäure ab, während die auf ca. 62° B. concentrirte Schwefelsäure zu Boden sinkt und dort abgezogen wird.

Dynamit-Actiengesellschaft vorm. A. Nobel & Co. in Hamburg. Verfahren zur Darstellung von zu Schiesspulver geeigneter Sprenggelatine. (D. P. 56785 vom 2. Mai 1890; Zusatz zum Patent 51471 [1]) vom 3. Juli 1889, Kl. 78.) Das Verfahren

[1]) Diese Berichte XXIII, 3, 528.

des Hauptpatentes wird jetzt dahin abgeändert, dass wasserdurchtränkte Nitrocellulose von vorn herein nur mit der erforderlichen Menge Nitroglycerin, welche in dem Endproduct enthalten sein soll, innig vermischt wird. Nach eingetretener Gleichförmigkeit in der Mischung lässt man nun in der erwähnten höheren Temperatur, wie dies im Hauptpatent beschrieben ist, das Gelatiniren vor sich gehen und bearbeitet die Masse, gleichfalls wie beschrieben, weiter. Beim Kneten und Walzen und Pressen in der höheren Temperatur wird das in der Masse enthaltene Wasser zum grössten Theil mechanisch entfernt, zum anderen Theil aber daraus verdampft.

H. Kolf in Bonn. Verfahren zur Herstellung eines gefahrlos zu handhabenden rauchlosen bezw. rauchschwachen Schiesspulvers. (D. P. 56786 vom 4. Mai 1890, Kl. 78.) Kohlenhydrate enthaltende Substanzen aller Art wie: Malzkörner, Malzschrot, Malzmehl und Abfälle aus der Maische, Waldmoos, Schilf, Flechtenarten, isländisches Moos, Rübenschnitzel, Johannisbrot, Altheawurzel, deren Strauchwerk und Blätter, Erdnuss-, Palmkern-, Baumwollensamen- und Cocosnussmehl, Poloieho, Farinha de Mandioka, Abfälle aller Art aus der Stärkefabrikation, Brauerei, Brennerei werden in bekannter Weise mit Salpetersäure und Schwefelsäure, zweckmässig bei einer Temperatur von 20 bis 30° C. in Kesseln oder Bottichen, gewünschtenfalls unter einem Druck von 2 bis 5 Atmosphären nitrirt, gewaschen, getrocknet und zerkleinert. Die nitrirten Stoffe werden sodann durch Behandeln mit Schwefelalkalien unter einem Druck von ca. 5 Atmosphären geschwefelt; nach beendeter Reaction werden die überschüssigen Schwefelalkalien durch Auswaschen entfernt. Hierauf werden die geschwefelten und nitrirten Substanzen noch mit Alkalinitrat beladen, indem dieselben nach einem bei 60 bis 80° C. erfolgten Trocknen in einer etwa 5 bis 20 procentigen Lösung von Kalium-, Natrium- oder Ammoniumnitrat bei gewöhnlicher Temperatur 12 Stunden lang einem zweckmässig durch Luft- oder Flüssigkeitspressung erzeugten Druck von etwa 4 bis 5 Atmosphären unterworfen werden. Um nun das so erzeugte Product in eine körnige oder prismatische, haltbare compacte Form zu bringen, wird dasselbe, nachdem es einmal flott ausgewaschen und getrocknet wurde, mit einer zweckmässig 20 procentigen, selbst noch stärkeren Lösung der Dinitroverbindung eines der angegebenen Kohlenhydratmaterialien oder von Cellulose behandelt bezw. getränkt oder durchfeuchtet, alsdann vermittelst Pressung zu Körnern, Platten, Prismen in gewünschter Weise geformt und getrocknet, wonach es zur Verpackung bezw. zum Gebrauch fertig ist.

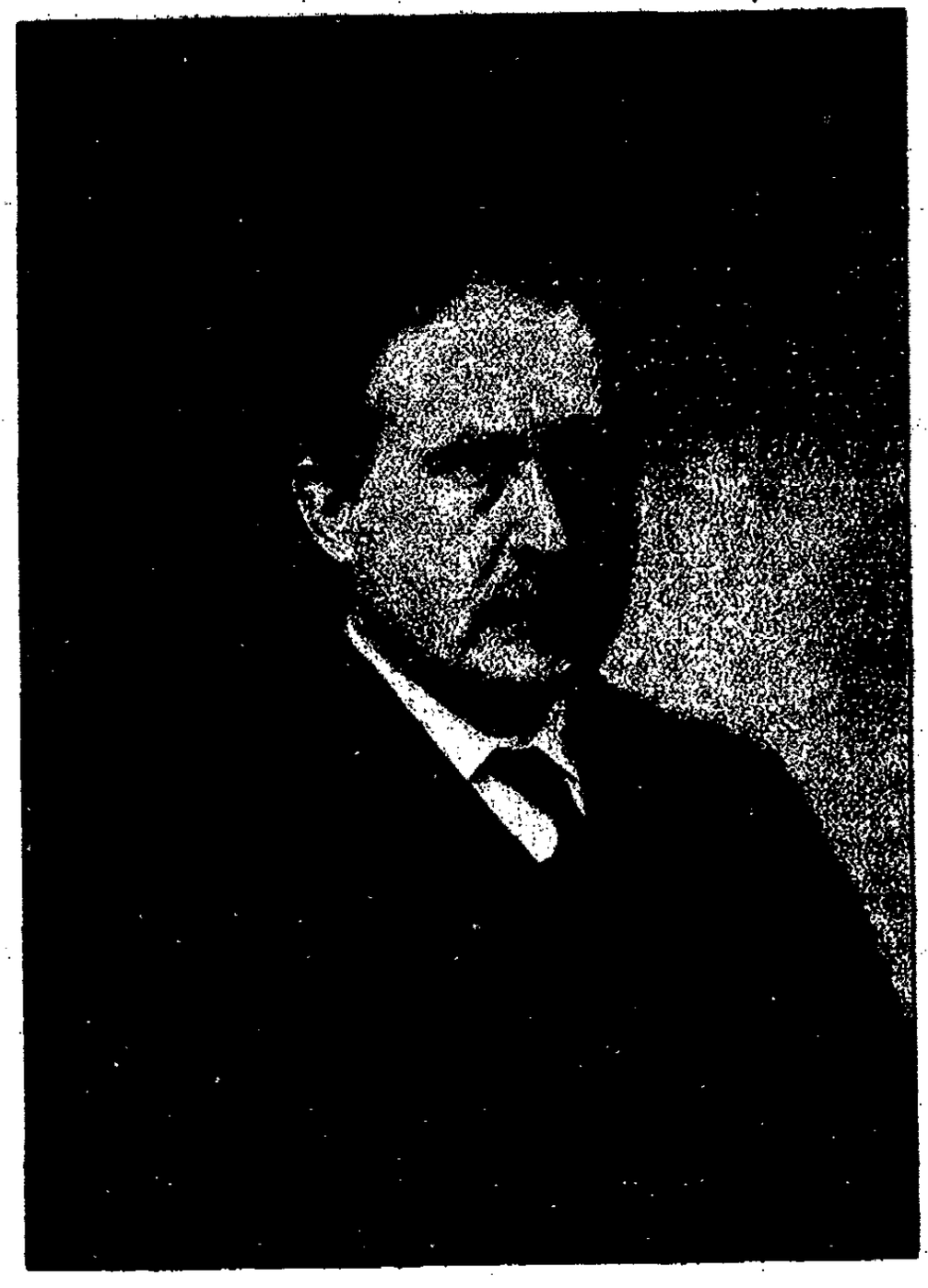
Photographie. W. Rebikow in St. Petersburg. Verfahren, um Agar-Agar für lichtempfindliche Emulsionen geeignet zu machen. (D. P. 56573 vom 20. Juni 1890, Kl. 57.) Die beim

Auflösen von Agar-Agar entstehende Färbung, welche sich durch Filtration nicht beseitigen lässt, wird entweder beseitigt durch abwechselndes Erwärmen und Abkühlen, wodurch sich die die Trübung hervorrufenden Theilchen zusammenballen und durch Decantiren entfernt werden können, oder durch Einwerfen von durchkochtem Filtrirpapier, hygroskopischer Watte oder anderen fasrigen Stoffen, welche die Theilchen an sich ziehen und gleichzeitig mit denselben entfernt werden können.

A. G. Green in Lower Clapton, Ch. Fr. Cross und Ed. J. Bevan in London. Copirverfahren mit lichtempfindlichen Farbstoffen. (D. P. 56606 vom 2. September 1890, Kl. 57.) Papier, Gewebe, Gelatinhäutchen oder dergleichen werden mit den Diazoverbindungen von Thioamidbasen oder deren Sulfosäuren getränkt der Wirkung des Lichtes ausgesetzt. Das entstandene Bild wird durch Behandlung mit einem Amin, einem Phenol oder einem Derivat derselben entwickelt. Die Diazoverbindung, mit welcher das Papier u. s. w. getränkt sein soll, kann auch erst in aus der Färberei bekannter Weise auf demselben erzeugt werden.

J. Kuhse in Hamburg-Eimsbüttel. Vorrichtung zur Erzeugung von Magnesiumlicht. (D. P. 56505 vom 3. April 1890, Kl. 57.) Das Einführungsrohr reicht bis nahe an den Boden des Behälters für das Magnesiumpulver. Die das Einführen des Pulvers in die Flamme bewirkende Druckluft wird durch ein Rohr über das Pulver geführt, so dass je nach der Menge der eingeführten Druckluft eine verschiedene Dauer des Magnesiumlichtes erzielt werden kann. Zur Abmessung der einzuführenden Luftmenge ist in einem luftdicht abgeschlossenen Gehäuse ein Gummiball gelagert, dessen Ausdehnung durch Verschieben einer Platte begrenzt werden kann. Je nach der Ausdehnung des Balles mittelst Druckluft werden verschiedene Mengen Luft aus dem Gehäuse in den Magnesiumbehälter übergeführt.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin S, Stallschreiberstr 45/46.



P. Gries

ZUR ERINNERUNG

AN

PETER GRIESS.

Wohl hat Derjenige, welchem ein gütiges Geschick der Tage volles Maass zu Theil werden liess, alle Ursache, für solch' kostbare Gabe dankbar zu sein; allein er hat auch gefunden, dass der Spätabend des Lebens wieder Schmerzen mit sich bringt, welche dem früh' Scheidenden erspart blieben. Der dem Abschiede Nahende denkt hierbei an die schweren Stunden, in welchen er sich zögernd die Abnahme seiner Kräfte eingestand, mehr aber noch an das unbeschreiblich wehmüthige Gefühl der Vereinsamung, welches ihn jedesmal beschlich, wenn er einen jüngeren Freund oder Fachgenossen vor der Zeit, oft inmitten einer segensreichen, ja bahnbrechenden Thätigkeit, dem Kreise der Lebenden entrückt sah.

Solche schmerzliche Bewegung hat den Verfasser zumal auch ergriffen, als er Kunde von dem Tode des ausgezeichneten Forschers erhielt, dessen Andenken diese Skizze gewidmet ist. Er hatte mit dem zu früh' Vollendeten — allerdings in schon weit zurückliegender Zeit — in naher Beziehung gestanden, und seine Erinnerungen an die gemeinsamen Erlebnisse und zumal an die gemeinsame Arbeit jener Tage sind durch die vielen Jahre, welche seit jener Zeit verflossen sind, nicht abgeschwächt. Wenn er diese Erinnerungen, obschon sie ihn in eine glückliche, weil schaffensfreudige Periode zurückversetzen, gleichwohl erst heute in diesem Gedenkblatte zusammenfasst, so liegt der Grund in dem Umstande, dass sein Verkehr mit Peter Griess auf eine verhältnissmässig nur kurze Zeit beschränkt geblieben war, und dass ihm weder über die diesem Verkehr vorangegangenen noch über die demselben folgenden Jahre des Forschers Nachrichten zu Gebote standen. Ausserdem

aber musste solches Gedenkblatt eine eingehende Schilderung des tiefgreifenden Einflusses bringen, welchen die Griess'schen Arbeiten auf den Fortschritt der Wissenschaft und auf die Entfaltung der Industrie geübt haben, eine Aufgabe, welche mehr als die Kraft des Einzelnen zu beanspruchen schien.

Heute liegen die Bedingungen für die Skizzirung eines Lebensbildes günstiger. Dem Verfasser sind mehrfache, wenn auch keineswegs erschöpfende — wie er wohl gewünscht hätte — doch sehr dankenswerthe Mittheilungen über die Jugend des Mannes, insbesondere durch Hrn. Professor Rudolf Schmitt und Hrn. Dr. Gustav Guckelberger, sowie auch über die späteren Erlebnisse desselben, zumal durch Hrn. Dr. Cornelius O'Sullivan, zugegangen. Er braucht sich also nicht mehr darauf zu beschränken, ausschliesslich Selbsterlebtes zu erzählen, und die Gefahr, dass sich auch ein gutes Stück Autobiographie in das Bild des Freundes hineindränge, ist, wenn auch nicht beseitigt, doch verringert. Gleichwohl wird er, wie dies in der Natur der Sache liegt, den Erinnerungen aus den Jahren, während deren er mit Griess in persönlichem Verkehr gestanden hat, mit Vorliebe nachgehen. Die erfolgreiche Gestaltung eines würdigen Lebensbildes war aber heute überdies noch durch die Hingebung zweier Freunde des Dahingeschiedenen gewährleistet, welche ihre Bereitwilligkeit kundgegeben hatten, sich der Lösung des schwierigeren Theiles der Aufgabe zu widmen: Hr. Professor Emil Fischer und Hr. Hofrath Dr. Heinrich Caro haben es unternommen, der Eine, die vielverzweigte wissenschaftliche Thätigkeit des ausgezeichneten Forschers, der Andere, die reichen Ernten zu schildern, welche diese Thätigkeit auf ausgedehnten Gebieten der chemischen Industrie gezeitigt hat.

I.

Wer von Cassel aus seine Schritte nach Südosten lenkt, dem kommt schon bald der höchste der zahlreichen Basaltberge, welche den landschaftlichen Charakter der Gegend bestimmen, der Meissner zu Gesicht. Am Fusse dieses Berges, in einem mässig breiten, zwischen bewaldeten Hügeln sich hinziehenden Thale, welches ein kleiner Bach durchströmt, liegt das Dörflein Kirchhosbach — eine Filiale des etwas grösseren Bischhausen — kaum mehr als einige Hundert Einwohner zählend. Bis zum Ende der 70er Jahre war das Dörfchen von dem Verkehr mit der Welt wie abgeschnitten. Heute ist es durch zwei vor einiger Zeit vollendete Eisenbahnen leicht zugänglich geworden. Die in geringer Entfernung gelegene kleine Stadt Waldkappel ist der Mittelpunkt der Linie Leinefelde-Treysa, welche zur Kürzung der

grossen Militärstrasse von Nordost nach Südwest vor etwa zehn Jahren erbaut wurde. Seitdem ist überdies auch noch eine directe Eisenbahnverbindung zwischen Cassel und Waldkappel entstanden.

In dem Dörfchen Kirchhosbach hat Johann Peter Griess am 6. September 1829 das Licht der Welt erblickt. Sein Vater hiess Johann Heinrich Griess, seine Mutter Catharine Elisabeth Gliem. Der Vater besass ein hübsches Gütchen, welches er selber bewirthschaftete; er war überdiess der Schmied des Dorfes und gewann als solcher einen gewissen Nebenverdienst, von einer weiteren Einnahme, welche ein kleiner Holzhandel dem betriebsamen Manne brachte, nicht zu reden. Er scheint in der That ein nicht unbemittelter Mann gewesen zu sein. Hierfür spricht auch das stattliche Wohnhaus in der Hauptstrasse des Dorfes, dem von Bischhausen aus in Kirchhosbach Eintretenden zur Linken. Dieses Haus, in welchem Peter Griess geboren wurde, war von dem Vater selber erbaut worden, welcher das für diesen Zweck erforderliche Holz auf einer kleinen Waldparcelle, die ihm gehörte, geschlagen hatte. Das Haus ragt etwas über die anderen Häuser des Dorfes hervor, obwohl auch diese den Holzreichthum der Gegend bekunden. Die Schmiede, welche durch einen breiten Thorweg von dem Wohnhause getrennt war, ist leider bis auf einiges Mauerwerk verschwunden, nur die Lindenbäume, welche sie beschatteten, sind noch vorhanden. Es muss eine bescheidene Werkstatt gewesen sein.

Peter hatte eine grössere Anzahl von Geschwistern gehabt, die aber alle bereits in frühester Kindheit weggestorben waren, so dass sich die ganze Liebe des Vaters auf den einzigen Ueberlebenden concentrirte. Der Knabe hatte bereits in der Dorfschule eine unzweifelhafte Begabung an den Tag gelegt, so dass der Vater veranlasst worden war, seinem Sohne von dem Geistlichen des Dorfes einige Privatstunden geben zu lassen. Der Gedanke, ihm durch eine sorgfältige Erziehung den Weg zu einer höheren gesellschaftlichen Stellung anzubahnen, scheint ihm aber ferngelegen zu haben. Er hatte zunächst offenbar kein anderes Ziel vor Augen, als den Sohn für die möglichst vortheilhafte Bewirthschaftung des Gütchens, welches ihm dereinst als Erbe zufallen würde, gründlich vorzubereiten. Deshalb musste der Junge auch bei der Bestellung des Feldes fleissig mit Hand anlegen. Dies scheint er denn auch pflichtschuldigst gethan zu haben, so lange die väterliche Aufsicht dauerte. Es wird aber berichtet, dass der Vater, wenn er bisweilen in der Schmiede festgehalten wurde, von den Leistungen des allein in's Feld geschickten Peter nur wenig erbaut war. Zu seinem Leidwesen waren gewöhnlich nur einige Furchen gepflügt; das Gespann stand müssig am Rande des Ackers, und auf dem Pfluge sass der junge Pflüger, ein Buch in der Hand, offenbar mit ganz anderen als landwirthschaftlichen Gedanken

beschäftigt. Trotz dieses geringen Interesses für die Aufgaben des Ackerbaues konnte sich der Vater nicht sofort entschliessen, seinen Lieblingsplan, den Sohn zu einem tüchtigen Landwirth zu erziehen, aufzugeben. Jedenfalls finden wir den 15- oder 16jährigen Jüngling in einer damals hochangesehenen landwirthschaftlichen Privatschule wieder, welche der Amtmann Ulrich auf der von ihm gepachteten, mitten im Reinhardswalde unweit Hofgeismar schön gelegenen, grossen Domäne Beberbeck, wo sich das Kurfürstliche Gestüt befand, errichtet hatte. Bezeichnend für die damaligen Lebensverhältnisse von Griess ist ein Brief, welchen einer seiner dortigen Schulkameraden, Hr. E. E. Bierschenk, jüngst an Hrn. Professor Schmitt in Dresden gerichtet hat. »Ich erinnere mich noch ganz genau«, schreibt Hr. Bierschenk, »wie Griess, von einer alten Magd begleitet, welche in einer »Kötze« seine Kleider trug, in Beberbeck eintraf; den circa 18 Stunden langen Weg hatten Beide zu Fuss zurückgelegt. Griess kam als richtiger Bauernjunge dort an. Bäuerische Kleidung und bäuerische Manieren. Er war mein Tischnachbar, und ich habe mich sofort für ihn interessirt, da seine Heimath nur etwa $1^1/_2$ Stunden von meinem früheren Wohnort Wichmannshausen entfernt war. Griess hatte anfangs von seinen Mitschülern viel zu leiden. Das fortwährende Aufziehen wegen seines linkischen Benehmens brachte ihn fast zur Verzweiflung, bis sich nach und nach eine andere Meinung von ihm geltend machte, und man gewahr wurde, was in ihm steckte. Es vergingen keine vier Wochen, ehe ihn seine Lehrer bereits erkannt und gewürdigt hatten. Durch seinen Fleiss und seine Aufmerksamkeit war er schon bald einer der hervorragendsten Schüler der Anstalt geworden. Sein früherer Lehrer in Kirchhosbach muss jedenfalls ein ausgezeichneter Botaniker gewesen sein, denn in diesem Fache war er schon bei seinem Eintritt in Beberbeck Allen, selbst Denen, welche die polytechnische Schule in Cassel besucht hatten, überlegen. Den Entschluss, sich der Chemie zu widmen, hat er indessen in Beberbeck sicher nicht gefasst, denn diese Wissenschaft ist dort kaum gelehrt worden.«

Dem mag so sein; jedenfalls scheint der Aufenthalt in dem Institute des Amtmanns Ulrich keine den Wünschen von Vater Griess entsprechende Wirkung auf den Sohn geübt zu haben. Dies erhellt aus dem Umstande, dass derselbe das Institut schon bald verliess, um zum Besuche der polytechnischen Schule nach Cassel überzusiedeln. Man wird nicht fehlgehen, wenn man diesen Entschluss dem Verkehr mit den Schülern des Institutes zuschreibt, welche, nachdem sie die dortige Schule bereits besucht hatten, nach Beberbeck gekommen waren, um sich speciell landwirthschaftlichen Studien hinzugeben, für welche sie bisher keine Gelegenheit gehabt hatten. Jedenfalls würde Keiner, um seine Ausbildung als Landwirth zu ver-

vollständigen, von Beberbeck nach Cassel gegangen sein. Es waren also anderweitige Motive, welche Griess veranlassten, sich dorthin zu wenden.

Die polytechnische, oder, wie ihr officieller Titel lautete, die Höhere Gewerbeschule in Cassel stand damals in grossem Ansehen. Man kann sie als die Vorläuferin der grossen technischen Hochschulen betrachten, welche später in Berlin, Aachen, München, Dresden und Karlsruhe entstanden. Diese Anstalt war im Jahre 1831 unter Wöhler's Auspicien begründet worden, welcher auch sofort die chemische Professur übernommen und die Schule im Verein mit Heinrich Buff — später Professor der Physik in Giessen — und Amandus Philippi — noch heute Professor der Naturgeschichte an der chilenischen Universität San-Jago — in glücklichster Weise entfaltet hatte. Als Wöhler im Jahre 1836 nach Göttingen übergesiedelt war, hatte man an seiner Stelle Bunsen berufen, welcher aber schon nach zwei Jahren den Lehrstuhl in Marburg übernahm, um durch Winkelblech ersetzt zu werden. Es war Winkelblech, bei welchem der junge Polytechniker in Cassel seinen ersten Unterricht in der Chemie erhalten hat.

Dass sich Peter Griess schon auf der polytechnischen Schule in Cassel durch seine chemischen Leistungen ausgezeichnet habe, ist uns nicht bekannt geworden. Im Hinblick auf seine ersten Universitätsjahre ist es uns aber mehr als zweifelhaft. Nicht immer betraten glücklich veranlagte Naturen sofort den Weg, welcher sie in späteren Jahren zu hervorragenden Erfolgen geführt hat. Auch bei Griess scheint dies nicht der Fall gewesen zu sein. Man hätte denken können, dass sich die Lust an der Forschung, die er später in so lebhafter Weise bekundete, schon frühzeitig unter den Eindrücken, welche er in der Schmiede seines Vaters empfing, entwickelt habe. Wenn das Eisen, auf dem von dem Blasebalg zur Weissgluth angefachten Herde erweicht, auf dem Amboss bei jedem Hammerschlage Funken sprüht, welche in der Form von schwarzen Schuppen zu Boden fallen, wenn der noch rothglühend um das Rad geschlungene Reifen beim Erkalten mit unwiderstehlicher Gewalt den Radkranz in die Speichen presst, wenn bei'm Abschrecken des glühenden Eisens in dem Kühlbecken ein Dampfstrahl in die Luft aufwirbelt, während das Eisen seine Eigenschaften verändert, und ein rother Schlamm sich in dem Wasser absetzt, so sind diese, sowie andere Erscheinungen, welche in einer Schmiede auftreten, zweifellos geeignet, die Aufmerksamkeit eines begabten Menschenkindes in Anspruch zu nehmen und den Sinn für die Beobachtung zu wecken. Gewiss hat sich auch der in der Werkstatt seines Vaters spielende Knabe an diesen seltsamen Umbildungen ergötzt, vielleicht selbst, den Hammer in der kleinen Hand, an denselben mitgeholfen; allein es sind keine Anzeichen

vorhanden, welche annehmen liessen, dass die späteren Erfolge des chemischen Forschers aus den Eindrücken hervorgewachsen seien, welchen die an dem Amboss seines Vaters wahrgenommenen Wandlungen der Materie in ihm zurückgelassen hätten. Im Gegentheil, die Richtung, welche seine Studien während der ersten Universitätsjahre nahmen, scheint anzudeuten, dass ihm Physik und Chemie damals ziemlich ferngelegen haben.

Diese Universitätsstudien hat Griess im Herbst 1850 begonnen. Er war damals 21 Jahre alt. Der Verfasser dieser Skizze hat leider nicht genau in Erfahrung bringen können, wann er die polytechnische Schule verlassen hat; jedenfalls hat sich zwischen den Abgang von dieser Schule und den Anfang seiner akademischen Studien noch eine militärische Episode eingeschoben, über welche aber nähere Angaben nicht vorliegen. Sicher ist, dass Griess sich während seines Besuches der Casseler Schule emsig für die Prüfung vorbereitet hat, welche er ablegen musste, um zu dem nur kurz zuvor in Kurhessen eingeführten einjährigen Dienste zugelassen zu werden. Wir wissen ferner, dass er diese Prüfung glücklich bestanden hat; ebenso dass er auch wirklich, und zwar als Husar eingetreten ist. Es wird uns sogar erzählt, dass er sich sein Pferd von Kirchhosbach mitgebracht habe. Wo aber, ob in Cassel oder Hofgeismar — dort garnisonirten die beiden hessischen Husarenregimenter — und wie lange er gedient hat, muss dahingestellt bleiben. Peter Griess scheint nur wenige Monate Soldat gewesen zu sein. Der Kriegsdienst war offenbar nicht seine Mission. Schon nach kurzer Frist war sein militärischer Ehrgeiz vollständig befriedigt, und er war glücklich, dass die damalige Uebergangsperiode in Kurhessen dem Vater, der gerade ein gutes Holzgeschäft gemacht hatte, noch gestattete, den Sohn für 600 Thlr. vom Militärdienste loszukaufen.

Jedenfalls finden wir den Freigewordenen während des Wintersemesters 1850/51 und während des Sommersemesters 1851 auf der Universität Jena wieder. Aus welchem Grunde er der Landesuniversität Marburg gegenüber, welche damals weit mehr noch als heutzutage in erster Linie hätte in Betracht kommen sollen, Jena den Vorzug gab, darüber sind wir nicht unterrichtet. Möglich, dass die mit der Universität verbundene landwirthschaftliche Lehranstalt, bei dem Vater wenigstens, der immer noch an seinem Plane festhielt, für die Wahl von Jena den Ausschlag gegeben hat. In Jena scheint Griess vollständig im Studentenleben aufgegangen zu sein, wie bei einem eben der militärischen Zucht Entronnenen nicht gerade auffällig ist. Wir wissen indessen, dass er mit lebhafter Theilnahme den botanischen Vorträgen von Matthias Jakob Schleiden — es war schon nach der Controverse desselben mit Liebig — gefolgt ist. Diese Vorliebe für botanische Studien kann uns nach dem, was wir über seine

Leistungen auf diesem Gebiet schon in Beberbeck erfahren haben, nicht Wunder nehmen. Ob Griess die Vorlesungen von Wackenroder, der damals Professor der Chemie in Jena war, gehört hat, bleibt zweifelhaft.

Von Jena ging Griess im Herbst 1851 nach Marburg; allein auch hier scheint er sich wenig um Naturwissenschaften gekümmert zu haben. Die botanischen Vorlesungen Wiegand's und die physikalischen Gerling's, der übrigens auch mehr als Geodät bekannt ist, konnten ihn nicht fesseln. Fleissiger besuchte er die Vorträge des jungen Physikers Hermann Knoblauch, der 1849 von Berlin nach Marburg gekommen war. Besonders imponirten ihm Knoblauch's Vorlesungsversuche, bei denen eine prachtvolle Instrumenten-Sammlung, die ihm eigen gehörte, treffliche Dienste leistete. Mit Vorliebe aber hörte Griess philosophische Collegien. Die Lehrer, zu denen er sich ganz besonders hingezogen fühlte, waren Eduard Zeller und Theodor Waitz. Der erstere war kurz vorher (1849) von Bern, wo er der theologischen Facultät angehört hatte, gleichfalls als Professor der Theologie nach Marburg berufen worden. Aber schon warf das in Aussicht stehende schmachvolle Reactionsministerium Hassenpflug seinen düsteren Schatten über die edlen hessischen Lande, und Vilmar, der unter diesem Ministerium eine so traurige Rolle spielen sollte, hatte es durchzusetzen gewusst, dass dem freisinnigen Eduard Zeller, dem hervorragenden Vertreter der Tübinger Schule, dem Freunde von Ferdinand Christian Baur und von David Friedrich Strauss, obwohl der Kurfürst die Berufung ausdrücklich genehmigt hatte, der Eintritt in die theologische Facultät versagt wurde. Den durch die Intriguen des hochorthodoxen Lutherthums von der theologischen Facultät Ausgeschlossenen hatte die philosophische Facultät mit offenen Armen aufgenommen, und seit jener Zeit ist Zeller, den wir noch heute uns freuen, in voller Frische des Körpers und des Geistes als leuchtende Zierde der Berliner Universität thätig zu sehen, Mitglied der philosophischen Facultät geblieben.

Unser junger Freund besuchte mit lebendiger Theilnahme Zeller's berühmte Vorlesung über Geschichte der Philosophie. Gleichzeitig war er ein eifriger Zuhörer des kurz zuvor zum Extraordinarius ernannten jungen Theodor Waitz, eines der ausgezeichnetsten Anhänger der Herbart'schen Schule, der durch seine vielseitige Bildung, durch die Selbständigkeit seines Denkens und durch seine gewinnende Persönlichkeit zum Lehrer in seltenem Maasse geeignet und als solcher beliebt war. Waitz las Logik und Psychologie — sein Lehrbuch der Psychologie als Naturwissenschaft war kurz zuvor erschienen — sowie Pädagogik, und fast hatte es den Anschein, als ob sich der junge Mann ganz den Geisteswissenschaften widmen wollte, was seinen Commilitonen auffallen musste, da er in dieser Richtung eigentlich

nur wenig vorgebildet war, zumal er auch kein Abiturienten-Examen hinter sich hatte. Möglich aber auch, dass es gerade das Gefühl des Mangels einer gründlichen Vorbildung gewesen ist, welches Griess bestimmt hat, mit Vorliebe philosophische Vorlesungen zu hören.

Wenn wir nun auch annehmen wollen, dass er diese Vorlesungen regelmässig besucht und fleissig nachstudirt hat, so ist dem Herrn Studiosus doch auch noch zu anderweitigen Beschäftigungen Zeit geblieben, und diese scheint er redlich dem Vollgenuss der akademischen Freiheit gewidmet zu haben. Nach den Schilderungen seiner ihn überlebenden Commilitonen hing ihm, als er in Marburg ankam, allerdings noch eine gewisse Unbeholfenheit im Verkehr mit den Studirenden an, welche sich aber aus den Verhältnissen, unter denen er seine Jugend verlebt hatte, naturgemäss erklärt. Diese Unsicherheit im Benehmen hatte er aber schon nach kurzer Frist vollkommen abgestreift. Unser junger Freund erscheint im Kreise der Genossen als ein frischer flotter Kamerad, der sich in fröhlicher Gesellschaft wohl fühlt und gern bereit ist, zur allgemeinen Heiterkeit durch Wort und Lied nach Kräften beizutragen. Dem Verfasser liegen höchst erwünschte Nachrichten über jene Zeit, zumal von Hrn. Physikus Dr. Andreä in Cassel vor, aus denen unzweifelhaft die aufrichtige Zuneigung und allgemeine Achtung erhellt, welche sich Griess bei seinen Freunden erworben hatte. Je länger er indessen mit diesen Freunden verkehrte, desto mehr entwickelte sich in ihm das »Kneipgenie«, obschon ihm alle Genossen das einmüthige Zeugniss geben, dass er sich niemals verleiten liess, *in Baceho* des Guten zuviel zu thun. Gleichwohl konnte es nicht fehlen, dass, wenn Griess in später Nacht oder vielleicht richtiger gesagt in matinaler Stunde mit seinen Freunden aus der Kneipe heimkehrte, die Herren in ihrer ungeheuren Heiterkeit gelegentlich mit den Hütern der Ruhe und Ordnung in der guten Stadt Marburg in Conflict geriethen. Bei solchen Zusammenstössen muss immer der Eine oder der Andere als Sündenbock herhalten, und diese Rolle scheint unserem Freunde mehr als ihm lieb war zu Theil geworden zu sein. Unter den Bewohnern des Carcers der hessischen Philippina ist der Name Peter Griess mehr als einmal verzeichnet. Nach Berichten, deren Authenticität nicht bezweifelt werden kann, nahmen die Dinge in der That nachgerade eine unliebsame Wendung, und wir dürfen es nicht verschweigen, dass schliesslich — es war am 1. December 1853 — wegen Burgfriedensbruchs die Relegation auf ein Jahr über ihn verhängt wurde.

Griess war nunmehr genöthigt den Versuch zu machen, seine Studien auf einer anderen Universität fortzusetzen. Er scheint sich für München entschieden zu haben, nach welcher Universität Liebig vor Jahresfrist von Giessen übergesiedelt war. Dort ist er auch — so wird mir wenigstens von verschiedener Seite gemeldet — eine Zeit

lang gewesen und hat sowohl bei Liebig als auch bei Carriere einige Vorlesungen gehört; immatriculirt aber war er dort nicht. Vielleicht sind ihm, bei dem Versuche die Immatriculation zu erlangen, Schwierigkeiten in den Weg gelegt worden; möglich auch, dass ihm die Cholera, welche 1854 in München wüthete, das Dortbleiben verleidet hat. Er kehrte bald nach Hessen zurück, wo er sich theilweise bei seinem Vater, theilweise auch in Marburg aufgehalten hat, wozu ihm durch einen Ministerialbeschluss vom 25. October 1854, allerdings erst, nachdem der Aermste noch nachträglich eine Carcerstrafe verbüsst hatte, die Erlaubniss ertheilt worden war.

Nach Jahresfrist — es war im Frühling des Jahres 1855 — finden wir Griess von Neuem in Marburg immatriculirt. Unser Freund stand nunmehr auf der Schwelle des 10. Semesters, und man hätte denken können, dass die Zeit für ernste Arbeit gekommen sei. Er hatte indessen den Becher der akademischen Freuden noch nicht bis zur Neige geleert. In Marburg war er wieder mit vielen seiner alten Commilitonen zusammengetroffen und hatte sich nochmals mehr als erwünscht in den Strudel des Studentenlebens hineinziehen lassen.

Schon seit 1846 existirte unter den Studirenden der Philippina eine sogenannte Fortschritts-Verbindung, deren Spitze gegen die unliebsamen Auswüchse des Corpslebens gerichtet war. Die Mitglieder derselben erkannten den S. C. nicht an. Sie schlugen, perhorrescirten aber die Bestimmungsmensuren. Diese Verbindung hiess ursprünglich Franconia; da sie aber später, als unerträglich despotischer Druck auf Hessen lastete, vorwaltend die freiheitdürstende Jugend in ihrem Schoosse vereinte, so konnte es nicht fehlen, dass sie mehrfach auch mit den Universitätsbehörden in Conflict kam, und sie wechselte daher, um die Continuität zu maskiren, mehrmals Namen und Farben. Aus den Franken wurden Katten, aus den Katten schliesslich Sachsen. Der Verbindung, obwohl der Fröhlichkeit bis zur Ausgelassenheit huldigend, hatte sich stets eine Anzahl ernst angelegter Naturen zugesellt, und es wundert uns deshalb nicht, dass aus derselben viele Männer hervorgegangen sind, die später im Leben hervorragende Stellungen eingenommen haben. Der Verfasser will nur Einige nennen, mit denen es ihm vergönnt gewesen ist, in Verkehr zu treten, so Karl von Noorden, den allzufrüh vollendeten Historiker in Leipzig, von Weyrauch, heute Unterstaatssecretär in unserem Cultus-Ministerium, Rudolf Schmitt, Professor der Chemie in Dresden, Julius Rodenberg, einen der beliebtesten Novellisten unserer Zeit, endlich — *last not least* — den chemischen Forscher, dessen Andenken diese Blätter gewidmet sind. Wie eng sich die Glieder dieser Verbindung mit einander verbrüdert hatten, erhellt schon aus der Thatsache, dass, obwohl dieselbe schon seit Ende der

fünfziger Jahre — die Zeiten hatten sich geändert — nicht mehr besteht, Ueberlebende sich auch heute noch alljährlich einmal an irgend einem Orte vereinigen, um die Traditionen der Vergangenheit wieder aufzufrischen. Unter diesen Umständen waren wir auch nicht erstaunt, in der Literatur der Schilderung eines studentischen Vereins zu begegnen, in welchem wir, obwohl einige Namen absichtlich geändert sind, sofort die mehrfach umgetaufte Marburger Verbindung unzweifelhaft wiedererkannten. Sie findet sich in Julius Rodenberg's Roman: »Die Strassensängerin von London«. Dieser Roman, welcher Anfangs der sechziger Jahre erschien, ist vielleicht weniger gelesen worden, als er es verdient; ich kenne kein deutsches Buch, welches den Leser in ähnlicher Weise in die Atmosphäre der Weltstadt versetzt, und aus welchem ihm die Poesie der menschlichen Thätigkeit in ihrem weitesten Umfange und in ihren mannichfaltigen Verzweigungen, wie sie sich durch das Londoner Leben hindurchzieht, in gleicher Anschaulichkeit entgegenträte.

Der Roman spielt aber nicht nur an dem wimpelwehenden Gestade der Themse, sondern auch an den lieblichen Ufern des Lahnstroms, und es ist begreiflich der letztere, an welchem der Studentenverein auftritt, um den es sich hier handelt. Es sei mir gestattet, eine Stelle aus der Rodenberg'schen Schilderung hier einzuflechten:

»Um diese Zeit gab es in Marburg eine auserlesen flotte und lustige Gesellschaft von etwa dreissig oder vierzig jungen Herren, welche sich die »Rhenanen« nannten, rothe Mützen mit Silber trugen, Schöngeister waren und das Gesetz der absoluten Freiheit proclamirt hatten. Sie lebten dieserhalb mit den übrigen Studiosis, von denen etliche behaupteten, sie seien gottlose Gesellen, und einige, sie seien Renommisten ohne Courage, auf höchlich gespanntem Fusse. Aber sie hatten viel Geld und noch mehr Credit; und da sie durchweg hübsche, frische Bursche waren, so machten sie das grösste Glück bei den Töchtern aller Metzger, Bäcker und Bierwirthe von Marburg. Diese Gesellschaft von ehrgeizigen jungen Leuten war, in ihrem Streben nach Ruhm und Auszeichnung, jede Nacht beschäftigt, die Kellner im »Ritter« aus ihrem Schlaf zu stören, Aerzte und Hebeammen aufzuwecken und letztere zu Frauen zu schicken, welche sich in gesundem Schlaf und vollständigem Wohlsein befanden, Glockenzüge abzureissen, Nachtwächter zu prügeln, Pedelle zu ärgern, Fenster zu zerbrechen, Wagen in die Lahn zu rollen und andere unsterbliche Thaten zu verrichten, welche ihren Namen bald geehrt und gefürchtet machten in der Stadt und den umliegenden Dörfern. Man konnte zuweilen kein Ladenschild mehr an seinem Orte finden, wenn diese Schöngeister in rothen Mützen mit Silber ihre Mitternachtsexpedition gemacht hatten. Einigemale fanden auch die Bürger dieser guten Stadt neben den Glasscheiben ganze Händevoll kleiner Münzen auf dem Fussboden ihrer

Parterrestuben umhergestreut, woraus diese weisen Männer dann den Schluss zogen, dass die grossmüthigen Herren mit Roth und Silber nicht blos die Fenster zerschlagen, sondern auch sogleich das Geld zurückgelassen hätten, um sie wieder einsetzen lassen zu können. Was denn nicht minder dazu diente, ihren Ruf zu erhöhen. Der bevorzugte Versammlungsort dieser Freidenker und Schöngeister war ein weitläufiges Wirthschaftsgehöft vor dem Barfüsserthore, der »Jägerpfuhl« genannt . . . . . .

Wie das besagte Gehöft zu dem wenig poetischen Namen des »Jägerpfuhls« gekommen, ist uns unbekannt geblieben. Von Jägern war niemals darin etwas zu sehen.

Ausser unseren Freunden, den Schöngeistern mit rothen Mützen, pflegten nur Fuhrleute im »Jägerpfuhl« zu verkehren. Einmal hatte auch eine Gesellschaft von Kunstreitern ihr Quartier darin aufgeschlagen; aber da es sich mehrfach ereignet hatte, dass die Herren Rhenanen auf den Pferden derselben ausgeritten waren und ihre Damen mitgenommen hatten zu der Zeit, wo das Publikum im Reithaus eine Vorstellung erwartete, so hatte der Director der Gesellschaft das Quartier mit einem andern vertauscht, nachdem er dem Chorführer der Rhenanen mit einem grossen Eide versichert hatte, er werde sich an Jedem von ihnen fürchterlich rächen, welcher sich wieder in seinem Pferdestalle sehen liesse.«

Setzen wir statt der Namen »Rhenania« »Franconia« und statt »Jägerpfuhl« »Schützenpfuhl« — dies der wirkliche Name der an der Lahn gelegenen Schenke, in welcher die Franken kneipten — und wir haben ein Bild des lustigen Völkchens, in dessen Mitte wir uns Freund Griess in jener Periode zu denken haben, wobei einem Jedem begreiflich unverwehrt bleibt, die Farben, welche Rodenberg etwas kräftig aufgetragen hat, nach Geschmack und Bedürfniss um einige Töne herabzustimmen.

Ob und inwieweit sich Peter Griess an besagten Heldenthaten und zumal an dem Fenstereinwerfen betheiligt hat, muss dahingestellt bleiben. Soviel aber darf mit Sicherheit angenommen werden, dass er zu den Geldspenden, wenn sie überhaupt stattgefunden haben, einen erheblichen Beitrag nicht geliefert hat. Um solche Grossmuth zu üben, fehlte es am Besten. Die Opferwilligkeit des zärtlichen Vaters für den in Marburg studirenden Sohn kannte allerdings keine Grenzen; allein die Mittel des Mannes waren denn doch beschränkt, und mit Dem, was er dem Sohne zu geben vermochte, konnte derselbe keine grossen Sprünge machen. Die Folgen solcher Verhältnisse kennt man. Unser junger Freund sieht sich genöthigt, auf Credit zu leben, und ist in die peinliche Lage versetzt, sich Vorschüsse von seinen Commilitonen, bei denen er, wie bereits bemerkt, in hohem Ansehen steht und sehr beliebt ist, gefallen zu lassen. Ja, mehr noch: er geräth allmählich in solche Be-

drängniss, dass er sich entschliessen muss, selbst die Garderobe seiner Freunde in Anspruch zu nehmen. Dass diese Gütergemeinschaft der äusseren Erscheinung unseres Freundes besonders vortheilhaft gewesen sei, lässt sich kaum erwarten. Es werden mancherlei hübsche Anekdoten aus dieser Zeit von Griess erzählt. Allein bei solchen Erzählungen weiss man niemals, ob ihnen ein realer Thatbestand zu Grunde liegt und wieweit derselbe Ausschmückungen erfahren hat. Ich will mich deshalb auch nicht im Bereiche der Anekdoten verlieren, glaube aber doch eine anführen zu sollen, welche für den Mann charakteristisch erscheint: Gelegentlich eines beabsichtigten Besuches wird Griess von einem Kameraden darauf aufmerksam gemacht, dass sich seine Wäsche nicht in untadeligem Zustande befinde. »Lieber Freund,« antwortete Griess, »reine Wäsche lässt sich durch stramme Haltung ersetzen.« Man erkennt, der Druck des Lebens hat den Humor unseres Helden nicht sonderlich herabgestimmt. Aber dieser Druck hat gleichwohl nachgerade eine bedenkliche Höhe erreicht. Schliesslich kommt es so weit, dass er keine feste Wohnung mehr hat und entweder bei Freunden oder in der Verbindungskneipe im »Schützenpfuhl« Unterkommen findet. Trotz dieser in der That höchst unerfreulichen Verhältnisse kann Griess immer noch nicht zu einem bestimmten Lebensplan gelangen; noch immer werden keine Anstalten gemacht, die Studienzeit zu einem gedeihlichen Abschlusse zu bringen.

Diese Unschlüssigkeit darf uns wohl befremden, wenn wir bedenken, dass es zuletzt doch der saure Erwerb des Vaters am Pflug und Amboss ist, welcher »verstudirt« wird, und wir freuen uns fast über eine kleine Enttäuschung, welche dem flotten Bruder Studio eines Tages zu Theil wird, als sich die wohlgespickte »Geldkatze«, welche der Vater bei einem Besuche des Sohnes um den Leib trägt, bei'm Oeffnen statt mit Thalern, wie derselbe gehofft hatte, mit den bei'm Beschlagen der Pferde eingenommenen grossen Kupferpfennigen gefüllt erweist.

Fast schmerzlich aber berührt es uns, wenn wir von einem Augenzeugen erfahren, wie Vater Griess im blauen Kittel zum zweiten Male in Marburg erscheint, um dem lieben Sohne »zur Fortsetzung seiner Studien« eine Summe Geldes einzuhändigen, welche er durch den Verkauf seines letzten Ackers flüssig gemacht hat. Unser Schmerz wird indessen doch einigermaassen durch die wohl nicht unberechtigte Annahme gemildert, dass es mit dem »letzten Acker« nicht so ganz ernst gemeint gewesen sei.

Jedenfalls reicht die Summe, welche der Vater mitbringt, eben auch nur aus, die drückendsten Schulden zu tilgen. Die wahren Freunde dringen daher auf einen entscheidenden Schritt, der diesen bis in's Unleidliche sich steigernden Verlegenheiten ein Ziel setzen soll. Griess selbst sieht die Nothwendigkeit eines solchen

Schrittes ein und beginnt endlich — er steht bereits im zwölften Semester — seine Studien mehr auf chemischem Gebiete zu concentriren. Er besucht mit grösserer Regelmässigkeit die Vorlesungen über Chemie und Physik, arbeitet auch ab und zu im Laboratorium; allein das heilige Feuer ist auch jetzt noch nicht erwacht, und im Hinblick auf die kurze Zeit und die immer noch etwas getheilte Liebe, welche er den neuen Studien entgegenbringt, sind auch begreiflich besondere Erfolge nicht sofort zu verzeichnen. Charakteristisch für die Lage der Dinge ist es, dass, als sich gegen Ende des Sommersemesters 1856 eine Stellung in einer chemischen Fabrik bietet, um welche sich Griess auf den Rath seiner Freunde bewirbt, Professor Kolbe ihn kaum für fähig hält, den dort gestellten Ansprüchen zu genügen, und sich nur schwer bequemt, die erforderliche Empfehlung zu ertheilen.

Das Zeugniss ist aber schliesslich doch hinreichend gewesen, um unserem jungen Freund den Weg in die Industrie zu bahnen. Griess siedelte im Herbst 1856 von Marburg in die Oehler'sche Fabrik nach Offenbach am Main über. Man darf sich aber unter diesem Namen nicht etwa die grossartigen Werkstätten denken, welche heute unter dem Namen: Anilin- und Anilinfarbenfabrik von K. Oehler in schwunghaftem Betriebe sind. Die Oehler'sche Fabrik war eine der ältesten von den wenigen damals in Deutschland existirenden, welche sich mit der Verarbeitung des Steinkohlentheers beschäftigten. Sie war von Dr. Ernst Sell, einem Oheim unseres Collegen, des Chemikers im Kaiserlichen Gesundheitsamte, Professor Eugen Sell, gegen Ende der dreissiger Jahre gegründet worden. Dr. Sell hatte in Gemeinschaft mit dem Schweizer Blanchet im Liebig'schen Laboratorium eine umfassende Untersuchung ätherischer Oele ausgeführt, welche in dem Jahrgang 1833 der »Annalen« veröffentlicht ist. Sell war dann auf Liebig's Empfehlung nach Blansko in Mähren gegangen, um in den grossen Theerwerken Reichenbach's, des bekannten Entdeckers des Kreosots, einige Zeit zu arbeiten. Dort hatte er reiche Erfahrungen gesammelt, welche er nach einigen Jahren in seinem engeren Vaterlande zu verwerthen suchte. So entstand die Anlage für Theerdestillation in Offenbach. Man verarbeitete zunächst nur den Theer der Frankfurter Gaswerke. Später bezog man auch den Theer aus den Städten der entfernteren Nachbarschaft. Sell war der Erste, welcher die Runge'sche Carbolsäure blendend weiss und prachtvoll krystallisirt in grossem Maassstabe in den Handel brachte. Dieses schöne Product kam damals allgemein als Kreosot zur Verwendung. Indem ich den Namen Sell hier niederschreibe, werden dankbare Erinnerungen in meinem Gedächtnisse wach, die ich wohl zum Ausdrucke bringen darf. Dr. Sell hatte bald, nachdem die Fabrik in Gang gebracht war, eine Flasche des von ihm dargestellten Stein-

kohlentheeröls an Liebig gesendet, der mich aufforderte — ich hatte damals meine ersten Verbrennungen ausgeführt — einige Versuche mit dieser Substanz anzustellen. Es gelang mir ohne Schwierigkeit, die von Runge in dem Steinkohlentheer signalisirten Basen Kyanol und Leukol in dem Oele nachzuweisen. Allein für eine eingehende Untersuchung der in nur kleiner Menge in demselben enthaltenen reichte das Material nicht aus. Als ich Dr. Sell von dem Ergebniss meiner Versuche in Kenntniss setzte, lud mich derselbe sofort ein, nach Offenbach zu kommen, um in seinen Werkstätten eine hinreichende Menge der beiden Basen zu gewinnen. Ob ich dieser Einladung Folge leistete? Ein halbes Jahrhundert ist seitdem entrollt, allein das Bild des liebenswürdigen gastlichen Mannes, wie er dem mit Arbeiten im grossen Maassstabe völlig Unbekannten jeder Zeit rathend und helfend zur Seite war, steht lebendig vor meinen Augen, als ob es gestern gewesen wäre. In einer Woche waren unter seinen Auspicien einige Centner Steinkohlentheeröl mit roher Salzsäure ausgeschüttelt, und die salzsaure Lösung mit Kalk destillirt. Ich verliess die Offenbacher Fabrik mit einem Schatze von Material reicher, als ich in meinen kühnsten Träumen erhofft hatte. Aber neben diesem kostbaren Material hatte ich, was noch ungleich mehr werth war, die treue Freundschaft des edlen Mannes gewonnen, die ich bis zu seinem leider zu früh erfolgten Tode oft genug zu erproben Gelegenheit fand. Wenn ich nun noch flüchtig mittheile, dass es mit Hülfe der grossen Menge von Theerbasen ein Leichtes war, die Natur des Kyanols und Leukols festzustellen, so wird man es begreiflich finden, in wie gutem Andenken ich die Offenbacher Fabrik behalten habe, und wie lebhaft es mich interessirte, als ich erfuhr, dass dieselbe Fabrik auch in dem Leben von Peter Griess eine wichtige Station gewesen ist. Die Fabrik befand sich, wie mir Hr. Karl Oehler mittheilt, zur Zeit, als Griess in dieselbe eintrat, noch in demselben Zustande, in welchem sie kurz zuvor von Dr. Sell übernommen worden war. Noch hatte man keine Ahnung von der farbenreichen Blüthe, zu welcher sich die Industrie des Steinkohlentheeröls schon nach kurzer Frist entfalten sollte.

Die Verbindung unseres Freundes mit der Oehler'schen Fabrik ist nicht von langer Dauer gewesen. Ein unliebsamer Zwischenfall brachte dieselbe zu einem vorzeitigen Abschlusse. Benzol war durch einen Arbeiter von der Schwefelsäure, welche zur Reinigung gedient hatte, bei offenem Lichte abgegossen worden. Der Benzoldampf hatte sich entzündet, und das Gebäude mit den in ihm angehäuften brennbaren Materialien war in wenigen Stunden ein Raub der Flammen geworden. An die Wiederaufnahme des Betriebes konnte erst nach dem Aufbau neuer Werkstätten gedacht werden, und der fabrikatorischen Thätigkeit des jungen Chemikers war somit für

einige Zeit ein Ziel gesetzt. Griess kehrte daher im Sommer 1857 nach Marburg zurück, um von Neuem wieder in Kolbe's Laboratorium einzutreten. Aber es war in der verhältnissmässig kurzen Zeit, während welcher er in der Oehler'schen Fabrik gearbeitet hatte, eine wunderbare Wandlung mit ihm vorgegangen. Sollte die ernste unablässig auf die Lösung ganz bestimmter Aufgaben gerichtete Thätigkeit, welche das Wesen des technischen Betriebes mit sich bringt, diesen Umschwung bewerkstelligt haben, oder der Austritt aus dem fidelen Studentenkreise, in dem er bisher gelebt hatte? Wie dem aber auch sei, alle Berichte melden übereinstimmend, dass unser Freund Morgens der Erste und Abends der Letzte im Laboratorium war. Seine chemischen Studien werden überdies noch durch den glücklichen Umstand gefördert, dass einer seiner intimsten Freunde, Dr. Rudolf Schmitt, welcher während der letzten Jahre unter Fehling's Auspicien Repetent am Polytechnicum in Stuttgart gewesen war, fast gleichzeitig mit Griess nach Marburg zurückkehrte, um die Stelle eines ersten Assistenten an dem dortigen Universitätslaboratorium einzunehmen, in welcher Eigenschaft er dem noch sehr fragmentarisch Unterrichteten mächtigen Vorschub leistete.

Prof. Schmitt schreibt mir, dass er sich aus seiner Studienzeit sowohl als aus seiner langen Lehrthätigkeit keines Falles erinnere, in welchem ein junger Mann mit derselben Ausdauer gleichzeitig seinen chemischen Studien obgelegen und im Laboratorium gearbeitet habe. Die zahlreichen, vielverzweigten Interessen, welche früher die Kraft zersplitterten, haben aufgehört zu existiren. Unser Freund scheint plötzlich vom Ernste des Lebens erfasst zu sein. Was von dem Gehalt in Offenbach noch übrig geblieben ist, sowie auch die Zuschüsse aus dem väterlichen Haus, welche, wenn auch nur spärlich, wieder fliessen, werden zur Tilgung der Schulden verwendet, so dass unser Freund zeitweise ein wahrhaft kümmerliches Dasein führt. Prof. Schmitt erzählt uns eine rührende Geschichte. Eines Tages wird im Laboratorium die Anissäure nitrirt, das Gefäss springt, und die rauchende Salpetersäure ergiesst sich über die Hose des Experimentators. Dieser bleibt glücklicherweise unverletzt, allein die Hose ist unrettbar verloren, ein schwerer Schlag des Schicksals, denn es ist die einzige, über welche der emsige Forscher gebietet.

Es war einige Monate nach diesem tragischen Ereigniss, nämlich im Herbst 1858, als ich mit Peter Griess bekannt ward. Die vielen Jahre, welche seitdem entschwunden sind, haben den Eindruck, welchen die erste Begegnung mit dem Manne in meinem Gedächtnisse zurückgelassen hat, nicht abgeschwächt, und da diese Begegnung nicht ohne wesentlichen Einfluss auf den Lebensgang desselben geblieben ist, so sei mir vergönnt, mich einen Augenblick in jene schon entfernt

liegende Zeit zu versetzen, zumal bei solcher Rückschau die Gestalten auch anderer Jugendfreunde in der Erinnerung auftauchen.

Obwohl meine Eltern längst heimgegangen waren, und sich der grössere Theil meiner Studiengenossen bereits nach allen Richtungen der Windrose zerstreut hatte, so waren mir doch noch liebe Freunde und Verwandte in Giessen geblieben, die ich mich glücklich schätzte alljährlich zu besuchen. Einmal in Giessen, kam ich so schnell nicht wieder hinweg; hält uns denn zuletzt doch kein Ort in ähnlicher Weise fest wie der, an welchem wir unsere Kinderjahre verlebt haben. Auch wohnten noch manche Gefährten aus früherer Zeit in nicht allzugrosser Entfernung, mit denen ich alsdann ebenfalls wieder zusammentraf. Mein erster Ausflug galt in der Regel Marburg, wo Hermann Kolbe als Nachfolger Bunsen's, welcher — allerdings nur vorübergehend — den Lehrstuhl in Breslau angenommen hatte, bereits eine hervorragende Lehrthätigkeit übte. Wir hatten uns in London kennen gelernt, wohin wir Beide gleichzeitig im Jahre 1845 übergesiedelt waren, Kolbe, um sich an einer gemeinschaftlichen Arbeit Bunsen's und Playfair's über die Zusammensetzung der Hochofengase zu betheiligen, ich, um den Unterricht an dem neubegründeten *College of Chemistry* zu übernehmen. Man hatte mir eine Dienstwohnung eingeräumt, welche ich nur zum allerkleinsten Theile gebrauchte. Was war natürlicher, als dass ich meinen Landsmann, mit dem ich zuerst in einer Sitzung der *Chemical Society* zusammengetroffen war, einlud, in mein Haus zu ziehen? Kolbe nahm diese Einladung zu meiner Freude an, und die Monate, die ich in enger Gemeinschaft mit meinem Gaste verlebte, gehören zu den schönsten in der ersten Zeit meines Londoner Aufenthaltes. Die beiden Gleichalterigen, unter demselben Dache Wohnenden und, obschon in verschiedenen Laboratorien Arbeitenden, gleichwohl auf verwandten Gebieten der Forschung Thätigen waren bald in inniger Freundschaft mit einander verbunden, ein Verhältniss, welchem die baldige Rückkehr Kolbe's nach Deutschland begreiflich keinen Eintrag that. In der That, weit über ein Jahrzehend hinaus hab' ich meinen Freund allherbstlich in Marburg besucht; er hatte mittlerweile eine der liebenswürdigsten Frauen heimgeführt, und die Erinnerung an die Tage, die ich in seinem gastlichen Hause verlebt habe, ist meinem Gedächtnisse unauslöschlich eingeprägt. Um so schmerzlicher habe ich beklagt und werd' ich es immer beklagen, dass ich in späteren Jahren aus Gründen, die mir bis auf den heutigen Tag ein Räthsel geblieben sind, der Freundschaft des ausgezeichneten Mannes verlustig gegangen bin. Im Jahre 1858 würde Keiner von uns an die Möglichkeit einer solchen Entfremdung geglaubt haben, waren wir doch während meines Besuches in gedachtem Jahre von Morgens früh bis Abends spät in heiterster Stimmung mit einander vereinigt! Die Nachmittage wurden gewöhnlich einem der herrlichen

Ausflüge gewidmet, wie sie das waldige Hügelland in nächster Umgebung der Stadt in grosser Mannichfaltigkeit gestattet.

Auf einem dieser Spaziergänge sprach mir Kolbe zuerst von Peter Griess. Er rühmte seine Arbeitskraft, seine Beobachtungsgabe, seine Lust an der wissenschaftlichen Forschung. »Die äusseren Bedingungen«, sagte er, »unter denen er studirt, sind höchst ungünstige. Sein Vater ist ein einfacher Landmann, der nicht länger in der Lage ist, seinen Sohn zu unterstützen; er muss nach Kräften bemüht sein, sobald als möglich in Verhältnisse einzutreten, welche ihn selbständig über dem Wasser halten. Ich würde ihm am liebsten eine Stelle in meinem Laboratorium geben, wenn eine frei wäre; ja, ich würde ihn auf die eine oder andere Weise halten, wenn auch nur entfernte Aussicht vorhanden wäre, dass in absehbarer Zeit eine frei werden wird. Das ist aber nicht der Fall. Ueberlege doch einmal,« fügte er hinzu, »ob Du den jungen Mann, der ein entschiedenes Talent ist, nicht als Assistenten mit nach England nehmen *kannst«*. Die Frage wurde *nicht eben in glücklicher Stunde* an mich gerichtet. In meinem Laboratorium war ebenfalls keine Stelle frei. Bei meinen wissenschaftlichen Arbeiten wurde ich damals von einem trefflichen Landsmann, Dr. Adolf Leibius, in ausgiebigster Weise unterstützt. Auch hatte ich bereits die Bekanntschaft eines anderen talentvollen jungen Chemikers, Adolf Geyger, — damals Assistent im Will'schen Laboratorium in Giessen, — gemacht, zu dem ich mich ganz besonders hingezogen fühlte, und den ich mir vorgenommen hatte, sobald er promovirt haben würde, als Nachfolger von Leibius, dem eine Stellung in meinem Münzlaboratorium in Aussicht stand, nach London einzuladen. Im Hinblick auf diese Sachlage musste ich trotz der lebhaften Theilnahme, welche ich dem auf der gesellschaftlichen Leiter Emporstrebenden naturgemäss entgegenbrachte, gleichwohl auf die mir von meinem Freunde gestellte Frage eine ablehnende Antwort geben, bat ihn aber nichtsdestoweniger, mir am nächsten Tage Gelegenheit zu verschaffen, mit dem von ihm so warm empfohlenen jungen Manne zusammenzutreffen. Am Abend nach Tisch kam Kolbe noch einmal auf diese Angelegenheit zurück, und als ich mich in später Stunde auf mein Zimmer zurückzog, brannte auf dem Tische eine trauliche Oellampe, und daneben lag das Aprilheft des laufenden Jahrganges (1858) von Liebig's Annalen. Mein freundlicher Wirth hatte dafür gesorgt, dass ich nicht zu lange zu suchen brauchte. Aufgeschlagen fand ich: »Vorläufige Notiz über die Einwirkung von salpetriger Säure auf Amidinitro- und Aminitrophenylsäure von Peter Griess«. Ich befolgte den *avis au lecteur* und las die kurze Abhandlung noch vor dem Schlafengehen durch. Sie enthält, merkwürdig genug, klar ausgesprochen das Programm für die Lebensarbeit des Mannes. Wir er-

fahren, dass die salpetrige Säure in gleicher Weise auf die beiden genannten amidirten Verbindungen, auf das Amidonitrophenol und auf das Amidodinitrophenol einwirkt, indem zwei neue Körper entstehen, welche sich der Formel nach von den Muttersubstanzen dadurch unterscheiden, dass an die Stelle von drei Wasserstoffatomen ein dreiwerthiges Stickstoffatom getreten ist:

Amidonitrophenol,	$C_6 H_6$	$N_2 O_3$
Salpetrigsäure-Derivat,	$C_6 H_3 N'''$	$N_2 O_3$
Amidodinitrophenol,	$C_6 H_5$	$N_3 O_5$
Salpetrigsäure-Derivat,	$C_6 H_2 N'''$	$N_3 O_5$

Hier lag offenbar eine neue ganz unerwartete Reaction vor; allein das ausserordentliche Interesse, welches derselben beiwohnt, ist denn doch erst aus den späteren Untersuchungen von Griess hervorgetreten, welche die wunderbaren Wandlungen der durch die salpetrige Säure aus den Amidoverbindungen entstehenden Körper enthüllt haben. Von diesen, welche sich in der That nicht voraussehen liessen, ist auch in der vorläufigen Notiz von Griess mit keinem Wort die Rede. Es ist kaum nöthig zu sagen, dass auch ich keine Ahnung von der Tragweite der neuen Reaction hatte. Ich legte mich ohne die geringste Aufregung zu Bett, nahm mir indessen gleichwohl vor, am nächsten Morgen die Bekanntschaft ihres Entdeckers zu machen.

Dies geschah denn auch; unmittelbar nach dem Frühstück begleitete ich Kolbe, der um 9 Uhr seine Vorlesung hielt, nach dem Laboratorium, wo wir Griess bereits eifrig an der Arbeit fanden. Mit letzterem blieb ich im Laboratorium, während Kolbe in seinen Hörsaal ging.

Der erste Eindruck, welchen mir der so warm Empfohlene machte, war, ich muss es offen gestehen — von dem eigenthümlichen Entwickelungsgange desselben, wie er im Vorstehenden zu schildern versucht worden ist, hatte ich damals begreiflich keine Ahnung — ein nicht eben besonders günstiger. Die Anziehungskraft, welche hervorragend veranlagte Naturen oft schon bei der ersten Begegnung üben, war ihm versagt geblieben. Ich hatte erwartet, mit einem frischen, geistreich aussehenden, jungen Mann zusammenzutreffen, und war etwas enttäuscht, mich einem keineswegs mehr in der allerersten Jugendblüthe Stehenden gegenüberzufinden, aus dessen fahlen, wenig ausdrucksvollen Gesichtszügen Keiner eine ungewöhnliche Begabung herausgelesen haben würde. Der kurz geschorene Kopf ragte etwas unvermittelt aus den breiten Schultern hervor, und die langen Arme hatten etwas Eckiges in ihren Bewegungen; man hatte den Eindruck, als ob der Eigner mehr die Kneipe und den Fechtboden als die feine Gesellschaft aufgesucht

hätte. Allerdings war auch das Laboratoriumscostüm, in dem ich Griess kennen lernte, ein nicht sonderlich vortheilhaftes. Um den Hals trug er ein rothes gestricktes Tuch, unter welchem unmittelbar eine grosse Leinwandschürze begann, deren Farbe ursprünglich blau gewesen sein mochte. Diese Schürze reichte bis auf die Stiefel herab und deckte auch den grösseren Theil der Kehrseite des Mannes; hätte ich damals schon die Geschichte von der Hosenkatastrophe gekannt, welche uns Prof. Schmitt erzählt hat, so würde mir diese Schürze als eine wohlüberlegte Schutzwehr gegen ähnliche Tücken des Schicksals erschienen sein. Auch sein Benehmen war weit entfernt, ein zuvorkommendes zu sein. Fast schien es, als ob er in meinem Besuche des Laboratoriums eine unliebsame Unterbrechung seiner Arbeit erblickte. Meine Actien begannen aber erheblich zu steigen, als ich nach einem kurzen Präludium auf seine Arbeit zu sprechen kam. Griess war offenbar angenehm davon berührt, dass ich seine vorläufige Notiz gelesen hatte und mit ihrem Inhalt genau bekannt war. Ich war erstaunt, meinen Interlocutor wie verwandelt zu sehen. Er zeigte mir die Körper, welche er beschrieben, sowie eine Reihe anderer, welche er seit Veröffentlichung seiner vorläufigen Notiz dargestellt hatte. Die Röhren, in welchen er sie aufbewahrte, waren von sehr ungleicher Länge und Weite und meist mit sehr laconischen Aufschriften versehen. Was mir besonders auffiel, war die Geläufigkeit und Bestimmtheit, mit der er sprach, im Gegensatz zu der ungelenken Unterhaltung, welche wir vorher geführt hatten. Ich versuchte absichtlich, das Gespräch wieder in andere Bahnen einzulenken, hatte aber wenig Glück damit; er kam schnell wieder auf die Körper zurück, welche durch die Einwirkung der salpetrigen Säure auf Amidoverbindungen entstehen. Er sprach mir von den Hoffnungen, welche er an diese Untersuchung knüpfen zu dürfen glaubte, von den Schwierigkeiten, welche sich derselben entgegenstellten, und von der Aussichtslosigkeit, unter seinen damaligen Verhältnissen die Arbeit zu vollenden. Ich folgte mit lebhafter Theilnahme dem Flusse seiner begeisterten Rede. Schon war der unliebsame Eindruck, den ich bei dem ersten Zusammentreffen mit dem Manne empfunden hatte, völlig verwischt, und die Hindernisse, welche sich der Anstellung eines supernumerären Assistenten in meinem Laboratorium entgegenzustellen schienen, waren bereits zum grossen Theil aus dem Wege geräumt. Wir schieden von einander, allerdings ohne ein bestimmtes Abkommen, allein Griess mit der sicheren Erwartung, dass ich ihn einladen würde, nach London überzusiedeln, und ich mit der festen Ueberzeugung, dass meine Einladung nicht würde ausgeschlagen werden.

Nach meiner Unterredung mit Griess begab ich mich nach der schönen Elisabethkirche, wo ich mit Kolbe wieder zusammentreffen

wollte. Ich bin niemals in Marburg gewesen, ohne das herrliche Denkmal aus der frühesten Periode der gothischen Baukunst zu besuchen, welches Landgraf Konrad in der ersten Hälfte des 13. Jahrhunderts über dem Grabe seiner Schwägerin, der heiligen Elisabeth, zu errichten begann. Damals aber bot diese Kirche noch ein besonderes Interesse, da sich die seit einigen Jahren in Angriff genommene Restauration derselben der Vollendung nahte, und man bereits im Stande war, den edlen Dom in der ganzen Pracht seiner einfach gegliederten Formen zu bewundern. Bald kam auch Kolbe; schon von Weitem rief er: »Wie gefällt Dir Griess?« »Ich glaube, er geht mit nach London« war die Antwort.

So kam es denn auch. Allerdings war die Rede davon gewesen, dass Griess vor seiner Uebersiedelung nach England noch promoviren wollte; allein er fand, wie es scheint, nicht mehr die Zeit dazu. Jedenfalls war er vier Wochen nach unserem Marburger Zusammentreffen in dem Laboratorium des *Royal College of Chemistry* bereits flott bei der Arbeit. Hier ist vielleicht der Ort, einige Worte über das Laboratorium zu sagen, in welchem unser Freund während der nächsten Jahre heimisch werden sollte und einige seiner schönsten Arbeiten ausgeführt hat.

Das Royal College of Chemistry wurde im Jahre 1845 von einer Gesellschaft von Männern gegründet, welche angeblich kein anderes Ziel im Auge hatten, als ihr Vaterland mit einer nach dem Muster des Liebig'schen Unterrichts-Laboratoriums eingerichteten chemischen Schule zu beschenken. Um die Mittel für den Bau und die Ausstattung eines Laboratoriums zu beschaffen, war der Weg beschritten worden, welcher in England bei ähnlichen Veranlassungen stets eingeschlagen wird. Man hatte ein Comité von hochgestellten, einflussreichen Männern gebildet, welche selbst mit erheblichen Summen einsprangen und zu freiwilligen Beiträgen aufforderten. In kurzer Frist war man in der Lage, die nöthigen Räumlichkeiten zu beschaffen und die Schule zu eröffnen. Die financiellen Angelegenheiten derselben wurden von einem Secretär besorgt, welcher unter einem von den Begründern zusammengesetzten Vorstande (*Council*) arbeitete. Anfangs ging Alles vortrefflich; bald aber zeigte es sich, dass doch nicht sämmtliche Mitglieder des Vorstandes sich so ganz ohne alle Nebenabsichten an der Gründung der Schule betheiligt hatten. Einige meinten, es müsse doch auch etwas Substantiales bei der Sache herauskommen; ein Landwirth sendete Bodenarten, ein Bergwerksbesitzer Mineralien, ein Weinhändler Weinproben, ein Arzt endlich Harn und anderweitige Secrete zur Untersuchung, und Jeder hoffte in der Form von Analysen den doppelten und dreifachen Belauf seines Jahresbeitrages herauszuschlagen. Es braucht nicht versichert zu werden, dass der mit der Leitung des neuen Instituts Betraute unter diesen Um-

ständen nicht auf Rosen gebettet war. Derartigen Ansprüchen konnte begreiflich nicht genügt werden. Glücklicherweise blühte die Schule über alle Erwartung, und dieser unzweifelhafte Erfolg war bestimmend für den Charakter der Anstalt. Der Vorstand änderte allmählich seine Zusammensetzung; der *quid pro quo* Elemente wurden immer weniger, und zuletzt bestand derselbe nur noch aus hochsinnigen Männern, wie Lord Ashburton, Sir James Clark, dem Leibarzte der Königin, Sir William Tite, dem Erbauer der *Royal Exchange*, Warren De La Rue, dem Grossindustriellen, gleich ausgezeichnet als Chemiker wie als Astronom, und Anderen, welchen ausschliesslich die Schule am Herzen lag. Dank der unablässigen Sorge und der erleuchteten Mitwirkung dieser Männer entfaltete sich das Royal College of Chemistry mit jedem Jahre erfreulicher, und als im Frühling des Jahres 1853 Dr. Lyon Playfair die chemische Professur an der mit dem *Museum of Practical Geology* in Jermyn Street verbundenen *Royal School of Mines* niederlegte, um den Lehrstuhl an der Universität Edinburg einzunehmen, ernannte die englische Regierung den Verfasser dieser Skizze zu seinem Nachfolger, indem sie gleichzeitig das Royal College of Chemistry als chemische Abtheilung der Bergschule adoptirte. Hiermit hatte sich begreiflich eine Wandlung von durchschlagender Bedeutung vollzogen; das College war nicht länger mehr eine isolirte chemische Lehranstalt, sondern lehnte sich an eine wohlorganisirte Schule an, in welcher auch die übrigen Naturwissenschaften in erwünschter Weise vertreten waren. An der Spitze der Schule standen nacheinander die beiden berühmten Geologen Sir Henry de la Beche und Sir Roderick Murchison; die Physik wurde von John Tyndall und George Gabriel Stokes, die Mechanik von Robert Willis, die Geologie von Andrew Ramsay, die Mineralogie von Warington Smyth, die Metallurgie endlich von John Percy vorgetragen.

Als Griess in der Eigenschaft eines supernumerären Assistenten in das Royal College of Chemistry eintrat, hatte sich diese glückliche Verschmelzung schon seit einigen Jahren vollzogen, und der Schule war bereits über die Grenzen von England hinaus Anerkennung zu Theil geworden.

Die Begründer des Royal College of Chemistry hatten, geleitet von einer sehr richtigen Würdigung der Londoner Verhältnisse, erhebliche Geldopfer nicht gescheut, um einen möglichst zugänglich gelegenen Platz für die in Aussicht genommene Anstalt zu gewinnen. Jedermann, der London kennt, weiss, dass Hanover Square dicht an der Stelle liegt, an welcher sich die beiden Hauptstrassen des westendlichen Verkehrs, Regent Street und Oxford Street, schneiden, und wo die Menschenwoge, welche unaufhaltsam durch die Strassen der Riesenstadt fluthet, am heftigsten brandet. Auf der linken Seite von Oxford Street,

westlich vom Regent Circus mit der Rückseite nach Hanover Square gewendet, war das liebe kleine College entstanden, an welche sich für mich Erinnerungen einer arbeitsvollen Jugend knüpfen, ein kleines Haus, der untere Stock in Quadern aufgeführt, der obere zwischen den breiten Fenstern eine elegante jonische Säulenstellung zeigend, und über den Fenstern die Inschrift:

ROYAL COLLEGE OF CHEMISTRY INSTITUTED 1845.

tragend.

Das Haus steht auch heute noch, aber das College ist schon seit Jahren nach South-Kensington ausgewandert, wo es mit den übrigen Hörsälen des Museum of Practical Geology Unterkunft in dem palatialen Gebäude der Royal School of Mines gefunden hat. Gegenwärtig hält der *General Medical Council of Education* seine Sitzungen in den alten Räumen des College.

Der neuen Schule eine Wohnstätte in Oxford Street zu finden war unzweifelhaft ein erspriesslicher Gedanke. »*The very name of Oxford Street is an advertisement*« pflegte ein praktisches Mitglied des Vorstandes zu sagen. Der Name eines Institutes, welcher alltäglich von Hunderttausenden die Strasse Passirenden gelesen wird, prägt sich dem Gedächtnisse ein. Es fehlte in der That nicht an wohlwollenden Gönnern, welche das Gedeihen der Anstalt ausschliesslich ihrer günstigen Lage zuschrieben. Diese Lage hatte indessen auch ihre Schattenseiten. Oeffnete man im Sommer die Fenster nach der Strasse, so war der Lärm der Lastwagen aller Art, der ununterbrochenen Reihe von Omnibussen, der ungezählten Cabs, das Gerufe der *Streethawkers* fast überwältigend. Aber der Müller hat sich schliesslich an das Geklapper der Mühle gewöhnt. Auch war die Erschütterung des Bodens durch das Holzpflaster bereits abgeschwächt, so dass es nur noch der Unterlage von dicken Kautschukplatten unter den Stellschrauben der Waagen bedurft hatte, um die Beunruhigung ihrer Schwingungen völlig zu beseitigen. Die verkehrreiche Strasse brachte indessen noch anderweitige und schwerer wiegende Uebelstände. Die unbefugten Besuche steigerten sich bis zur Unerträglichkeit. In einer Stadt wie die englische Metropole giebt es eine Anzahl von Menschen, welche nichts zu thun haben, mithin auch keine Ahnung von dem Werthe, welchen die Zeit für Andere hat, besitzen. Aber — was noch schlimmer war, — Abenteurer, Projectmacher, Schwindler aus aller Herren Länder schienen sich in der Themsestadt ein Rendez-vous gegeben zu haben. Auch unser Vaterland hatte sein Contingent gestellt, und Wer von Deutschen es in London zu leidlichem Auskommen gebracht hatte, wurde von diesen fahrenden Rittern, welche jeder Zeit in der Lage waren, eine kleine oder grössere Anleihe machen zu müssen, mit erstaunlicher Hartnäckigkeit heimgesucht. Die Herren

führten eine Liste — wir nannten sie die Proscriptionsliste —, und wehe Dem, dessen Name auf derselben verzeichnet war! Die centrale Lage des College war den Besitzern dieser Liste in hohem Grade erwünscht, und es war schliesslich ein Act der Nothwehr, dass ich meinem Laboratoriumdiener, einem biederen handfesten Irländer, die Weisung gab, Keinen mehr einzulassen, der sich nicht unzweifelhaft legitimirt hätte.

Diese Weisung wäre unserem Freunde Griess beinahe verderblich geworden. Eines Morgens war ich in meinem Laboratorium, welches dicht an der Eingangsthüre lag, beschäftigt, als ich einen erregten Meinungsaustausch hörte, welcher von der einen Seite in deutscher, von der anderen in englischer Sprache geführt wurde. Ich wusste schon aus Erfahrung, was das zu bedeuten hatte. Die Discussion wurde jedoch heftiger, und ich vernahm endlich die mit zorniger Stentorstimme ausgerufenen Worte: »Ich heisse Griess und bleibe hier«. Es war Zeit, dass ich intervenirte. Mein Cerberus war ganz verblüfft, als er sah, wie der Fremdling, dessen Eindringen in das Laboratorium er eben noch so diensteifrig bekämpft hatte, mit offenen Armen aufgenommen wurde. Griess war allerdings etwas eigenthümlich costumirt. Er trug einen Cylinder von Dimensionen, wie er seit Jahren in Oxford Street nicht mehr gesehen worden war. Um den Hals war ein rothes Tuch geschlungen. Ein leberbrauner Ueberzieher und »meergrüne« Beinkleider vervollständigten den Anzug. Ich konnte es daher meinem Richard — dies der Name des allseitig beliebten Laboratoriumsdieners — nicht so ganz übel nehmen, dass ihm der Leberbraune, trotz der »strammen Haltung«, deren er sich befleissigt hatte, etwas verdächtig vorgekommen war. Unnöthig zu sagen, dass der so unliebsam Empfangene nunmehr im Triumph in seine neue Stellung eingeführt wurde. Richard, völlig geknickt, stammelte eine »*apology*« nach der anderen, und sämmtliche Assistenten des Institutes, denen ich bereits von dem Erwarteten erzählt hatte, beeiferten sich, den Ankömmling auf das Freundlichste zu begrüssen, so dass der erste Eindruck schnell verwischt war. Ich schlug Griess vor, nach den Strapazen der Reise einige Tage auszuruhen und sich während dieser Zeit die »Löwen« von London anzusehen. Er lehnte aber diesen Vorschlag ab. »Ich bin nicht nach London gekommen«, sagte er, »um spazieren zu gehen, sondern um Ihnen bei Ihren Arbeiten zu helfen«. Und dabei blieb er. Er entledigte sich des Leberbraunen, zog aus der Seitentasche desselben eine nagelneue blaue Schürze hervor, und in weniger als einer Stunde, nachdem er die Schwelle des College überschritten hatte, war er an der Arbeit. Aus meinem Laboratoriumsjournal ersehe ich, dass seine erste Analyse eine Jodbestimmung in dem Trijodide des Nonäthyltriphosphoniums war, welches ich damals gerade dargestellt hatte.

Es kann mir begreiflich nicht in den Sinn kommen, alle die Versuche anzuführen, bei welchen ich mich, während der drei Jahre, in denen Griess mein Assistent war, seiner Unterstützung zu erfreuen gehabt habe, obwohl es nicht ganz ohne Interesse ist, an die Untersuchungen zurückzudenken, welche nöthig waren, um chemische Auffassungen, welche heute als selbstverständlich erscheinen, zur Geltung zu bringen. Neben der Arbeit über die Phosphorbasen, welche ich gemeinschaftlich mit meinem Freunde Auguste Cahours begonnen hatte und, nachdem derselbe wieder nach Frankreich zurückgekehrt war, allein fortsetzen musste, liefen Versuche über die Diamine her, welche naturgemäss an die früheren über die Monamine anknüpften. Nur wenige Fachgenossen, denen heute das Aethylendiamin und das Diäthylendiamin bei ihren Forschungen dient, erinnern sich noch, dass es einer langen Controverse mit Hrn. Cloëz bedurfte, um diesen beiden Körpern die Anerkennung der Stellung zu verschaffen, welche sie heute in dem Systeme der organischen Verbindungen unbestritten einnehmen.

Unter den zahlreichen Arbeiten der nächsten Jahre waren auch manche, welche zur Lösung praktischer Fragen, sei es im öffentlichen, sei es im Privatinteresse, ausgeführt wurden, und bei welchen Griess ebenso wie bei meinen rein wissenschaftlichen Hülfe leisten musste.

So hatte damals die East London Railway Company ein Project ausgearbeitet, welches den seit zwanzig Jahren vollendeten, aber unbenutzt gebliebenen Themse-Tunnel durch eine unter dem Flusse hingehende Eisenbahnlinie endlich zur Verwerthung bringen sollte. Diese Eisenbahn musste begreiflich auf beiden Seiten des Stromes eine erhebliche Strecke unterirdisch weitergeführt werden, um wieder bis zum Niveau der Strasse zu gelangen. Auf der linken Seite der Themse zog sich die projectirte Linie direct unter den London Docks hin, und man kann sich denken, dass von Seiten der Dock-Company lebhafter Widerspruch gegen den Plan erhoben ward. Die grossen Wein-Docks, hiess es, würden durch ein solches Unternehmen völlig unbrauchbar werden, denn die fortwährende Erschütterung des Bodens durch die Eisenbahnzüge würde den Wein nie zur Klärung kommen lassen. Es erfolgten lebhafte Erörterungen, zumal als diese Angelegenheit auf dem natürlichen Wege, den solche Projecte in England nehmen, vor ein Comité des Parlaments gelangte. Sofort wurden die Chemiker zu Rathe gezogen. Es handelte sich um die Frage, ob der Einwand der Weinhändler ein berechtigter sei. Allein der Fall war noch nicht vorgekommen, wenigstens waren in den Archiven der Wissenschaft keine Erfahrungen verzeichnet. Es mussten also Versuche angestellt werden, mit denen mein Freund Warren De La Rue und ich selber von Seiten der Company betraut wurden.

Nun ging's an's Experimentiren. Wir construirten schliesslich ein kleines Rädchen mit Gummifingern, welches von der Wasserleitung in Bewegung gesetzt wurde. Nun wurden Niederschläge erzeugt, welche sich sehr langsam zu Boden setzten, und die Flüssigkeit in zwei gleichgestaltete Gefässe gegossen, von denen das eine seinen Platz in dem ruhigsten Theile des Kellers erhielt, während das andere dicht neben das rotirende Rädchen gestellt wurde, dessen Gummifinger es in kurzen Zeitintervallen leicht berührten. Die Freude der Tunneleisenbahnbaulustigen war gross, als sich die Niederschläge in dem erschütterten Gefässe tagelang früher als in dem ruhig im Keller stehenden abgesetzt hatten. Heute benutzen die Züge nicht nur der East London, sondern auch der Metropolitan Railway Company den Themse-Tunnel.

Viel längere Zeit hat uns eine andere Arbeit in Anspruch genommen, welche leider keinen so befriedigenden Abschluss gefunden hat. Ehe im Jahre 1840 der Bau der neuen Parlamentshäuser von Sir Charles Barry begonnen wurde, hatte man begreiflich eine umfassende Untersuchung über das Material angestellt, welches für diesen monumentalen Prachtbau in Anwendung kommen sollte. Die Commission einigte sich endlich dahin, einen bei Bolsover Moor in Derbyshire brechenden Dolomit zu empfehlen. Man konnte aber von dort nicht die nöthige Menge Material beschaffen und war genöthigt, seine Zuflucht zu den Dolomiten aus den Brüchen von Aston in Yorkshire zu nehmen. Diese Wahl ist keine glückliche gewesen. Kaum waren zwanzig Jahre verflossen, seit man den Bau begonnen hatte — er war noch nicht in allen seinen Theilen fertiggestellt — als die Aussenseite an manchen Stellen in bedauerlicher Weise zu verwittern begann. Dünne Schichten lösten sich allmählich von der Mauer los und fielen nach einiger Zeit, oft in handgrossen Stücken, von den Wänden herab. An einigen sehr exponirten Theilen waren die üppigen, der englischen Spätgothik eigenen Ornamente von den Mauerflächen nahezu verschwunden. Nachdem verschiedene Sachverständige ohne Erfolg zu Rathe gezogen worden waren, erfolgte im Frühling des Jahres 1861 die Ernennung einer Commission (*Committee on the decay of the stone of the new Palace at Westminster*), deren Mitglieder sich nach Kräften bemühten, ein Mittel ausfindig zu machen, durch welches die Oberfläche des Steins gefestigt werden könnte. Unter Anderem war vorgeschlagen worden, diese Oberfläche mit Kieselsäureäther zu tränken, welchen Ebelmen in Berührung mit Luft sich in Hydrophan von bemerkenswerther Härte hatte verwandeln sehen. Zu dem Zwecke wurden die Ebelmen'schen Versuche in grossem Maassstabe wiederholt. Es stellten sich aber der Erzeugung grösserer Mengen von Kieselsäureäther so erhebliche Schwierigkeiten in den Weg, dass an eine Verwerthung desselben

für den gedachten Zweck nicht gedacht werden konnte. Griess war herzlich froh, als diese Arbeit, welche mehrere Wochen in Anspruch genommen hatte, fertig war. »Endlich«, sagte er, »kann man sich doch wieder einmal an salpetriger Säure erholen.«

Diese salpetrige Säure ist denn auch wirklich damals unser tägliches Brod gewesen. In der Abzugnische standen immer einige Entwicklungskolben, grosse Stücke arseniger Säure enthaltend, welche nur mit Salpetersäure übergossen zu werden brauchten.

An dieser Stelle dürfte es angezeigt erscheinen, die wichtigsten Ergebnisse, welche Griess während seiner Thätigkeit in dem Royal College of Chemistry der ausgiebigen Verwerthung dieses seines Lieblings-Agens verdankte, zu verzeichnen, allerdings nur in dürftigen Umrissen, denn im zweiten Theile dieser Skizze sind dieselben im Zusammenhang mit den übrigen ausführlich dargelegt. Da aber diese Arbeiten der Wissenschaft einen so mächtigen Impuls gegeben haben und noch geben, — denn einige der schönsten Ergebnisse der modernen Forschung wurzeln doch ganz eigentlich in dem Boden dieser Untersuchungen — will ich nicht unterlassen, auch einige Andeutungen bezüglich des Ursprungs der Griess'schen Versuche einzuschalten, über welchen mir, gelegentlich der Vorarbeiten für diese Skizze, zumal durch Hrn. Professor R. Schmitt erwünschte Aufklärung geworden ist.

Ausgangspunkt der Untersuchungen von Griess ist unzweifelhaft die Beobachtung von Piria[1]) gewesen, dass sich das Asparagin unter dem Einflusse der salpetrigen Säure in Aepfelsäure verwandelt, wobei sich die Hydroxylgruppe der Amidogruppe substituirt. Eine ähnliche Umbildung erleiden nach seinen Beobachtungen andere Amide. Dieses wichtige Ergebniss hatte Gerland[2]) veranlasst, in dem Kolbe'schen Laboratorium die Einwirkung der salpetrigen Säure auf die Amidobenzoësäure zu studiren, aus welcher bekanntlich im Sinne der Piria'schen Reaction Oxybenzoësäure entsteht. Bei seinen Versuchen waren des Oefteren Zwischenproducte erhalten worden, deren auch in der Abhandlung gedacht wird. Aufklärung dieser Zwischenproducte war die Aufgabe, welche Kolbe dem Studiosus Peter Griess gestellt hatte. Dieser, in alkoholischer Lösung operirend, entdeckte die Verbindung, welche wir heute Diazoamidobenzoësäure nennen. Von diesem Körper sind damals unzählige Analysen gemacht worden, ohne dass es gelungen wäre, seine Natur festzustellen. Namentlich wollten die Stickstoffbestimmungen, welche meist nach der Bunsen'schen Methode — Verbrennen im geschlossenen Rohr mit Kupfer und Kupferoxyd — ausgeführt wurden, keine über-

[1]) Piria, Lieb. Ann. LXVIII, 348 (1848).
[2]) Gerland, Lieb. Ann. XCI, 185 (1854).

einstimmenden Resultate liefern. Auch konnte man nicht daran denken, Dampfdichtebestimmungen der Substanz auszuführen, welche sich als eine gar nicht ungefährliche erwiesen hatte. In der That war bei einer der damals noch mit Holzkohle ausgeführten Verbrennungen eine furchtbare Explosion erfolgt, welche glühende Kohlen im ganzen Laboratorium umhergeschleudert und Griess nicht unerheblich im Gesicht verletzt hatte. Angesichts dieser Schwierigkeiten entschloss sich Griess, die Reaction an einfacheren Amidoverbindungen der aromatischen Reihe zu studiren, zumal am Amidonitro- und Amidodinitrophenol (Pikraminsäure), bei welchen Versuchen der Charakter der Umbildung sofort bestimmter zu Tage trat. So entstand die erste Veröffentlichung von Griess, deren in einem früheren Theil dieser Skizze bereits gedacht worden ist. (Vgl. 1023.) Eine Uebersetzung dieser Note habe ich, bald nachdem Griess in mein Laboraterium eingetreten war, nämlich im December 1858, unter dem Titel: *On new nitrogenous Derivatives of the Phenyl- and Benzoyl-Series* der Royal Society mitgetheilt.[1]) Ausser den beiden aus der vorläufigen Notiz in den »Annalen« bekannten Körpern werden in derselben noch weitere Verbindungen kurz erwähnt, welche mit Hülfe derselben Reaction aus dem Amidonitrochlorphenol, aus der Amidobenzoësäure, dem Anilin und Nitranilin erhalten werden. Die meisten der hier verzeichneten neuen Ergebnisse stammen noch aus Versuchen, welche in Marburg angestellt worden waren. Die erste Mittheilung über die Fortsetzung der Arbeit in London war in einer kurzen Abhandlung enthalten, welche unter dem Titel: *On a new Method of Substitution; and on the formation of Jodobenzoic, Jodotoluylic and Jodanisic acids*[2]) im Januar 1860 der Royal Society vorgelegt wurde. Aus dieser Veröffentlichung erfahren wir die wichtige Thatsache, dass sämmtliche durch salpetrige Säure aus den Amidokörpern erzeugten Verbindungen unter dem Einflusse von Halogenwasserstoffsäuren 1 Mol. dieser Säuren unter Entwickelung von 1 Mol. Stickstoff aufnehmen. Eine weitere der Royal Society im Juli 1860 zugegangene Abhandlung führt den Titel: *New compounds produced by the substitution of Nitrogen for Hydrogen.*[3]) In derselben finden wir die Methode eingehender dargelegt; man arbeitet am besten in alkoholischer Lösung. Ferner werden die Producte beschrieben, welche bei der Einwirkung der salpetrigen Säure auf eine Reihe aromatischer Amidosäuren sowie auf zwei Nitraniline und endlich auf Bromanilin entstehen. Zwei weitere Mittheilungen werden der Royal Society im Mai des Jahres 1861 gemacht. Die eine: *On a new Class of organic Bases in which Nitrogen is substituted for Hydrogen*[4]) giebt eine Zusammenstellung der stickstoffsubstituirten Derivate des Anilins und seiner Homologen. Es sind schwache, meist gut krystallisirte Basen, welche sich leicht

[1]) Proceedings IX, 594, 1858.
[2]) Proceedings X, 309.
[3]) Proceedings X, 591.
[4]) Proceedings XI, 263.

unter heftiger Detonation zersetzen. Mit den Säuren geben sie nur schwierig Salze, wohl aber mit Platin- und Goldchlorid. Die Lösung der Anilinderivate liefert unter dem Einflusse des Wassers Phenol, unter dem des Schwefelwasserstoffs Phenylmercaptan. In der andern Abhandlung: *Reproduction of non-nitrogenous acids from amidic acids*[1]) wird gezeigt, dass sich die stickstofffreien Säuren, welche zunächst amidirt und dann azotirt worden sind, aus den letzterhaltenen Verbindungen durch Behandlung mit heissem Alkohol regeneriren lassen. Die letzte Mittheilung über in dem College of Chemistry angestellte Versuche, welche der Royal Society im December 1862 vorgelegt wurde, führt den Titel: *On some new Compounds obtained by Nitrogen-substitution, and new Alcohols derived therefrom.*[2]) In dieser Abhandlung zeigt Griess, dass sich die Salpetrigsäure-Reaction auch auf Diamine anwenden lässt. Das aus dem Benzidin entstehende Product liefert bei der Behandlung mit Wasser den zweisäurigen Alkohol, den wir heute Diphenol nennen; aus Naphtylamin entsteht unser heutiges Naphtol. Eine Zusammenfassung der ganzen Reihe dieser bewundernswürdigen Forschungen hat Griess erst später, im Juni 1864, der Royal Society vorgelegt.[3])

Ausser den hier flüchtig angedeuteten Arbeiten hat Griess im College of Chemistry noch zwei kleine Untersuchungen, die eine in Gemeinschaft mit A. Leibius, über die Verbindungen des Cyans mit den Amidosäuren, die andere mit C. A. Martius, über das Aethylenplatinchlorid, ausgeführt.

Aus dem vorstehend Mitgetheilten erhellt, mit welcher Ausdauer Griess in London gearbeitet hat. Wenn ich Morgens gegen 9 Uhr in das College kam, war Griess oft schon einige Stunden fleissig gewesen, und der Duft der salpetrigen Säure, welcher dem Eintretenden entgegenwehte, liess keinen Zweifel, womit er sich beschäftigt hatte. Oft genug konnte er sich bis in die tiefe Nacht hinein nicht von dem Laboratorium losreissen, und gelegentlich, wenn ich, aus einer späten Abendgesellschaft nach Hause gehend, durch Oxford Street kam, bekundete mir ein vereinzeltes Licht im College, dass mein Herr Assistent noch an der Arbeit war. Auch der Sonntag war keine Erholung für Griess, denn während seine Kameraden stromaufwärts und stromabwärts auf der Themse ihre Ausflüge in die herrliche Umgebung der englischen Metropole machten, war Griess in Oxford Street einsam bei der Arbeit. Ganz allein ist er indessen doch nicht immer gewesen. Ich war damals auch noch ein fleissiger Mann und pflegte, wenn besonders interessante Versuche im Gange waren, statt meine Freunde in Stamford Hill oder Wandsworth zu besuchen, ab und zu einen Sonntag im Laboratorium zuzubringen und mit Griess zu arbeiten.

---

[1]) Proceedings XI, 266. [2]) Proceedings XII, 418. [3]) Proceedings XIII, 375.

Indem ich an unser gelegentliches sonntagliches Zusammentreffen im Laboratorium zurückdenke, fällt mir eine ergötzliche Episode ein, aus welcher uns Griess besonders gut gelaunt entgegentritt. Eines Sonntag Morgens hatte mich Dr. Geyger nach dem Laboratorium abgeholt; Griess war schon da. Nach gegenseitiger Begrüssung sagte Griess: »Ich habe heute Morgen eine merkwürdige Endeckung gemacht.« »Was ist es?« »Rathen Sie einmal!« »Was anders wohl als eine neue explosive Anilinverbindung?« »Weit gefehlt. Meine Entdeckung ist überhaupt keine chemische, sondern eine zoologische.« »Wir sind im höchsten Grade gespannt.« »Nun,« sagte Griess, »Sie wissen vielleicht noch nicht, dass die Mäuse in England weiss und nicht grau sind.« »Wie kommen Sie dazu, uns einen solchen Bären aufbinden zu wollen?« »Ich werde es Ihnen sofort beweisen,« sagte Griess, »Sie müssen aber mäuschenstill sein.« Und dabei holte er aus der *Sandwichbox,* in welcher er sein Frühstück mitgebracht hatte, ein Schinkenbrod hervor, zerschnitt den Schinken in kleine Stücke und warf dieselben in das anstossende Zimmer, dessen Thüre er soweit schloss, dass nur ein schmaler Spalt blieb, durch welchen wir hineinsehen konnten. Schon nach wenigen Augenblicken vernahmen wir das Trippeln kleiner Füsschen, und sofort kam in der That eine weisse Maus nach der andern aus ihrem Versteck hervor. Schon hatte sich eine ganz nette Gesellschaft dieser hübschen Thierchen versammelt, welche das ihnen von Griess gebotene Frühstück mit grossem Wohlbehagen zu verzehren schienen. Bei dem ersten Wort begreiflich stob das lustige Völkchen auseinander. Mir war die Geschichte natürlich sofort klar. Ich hatte kurz vorher in meiner Vorlesung die anästhetische Wirkung des Chloroforms auf den thierischen Organismus gezeigt, die damals noch etwas weniger bekannt war wie heute, und zur Illustration ein paar weisse Mäuse gewählt. Der Versuch war auch trefflich gelungen. Die Thierchen waren aber nach Entfernung der Glocke sehr bald wieder zur Besinnung gekommen und, unangenehm berührt von dem Gelächter der Studenten, verständig genug gewesen, sich schleunigst aus dem Staube zu machen.

Obwohl nun mein Verkehr mit Griess während der drei Jahre, die er in London verlebte, mit Ausnahme der Ferien ein fast täglicher war, so bin ich doch mit ihm vielleicht weniger intim bekannt geworden als mit den meisten meiner Assistenten. Der Grund ist, dass wir ausser dem Laboratorium verhältnissmässig nur wenig zusammengetroffen sind. Er hatte noch immer eine heilige Scheu vor dem Englischen. Wenn man ihn zu Tische lud, und er war nicht überzeugt, dass die Tischgesellschaft ausschliesslich oder doch ganz vorwaltend aus Deutschen bestand, so hatte er stets eine plausible Ausrede zur Hand. Aus diesem Grunde haben auch die trefflichen englischen Anverwandten meiner Frau, welche es sich wahrhaft angelegen sein liessen,

meine jungen Landsleute bei sich zu sehen, um ihnen einen Einblick in das englische Leben zu eröffnen, bei Griess nur wenig Gegenliebe gefunden. Gleichwohl war unser Freund eine ganz gesellige Natur, wie sich dies ja auch bereits aus seinen Marburger Traditionen zu Genüge ergiebt. Seine Lust an fröhlicher Kameradschaft war ihm auch in London nicht ganz abhanden gekommen, auch fehlte es nicht an Gelegenheit, ihr gerecht zu werden.

Während der Jahre, welche Griess in London verlebte, hatte sich in dem Laboratorium eine nicht unerhebliche Anzahl junger strebsamer Landsleute zusammengefunden, von denen die meisten später hervorragende Stellungen, wenn auch nicht immer auf dem damals von ihnen bebauten Gebiete eingenommen haben. Ich will einige derselben nennen, mit denen Griess in besonders freundlichem Verkehr gestanden hat. Da waren Jacob Volhard, heute Professor in Halle, A. Leibius, gegenwärtig Münzmeister von Sydney in Australien, C. A. Martius und P. W. Hofmann, zur Zeit ausgezeichnete Vertreter der chemischen Industrie in Deutschland, Dr. A. Geyger, bei seinem zu früh' erfolgten Tode Mitglied des Deutschen Patentamts, M. Holtzmann, heute Privatsecretär des Prinzen von Wales, A. Bopp, gegenwärtig Director der Gresham-Lebensversicherungsgesellschaft. In vielfacher Beziehung mit den Genannten und zumeist mit unserem Freunde Griess stehend, obwohl nicht dem College angehörend, muss hier noch Hugo Müller genannt werden, damals chemischer Berather der Firma Thomas De La Rue & Co., heute einer der einflussreichsten Chefs dieses weltberühmten Hauses. Mit den Engländern pflegte Griess schon der Sprache wegen weniger in Berührung zu kommen. Doch war er auch mit den beiden englischen Assistenten des Instituts, mit C. E. Groves, heute Professor der Chemie am St. Bartholomäus-Hospital in London, und mit Herbert Mac Leod, gegenwärtig Professor am Indian College, Coopers Hill, bestens befreundet.

Mit keinem dieser jungen Männer hat Griess während seines Aufenthaltes in London mehr verkehrt als mit A. Bopp, und da ich, wie bereits bemerkt, nur wenig Gelegenheit gehabt habe, mit dem Alltagsleben unseres Freundes ausser dem Laboratorium bekannt zu werden, so ist es mir ein besonderes Vergnügen, einen Brief des Genannten, welcher als intimer Freund jahrelang mit ihm in London zusammengewohnt hat, an dieser Stelle einzuflechten:

Wien, 10. Februar 1892.

Mit Vergnügen erfülle ich Deinen Wunsch, Dir Einiges über meine Beziehungen zu Freund Griess während unseres gemeinsamen Aufenthaltes in London mitzutheilen. Dabei versetze ich mich gern in jene Jahre zurück, welche ich zu den schönsten meines Lebens rechne. Haben sie mich ja doch auf den Weg geführt, auf welchem ich in meine gegenwärtigen Verhältnisse gelangt bin!

Griess kam im Jahre 1858, einige Wochen später als ich selber, nach London, wo er zuerst mit seinem gleichzeitig dort eingetroffenen Landsmann Dr. Ulrich zusammenwohnte. Ich hatte das Glück, in demselben Raume des Royal College of Chemistry mit Griess zu arbeiten, und bei seinem offenen, jovialen Wesen konnte es nicht fehlen, dass sich zwischen uns alsbald ein angenehmer Verkehr herausbildete. Seine ungleich grössere chemische Erfahrung stand mir jeden Augenblick zur Verfügung, während ich ihm wieder mit meinem Englisch aushelfen konnte, in welchem Griess unglaublich langsame Fortschritte machte. So kam es, dass er mir nach Ablauf eines Jahres, nachdem er sich von Ulrich getrennt hatte, vorschlug, eine gemeinsame Wohnung zu nehmen, worauf ich gerne einging, da mir Griess eine durchaus sympathische Persönlichkeit war, und wir uns gut vertrugen, was bei ihm nicht mit Jedem der Fall war. Ein passendes Quartier mit zwei Schlafzimmern und einem Wohnraum war alsbald in Stanhope Street, Regents Park, nicht allzuweit von Fitzroy Square und Oxford Street, gefunden. Dort haben wir zwei Jahre lang mit einander gehaust, ohne dass Einer von uns jemals diese Gemeinschaft zu bereuen gehabt hätte.

Griess lebte während seines Aufenthalts in London ausserordentlich zurückgezogen. Der Grund hiervon lag einestheils darin, dass er während des Tages mit rastlosem Fleiss im Laboratorium arbeitete und des Abends beim Thee und ungezählten Pfeifen Tabak die chemischen Zeitschriften las, anderntheils aber in seinen pecuniären Verhältnissen, denn er hatte noch Schulden in Marburg abzutragen. Der Umgang Griess' beschränkte sich fast ausschliesslich auf seine deutschen Mitarbeiter im College. Grosse Stücke hielt er auf Dr. Leibius, P. W. Hofmann, Martius, Volhard, Geyger, Holtzmann, ganz besonders aber auch auf Dr. Hugo Müller, der allerdings nicht dem College angehörte. Mit Dr. Ulrich, welcher später Assistent am St. Bartholomäus-Hospital wurde und dort durch Einathmen von Methylquecksilberdampf ein so trauriges Ende fand, hatte Griess schon bei Prof. Kolbe in Marburg gearbeitet, doch vertrug er sich mit dem etwas pedantischen Collegen nicht gut. Wir fanden uns während des ersten Winters wöchentlich einmal bei Dr. Leibius zusammen, welcher einen trefflichen Punsch zu brauen verstand und auch über ein Clavier verfügte. Da ging es sehr heiter zu, es wurde gesungen, und Griess spielte mit ziemlicher Fertigkeit Tänze und dergleichen anspruchslose Musikstücke. Griess war ein grosser Verehrer classischer Musik und versäumte selten eines der beliebten »Monday popular Concerts« in St. James' Hall, wo wir mit Entzücken dem Spiel Joachim's und anderer hervorragender Künstler lauschten. Die Oper, das Theater überhaupt, wurde fast nie besucht, dagegen des Oefteren Exeter Hall, wo Oratorien aufgeführt wurden.

Griess war eine urdeutsche Natur, die sich nur schwer und mit Widerwillen in englische Sitten und Gebräuche fand. Seine äussere Erscheinung erregte Anfangs, nicht ganz mit Unrecht, die Heiterkeit der englischen Studenten; denn die gedrungene Gestalt mit übermässig langen Armen, in etwas auffallende Farben gekleidet und bedeckt mit einem absonderlich geformten Cylinder machte den Eindruck des Ungewöhnlichen.

Dies änderte sich jedoch bald, und Griess kleidete sich mit grosser Sorgfalt, wobei ihm zu Statten kam, dass unser Landlord Schneider und ein Mann von Geschmack war.

Schwer auch konnte sich Griess im Anfang mit der englischen Küche der verschiedenen »dining rooms« in der Nähe des College befreunden. Um so grösser war seine Befriedigung, als eines Tages in der nicht eben eleganten Umgebung von Soho Square eine deutsche Kneipe entdeckt wurde, in welcher seinen heimathlichen Aspirationen volle Gerechtigkeit wurde. Dort gab es zu civilen Preisen Sauerkraut, Leberklösse und andere vaterländische Gerichte, vor Allem aber deutsches Bier, welchem — seltsam genug — der zukünftige wissenschaftliche Berather einer der grössten englischen Brauereien, damals wenigstens, den entschiedenen Vorzug vor den edelsten englischen Bieren gab; ausserdem wurden auch einige deutsche Zeitungen gehalten. Von da ab war diese etwas zweifelhafte Kneipe häufig der Sammelpunkt der chemischen Collegen deutscher Nation, und es ging oft sehr lebhaft her. Die übrige Gesellschaft, welche da anzutreffen war, trug ein internationales Gepräge, darunter befanden sich einige politische Flüchtlinge. Es war um das Jahr 1859. Die italienischen Einheitsbestrebungen und der sogenannte Verfassungsconflict in Preussen gaben reichlich Stoff zu politischen Discussionen, woran sich Griess, welcher diesen Vorgängen reges Interesse entgegenbrachte, mit Eifer, manchmal sogar mit Leidenschaftlichkeit, betheiligte.

Griess war eine durchaus heitere Natur und gab sehr oft launige Schilderungen aus seiner kurzen Dienstzeit als kurhessischer Husar wie auch aus seiner Studienzeit in Marburg und München. Auch bei der Arbeit im Laboratorium war er stets guter Dinge und zu Scherz, zuweilen auch zu kleinen Hänseleien seinen Collegen gegenüber, aufgelegt, welche irgend eine schwache Seite hatten. Niemals aber hatten diese im Grunde harmlosen Reibereien etwas Verletzendes, wie denn überhaupt Griess ein Mensch von durchaus vornehmer Denkungsweise und ein stets hilfsbereiter College war, dem ich ein dankbares und freundliches Andenken bewahren werde.

August Bopp.

PS. Ich lege diesem Brief eine kleine Farbenskizze bei, in welcher ich Griess bei seinem Eintritt in das College zu verewigen versucht habe.

Griess war nunmehr bereits drei Jahre lang in meinem Laboratorium thätig gewesen. Wie frei er sich dort bewegte, und wie erfreulich sich zumal auch seine eigenen wissenschaftlichen Arbeiten gestaltet hatten, er befand sich immerhin in einer abhängigen Stellung, welche überdies keinerlei Aussicht für die Zukunft bot. Ein angehender Dreissiger, fühlte er das Bedürfniss nach einem weiteren Wirkungskreis; auch hatte ich es für meine Pflicht gehalten, ihn wieder und wieder zu ermuntern, nach einem solchen Umschau zu

halten, wiewohl ich mir der Lücke bewusst war, welche durch sein Ausscheiden in meinem Laboratorium entstehen würde. Es war mehrfach von der Habilitation auf einer deutschen Universität die Rede; allein abgesehen davon, dass ihm die Mittel fehlten, um sich längere Zeit als Privatdocent selbständig zu erhalten, hatte er auch keine Freude am Unterricht. Während seines dreijährigen Aufenthaltes in dem Royal College of Chemistry hat er sich kaum jemals in dem Unterrichtslaboratorium blicken lassen. Da fand sich glücklicherweise eine Stellung, welche seinen Wünschen in jeder Beziehung zu entsprechen schien.

Griess hatte in meinem Hause die Bekanntschaft eines Mannes gemacht, dem es beschieden war, einen tiefgreifenden und — sagen wir sofort — einen glückbringenden Einfluss auf den Lebensgang unseres Freundes zu üben. Dieser Mann war Dr. Heinrich Böttinger, und es ist mir eine wahre Freude, dass es mir heute, wenn auch verspätet, vergönnt ist, dem Gedächtnisskranze, den ich dem jüngeren Fachgenossen widme, auch ein Blatt der Erinnerung an einen älteren, leider auch bereits längst dahingeschiedenen Jugendfreund einzuflechten, dem wir, Griess sowohl wie ich selber, zu lebhaftem Dank verpflichtet waren.

Böttinger, geboren am 24. September 1820 in Heilbronn, war ein Studiengenosse von mir, wenn man mit diesem Namen Denjenigen bezeichnen darf, welcher seine Studien beginnt, wenn der Andere die seinigen vollendet. Er war im Jahre 1843 nach Giessen gekommen, zur Zeit, als ich schon im Begriffe stand, nach Bonn überzusiedeln, so dass wir nur noch eine kurze Frist in der Lahnstadt mit einander verlebten. In jener Zeit hatte der Zudrang zu dem Giessener Laboratorium seinen Höhepunkt erreicht, und der etwas spät Eingetroffene war froh gewesen, noch einen Platz in der Will'schen Filiale zu erhalten. Dort wurden damals mit Vorliebe Aschenanalysen ausgeführt, deren Wichtigkeit durch die epochemachenden Arbeiten Liebig's auf dem Gebiete der Agriculturchemie bereits allgemein anerkannt war. Böttinger debutirte daher mit der sorgfältigen Analyse der Asche verschiedener Coniferen, welcher sich später eine sehr dankenswerthe Untersuchung über das Verhalten verschiedener Metalloxyde gegen schweflige Säure und schwefligsaures Ammonium anschloss. Die beiden letztgenannten Verbindungen waren von Berthier als vielfach anwendbare Agentien für Scheidungen in der analytischen Chemie empfohlen worden. Böttinger fand, dass diese Anwendbarkeit eine ausserordentlich beschränkte ist, und zeigte bei dieser Gelegenheit an zahlreichen Beispielen, wie verschieden das Verhalten der Metalloxyde ist, wenn sie allein und wenn sie nebeneinander in einer Lösung auftreten. Ich war mit Böttinger in Giessen

nur selten und flüchtig zusammengetroffen, hatte mich aber gleichwohl zu dem frohen, lebensfrischen jungen Manne lebhaft hingezogen gefühlt.

Es war mir daher von besonderem Interesse, als ich später hörte, dass auch ihn, fast gleichzeitig mit mir, sein Weg nach dem Inselreiche geführt hatte. Auf Liebig's und Will's Empfehlung hatte er eine Stellung als Assistent in dem Laboratorium des Dr. Stenhouse in Glasgow gefunden und war schliesslich als Chemiker in der berühmten Brauerei von Messrs. Allsopp & Sons in Burton on Trent eingetreten. Im Laufe von wenigen Jahren war er durch seine umfangreichen Kenntnisse, durch seine hervorragende praktische Befähigung, zumal aber auch durch seine unbezwingliche Thatkraft als Oberbrauer (*Head brewer*) an die Spitze dieses kolossalen Betriebes gelangt. Mit freudiger Theilnahme hatte ich die eigenthümliche Laufbahn meines Landsmannes verfolgt, aber — seltsam genug — obwohl wir beide schon seit Jahren in dem gastlichen Altengland eine Heimstätte gefunden hatten, wir waren einander nicht wieder begegnet. Es bedurfte eines absonderlichen Zwischenfalles, um uns wieder zusammenzuführen und die an den Ufern der Lahn lose geschürzte Beziehung am Strande der Themse zu einem dauernden Freundschaftsbunde zu gestalten.

Im Frühling des Jahres 1852 hatte Payen, Professor der Chemie am *Conservatoire des arts et métiers* in Paris, in einer populären Vorlesung die ebenso unvorsichtige wie einfältige Mittheilung gemacht, dass die englischen Brauer die Bitterkeit des *Pale Ale* durch einen Zusatz von Strychnin zu erhöhen pflegten. Diese Angabe gerieth in ein französisches Journal und von da begreiflich in die englische Presse, und im Laufe einer Woche gab es von »Landsend bis John o'Groat's« kein Blatt oder Blättchen, welches verabsäumt hätte, seinen Lesern diese haarsträubende Geschichte aufzutischen. Kaum zu glauben, aber unzweifelhaft: es fanden sich in England Leute und in der That recht viele Leute, welche sich durch diesen Blödsinn in Schrecken versetzen liessen. Im Laufe einiger Wochen berichteten die Londoner Bierverleger an die Firma Allsopp & Sons in Burton, dass sich der Absatz des Pale Ale merklich vermindert habe. Nun musste Abhülfe geschaffen werden, und so erschien denn eines Morgens Heinrich Böttinger in London, um mit mir zu berathschlagen, was in dieser Nothlage zu thun sei. Er hatte den Herren in Burton vorgeschlagen, bei mir anzufragen, ob ich es unternehmen wolle, einen Artikel zu schreiben, welcher die Haltlosigkeit der Beschuldigung des französischen Chemikers nachweisen und das Vertrauen John Bull's in die Reinheit des Burton Ale wieder herstellen werde. Es war mir nicht schwer, meinen Freund zu überzeugen, dass ein solcher von mir geschriebener Artikel der von ihm vertretenen Firma nichts nützen könne, und dass der einzige Mann in England, dessen Name mit

hinreichendem Gewicht in die Waagschale fallen würde, Thomas Graham sei. Letzteren suchte nun Böttinger für die Aufgabe zu gewinnen; dies gelang ihm auch, aber Graham's oft erprobte Freundschaft bestand darauf, dass ich mich an den zu dem Ende auszuführenden Arbeiten betheiligen solle.

Die nunmehr angestellten Versuche, bei denen uns Böttinger auf das Thätigste unterstützte, lehrten nun zunächst, dass einem Bier absichtlich zugesetzte minimale Mengen Strychnin demselben durch Schütteln mit frisch geglühter Thierkohle leicht entzogen, und aus der Kohle durch Kochen mit Alkohol zurückgewonnen werden können. Nachdem auf diese Weise eine einfache und zuverlässige Methode für den Nachweis des Strychnins im Bier festgestellt war, wurden Proben von Allsopp's Pale Ale aus den Kellern zahlreicher Londoner Bierverleger, den sogenannten *Bottlers*, geprüft, und in keinem derselben selbstverständlich eine Spur von Strychnin aufgefunden. Die Firma sorgte begreiflich dafür, dass unser Bericht nicht unter den Scheffel gestellt wurde. Er wurde nicht in Tausenden sondern in Hunderttausenden von Exemplaren abgedruckt und über den ganzen biertrinkenden Erdkreis verbreitet. Was ursprünglich Zurückweisung einer lächerlichen Verdächtigung gewesen war, musste schliesslich als zugkräftige Reclame dienen; man konnte in kein Eisenbahncoupé, in keinen Omnibus, in kein Cab steigen, ohne unsern Bericht angeheftet zu finden. Selbst Liebig interessirte sich für die Sache und hat eine deutsche Uebersetzung des Berichtes in die »Annalen« aufgenommen.[1]) Ja, es fehlte nicht an Solchen, welche behaupteten, dass die Firma Allsopp & Sons aus der dummen Bezichtigung des englischen Pale Ale ein erkleckliches Geschäft gemacht habe. Freund Böttinger aber blieb im Royal College of Chemistry für lange Zeit ein populärer Mann. Er hatte eingedenk der Wahrheit, dass eine Arbeit schneller von Statten geht, wenn man mit dem Material nicht zu geizen braucht, die für unsere Analysen erforderlichen Proben so reichlich bemessen, dass nach Vollendung der Arbeit mehrere Hundert Flaschen des besten Burton Ale übrig geblieben waren, und da Graham, der selten Bier trank, grossmüthig auf seinen Antheil an demselben verzichtete, so waren die *beaux restes* der Untersuchung in mein Laboratorium, wo die Versuche gemacht worden waren, übergegangen. Dass der überdies analytisch geprüfte Biersegen, obwohl er unter dem Verschlusse der Herren Assistenten lag, sehr lange vorgehalten habe, soll nicht behauptet werden.

Die auf chemischem Wege bewerkstelligte Ehrenrettung des Pale Ale hatte aber auch noch andere dauerndere und wichtigere Er-

[1]) Lieb. Ann. LXXXIII, 39.

rungenschaften im Gefolge. In erster Linie brachte sie mich wieder mit Heinrich Böttinger in nähere Beziehungen, die sich schnell zu einem mit jedem Jahre inniger gestalteten Freundschaftsverhältnisse entwickelten. London übt — wie könnte es anders sein? — auf die in der Provinz Wohnenden eine Anziehung aus, der so leicht Keiner widersteht. Auch Böttinger kam gern auf einige Tage nach der Metropolis und war dann ein stets gern gesehener Gast in meinem Hause. Zu solchen Ausflügen nach London fand sich häufig genug geschäftliche Veranlassung. Die Strychnin-Episode hatte der Chemie in Burton on Trent zu einem Ansehen verholfen, welches ihr bislang versagt geblieben war.

Bei kleinen Betriebsstörungen, welche sich selbst in der berühmten Allsopp'schen Brauerei von Zeit zu Zeit ereigneten, wurde Böttinger nach London gesandt, um Graham zu consultiren, der dann niemals unterliess, mich in's Schlepptau zu nehmen. Mehr als einmal waren wir so glücklich, im Verein mit Böttinger, welcher, ein scharfer Beobachter, in der Regel die Ursache der Störung bereits erkannt hatte, das geeignete Mittel in Vorschlag zu bringen. Aber es kamen auch Fälle vor, in denen die von uns vorgeschlagene Behandlung nicht die geringste Abhülfe brachte. Wir erfuhren bei dieser Gelegenheit, wie glücklich eine erfolgreiche Kur dem Arzte über Misserfolge hinweghilft. Das Vertrauen in unsere Kunst war so schnell nicht erschüttert. In einer gewissen Periode — ich glaube, es war in der Mitte der 50er Jahre — hatte das Pale Ale eine etwas röthlichere Farbe angenommen, als es gewöhnlich besass. Der Unterschied in der Farbe war nicht sonderlich auffallend; es bedurfte in der That eines Kennerauges, um denselben wahrzunehmen. Aber, was schlimmer war, auch der Geschmack hatte gelitten. Das Uebel, damals mit dem Namen *Fox desease* bezeichnet, welches sich übrigens auch in anderen Burtoner Brauereien gezeigt hatte, liess allerdings zeitweilig nach; gleichwohl veranlasste es Betriebsstörungen, wie sie in den dortigen Brauereien noch nicht vorgekommen waren. Wir wurden natürlich aufgefordert, Abhülfe zu schaffen. Allein alle Versuche, die wir machten, dem Uebel auf die Spur zu kommen, waren vergeblich, und wir konnten uns schliesslich nicht verhehlen, dass wir am Ende unserer Weisheit angekommen waren. Aber Freund Böttinger wusste wieder, wie so oft schon, Rath. Er behauptete grossmüthig, er müsse sich in der Diagnose geirrt haben. Sofort ging uns aber auch die Aufforderung zu, schleunigst nach Burton zu kommen, um an Ort und Stelle Beobachtungen anzustellen. Nicht ohne einige Beklemmungen leisteten wir dieser Aufforderung Folge und reisten, um unsere Vorlesungen nicht zu unterbrechen, während der Pfingsttage nach Burton, wo wir mit grosser Auszeichnung aufgenommen wurden. Ich erinnere mich zumal eines von Hrn. Henry Allsopp auf seinem Landsitze Fore-

mark Hall veranstalteten opulenten Diners, bei welchem wir zu der Ueberzeugung gelangten, dass die Bierbrauerei zu den empfehlenswerthesten chemischen Gewerben zählt. Es wurde uns zwar mitgetheilt, dass diese in der Nähe von Repton, der Hauptstadt des angelsächsischen Königreichs Mercia, gelegene Besitzung nicht Hrn. Allsopp's Eigenthum sei, sondern dass er sie von der Familie Burdett gepachtet habe; gleichwohl war der Habitus seines Haushalts ein so vornehmer, dass man schon damals einer Standeserhöhung entgegensah. Diese ist denn auch, allerdings erst viel später, erfolgt. Im Jahre 1880 wurde Hr. Henry Allsopp Baronet, um zwei Jahre später mit dem Titel Lord Hindlip in die englische Aristokratie aufgenommen zu werden.

Wir durften auch im Uebrigen mit unserer Reise nach Burton zufrieden sein; waren wir aber auch diesmal wieder vom Glücke begünstigt gewesen — denn noch während unseres ebenso angenehmen wie instructiven Aufenthaltes hatte sich eine Verminderung der unliebsamen Rothfärbung gezeigt — ich habe gleichwohl bis auf den heutigen Tag meine Zweifel, ob unsere Rathschläge auch nur den geringsten Antheil an dieser erfreulichen Besserung hatten, welche vielleicht ausschliesslich einer veränderten Beschaffenheit der angewendeten Materialien zuzuschreiben war. Die sehr gefürchtete »Fuchskrankheit« ist indessen später noch mehrmals — fast immer in der Periode, in welcher die Wirkung der Hefe anfängt zu erlahmen — aufgetreten, jetzt aber, wie ich von meinem Freunde Cornelius O'Sullivan höre, schon seit langer Zeit völlig verschwunden. Letzterer glaubt, dass sie durch einen eigenthümlichen »kurzen dicken« Bacillus bedingt gewesen sei, welcher sich in unreifer Gerste entwickelt. Die Bacillenjagd hatte indessen damals noch nicht begonnen. Was nun aber auch die Ursache der Krankheit gewesen sein mag, man schien mit unserem Krankenbesuch vollkommen zufrieden zu sein, wenigstens glaubten wir dies aus dem fürstlichen Honorar schliessen zu sollen, welches uns wenige Tage nach unserer Rückkehr zuging. Aber mehr noch: in Burton begann sich nachgerade ein lebendiges Interesse für das Studium der Chemie zu regen. Die jungen Herren, welche in den dortigen Brauereien — keineswegs nur in der Allsopp'schen — thätig waren, wurden Einer nach dem Anderen nach London gesendet, um sich chemisch auszubilden, eine Aufgabe, die sie sich in der Regel gern gefallen liessen, da ihnen Zeit genug blieb, auch noch anderweitigen Studien nachzugehen. Da Graham keine Schüler annahm, so traten diese Jünger des Gambrinus fast ausnahmslos in das Royal College of Chemistry ein, in welchem während einer Reihe von Jahren die wissensdurstige Jugend von Burton unausgesetzt vertreten war. Auch heute noch freue ich mich, eine stattliche Anzahl von Schülern in angesehenen Stellungen dort zu wissen, unter denen ich zumal meines

ehemaligen Assistenten in London und Berlin, meines jetzigen Freundes Cornelius O'Sullivan, bekannt durch seine schönen Versuche über die Kohlenhydrate, mit Vorliebe gedenke.

Die in so glücklicher Weise mit den Biermagnaten an den Ufern des Trent angeknüpften Beziehungen sollten schliesslich noch einen bestimmenden Einfluss auf den Lebensgang unseres Freundes Griess gewinnen. Im Laufe des Jahres 1861 hatte sich der Verkehr mit Burton besonders lebhaft gestaltet. Heinrich Böttinger war zu verschiedenen Malen und in der Regel auf etwas längere Zeit in London gewesen. Dort hatte er Griess kennen gelernt. Die zunächst rein wissenschaftliche Berührung zwischen Beiden hatte schnell zu einem näheren Umgange geführt, aus welchem sich bald ein Freundschaftsverhältniss inniger Art entfaltete. Böttinger, dessen seltene Arbeitskraft kaum ausreichte, um den Anforderungen, welche der Betrieb der riesigen Brauerei an ihn stellte, Genüge zu leisten, hatte sich schon lange mit dem Gedanken getragen, für die Lösung der zahlreichen in seiner praktischen Thätigkeit fortwährend auftauchenden wissenschaftlichen Fragen einen zuverlässigen Rathgeber zu suchen. In Peter Griess hatte er seinen Mann gefunden. Böttinger besass das unbegrenzte Vertrauen der grossen Firma, in deren Diensten er stand; er hatte daher keine Schwierigkeit, für seinen Freund eine Stellung zu schaffen, in welcher demselben eine für die Interessen des Hauses ebenso erspriessliche als ihn selber befriedigende Wirksamkeit gesichert war. Mit dem Anfange von 1862 war Griess als Chemiker in die Brauerei der Herren Allsopp and Sons in Burton eingetreten.

Die ersten Jahre, welche der Uebersiedelung nach Burton folgten, waren für Griess höchst anstrengende; er hatte sich in ein ihm ganz fremdes Arbeitsgebiet hineinzuleben. Allein diese recht schwere Aufgabe wurde ihm durch die Freundschaft Böttinger's sehr wesentlich erleichtert. Er hätte keinen besseren Lehrmeister in der edlen Kunst des Brauens finden können. Dieser hatte seit Jahren alle Verhältnisse der grossen Burtoner Industrie auf das Eingehendste studirt. Er hatte zumal der so wichtigen Wasserfrage seine volle Aufmerksamkeit geschenkt; der Gypsgehalt des in der Allsopp'schen Brauerei zur Verwendung gelangenden Wassers, ist von ihm unzählige Male bestimmt worden. Die Analyse von Gerste, Malz und Hopfen war Keinem so geläufig wie Böttinger. Aber auch in anderer Beziehung stand er dem Freunde treu zur Seite. Die Bierstudien, welche Griess nach Uebernahme der Burtoner Stellung machen musste, waren nicht eben geeignet, den Forschungen, mit denen er sich in London beschäftigt hatte, Vorschub zu leisten. Sie

wurden gleichwohl nicht vollkommen bei Seite gelegt, und es fehlte auch nicht an Ergebnissen, welche veröffentlicht werden mussten. In den ersten Jahren seines Aufenthaltes in England, während er in dem Laboratorium des College of Chemistry arbeitete, war ich begreiflich genöthigt gewesen, seine Abhandlungen für die Proceedings der Royal Society in's Englische zu übersetzen. Aber auch nach vierjährigem Aufenthalt hatte er sich die Sprache des Landes so wenig angeeignet, dass er nicht im Stande war, seine Mittheilungen englisch abzufassen. In dieser Nothlage war Freund Böttinger, der das Englische ebenso trefflich schrieb wie sprach, jeder Zeit bereit, für ihn einzuspringen. Abends nachdem die Last des Tages hinter ihm lag, pflegte sich Böttinger hinzusetzen, um die Abhandlungen von Griess in's Englische zu übertragen, und der kleine Sohn des Hauses — heute Director der grossen Farbwerke in Elberfeld und Landtagsabgeordneter für den Kreis Mettmann — hatte — ich weiss es aus seinem eigenen Munde — am nächsten Morgen die Reinschrift zu machen, welche nach Burlington House geschickt wurde. Man sieht, in dem Böttinger'schen Hause wurde Griess wie ein Glied der Familie betrachtet.

Dieser glücklichen Lebensverhältnisse sollte unser Freund nicht sehr lange theilhaftig bleiben. Nahezu ein Vierteljahrhundert war dahingegangen, seit sich Böttinger in England niedergelassen hatte. Seine Stellung war nachgerade eine ebenso ehrenvolle wie vortheilhafte geworden. Niemand konnte bestreiten, dass er nicht nur sehr wesentlich zur Entfaltung des Braugewerbes in Burton beigetragen, sondern sich auch um die Stadt in hohem Grade verdient gemacht hatte, so dass er bei seinen Mitbürgern in grossem Ansehen stand. Er hatte gleichwohl den Gedanken, in die Heimath zurückzukehren, niemals aufgegeben. Es war ihm gerade so gegangen wie dem Verfasser dieser Skizze. Auch er hatte den schönsten Theil seines Lebens in dem gastlichen Lande zugebracht und dort mehr gefunden als ihm, aller Wahrscheinlichkeit nach, seine Heimath gewährt haben würde. Und doch, als die Aufforderung an ihn herantrat, nach Deutschland zurückzukehren, um eine doch noch erst zu gestaltende Stellung gegen eine bereits festbegründete einzutauschen, und obwohl die innigsten Freundschaftsbeziehungen ihn festzuhalten schienen, vermochte er nicht der Versuchung zu widerstehen. Als er von der langjährigen, liebgewonnenen Thätigkeit Abschied nahm, hatten sich seine Freunde in England zu einem solennen Farewell-Dinner geeinigt. Auch Böttinger und Griess hatten den weiten Weg von Burton nicht gescheut. Als man am späten Abend Abschied nahm, sagte Böttinger zu dem Verfasser: »Mein Entschluss ist jetzt gefasst: sobald ich meine Verhältnisse in Burton geordnet habe, folge ich Dir nach Deutschland.«

Der Entschluss gelangte früher zur Ausführung, als Böttinger damals vielleicht gedacht haben mochte. Mit dem Jahre 1866 beginnt

eine neue Aera in der Geschichte unseres Vaterlandes. Die Entscheidung auf den böhmischen Schlachtfeldern übte ihren Einfluss bis in die entferntesten Lande, in welchen Deutsche lebten. Man witterte die Morgenluft eines neu anbrechenden Tages, und wir gehen wohl nicht fehl, wenn wir annehmen, dass die politischen Ereignisse Böttinger's Entschluss beschleunigt haben. Thatsache ist, dass er im Jahre 1866 nach Deutschland zurückkehrte. Der Wegzug seines Freundes von Burton war für Griess ein schwerer Schlag, welcher ein lang andauerndes Gefühl der Isolirung im Gefolge hatte. Zwar wollte man sich ohne Unterbrechung schreiben, allein was ist selbst der regelmässigste Briefwechsel im Vergleich mit dem lebendigen persönlichen Verkehr? Auch fühlte Griess schon bald das Bedürfniss, wieder mit seinem Freunde zusammenzutreffen. Sie verabredeten eine Zusammenkunft in Stuttgart, welche, wenn ich nicht irre, schon im Herbste des Jahres 1867 stattfand. Ich selber habe Böttinger in Deutschland nicht mehr wiedergesehen, und da ich an dieser Stelle von dem trefflichen Manne Abschied nehmen muss, so will ich, was mir über die wenigen Jahre, die ihm noch beschieden waren, bekannt geworden ist, hier kurz berichten. Böttinger war zunächst nach Freiburg i. B. übergesiedelt, wo er, nach langer Unterbrechung, wieder chemische und physikalische Vorlesungen hörte und gleichzeitig mit seinem alten Studiengenossen Professor von Babo in dem Universitätslaboratorium arbeitete. In Freiburg blieb er ein Jahr, um von dort seine Schritte nach Würzburg zu lenken. Böttinger, welcher, obwohl inmitten des praktischen englischen Lebens stehend, unablässig bemüht gewesen war, die hervorragenden Erscheinungen auf dem Gebiete der vaterländischen Literatur zu verfolgen, hatte mit grossem Interesse die Schriften von Friedrich Theodor Vischer gelesen. Gerade um jene Zeit (1866) hatte der berühmte Aesthetiker, welcher seit Auflösung des Rumpfparlaments in der Schweiz gelebt, einen Ruf nach Stuttgart angenommen. Unabhängig wie er war, beschloss Böttinger seinen Wohnsitz auf ein Jahr nach Cannstadt zu verlegen, um Vischer's Vorlesungen an dem württembergischen Polytechnicum zu hören. Während des Aufenthalts in Cannstadt traf ihn ein schweres Schicksal: der Tod entriss ihm seine theure Gattin, in welcher auch Griess eine treue sorgsame Freundin verlor. Böttinger zögerte nicht, zu der in allen Wechselfällen treubleibenden Trostespenderin Arbeit seine Zuflucht zu nehmen. Er siedelte mit seiner kleinen Familie — einem Sohne und einer Tochter — nach München über, wo er sich in Erlenmeyer's Laboratorium wieder wissenschaftlich beschäftigte. Allein Böttinger hatte zu lange eine grosse gewerbliche Wirksamkeit geübt, um sich in seinem Alter bereits — er zählte nicht mehr als 49 Jahre — auf dem Gebiete der reinen Wissenschaft völlig befriedigt zu fühlen. Er beschloss seine frühere Thätigkeit wiederaufzunehmen. Eine treff-

liche Gelegenheit hierzu bot der Erwerb einer kleinen Brauerei, des sogenannten Hofbräuhauses in Würzburg, zu dessen Entfaltung er nunmehr seinen Wohnsitz an den Main verlegte. Dort durfte er hoffen, den reichen Schatz seiner in England gesammelten Erfahrungen auf vaterländischem Boden verwerthen zu können. Mitten in der Ausführung des grossartig angelegten Planes ereilte ihn ein früher und fast plötzlicher Tod. Seine Kinder waren noch in München geblieben, und der zärtliche Vater hatte es sich nicht versagen wollen, das Weihnachtsfest mit ihnen dort zu feiern. Er begab sich nach München, gegen den entschiedenen Rath der Seinigen, denn die Cholera wüthete in der Isarstadt. Schon wenige Tage nach Neujahr reiste er wieder zurück; allein er hatte den Keim der Krankheit in sich aufgenommen, welche am Tage nach seiner Rückkehr zum Ausbruch gelangte und ihn am 6. Januar 1872 dahinraffte. In Würzburg hat er seine letzte Ruhestätte gefunden.

Aber es ist hohe Zeit, dass wir wieder zu unserem vereinsamt in Burton gebliebenen Freunde Peter Griess zurückkehren.

Solange Böttinger in Burton lebte, hatte Griess seine Erholung in dem Umgang mit der Familie desselben und in der wissenschaftlichen Forschung gefunden. Nunmehr war er ausschliesslich auf die letztere angewiesen. In der That stammt denn auch aus jenen Jahren eine ganze Reihe von schönen Arbeiten, unter denen ich nur die mit seinem Freunde Heinrich Caro gemeinschaftlich ausgeführten, nur erst fragmentarisch bekannt gewordenen Untersuchungen über explosive Diazobenzolchromate und über das Triamidoazobenzol als Bestandtheil des Phenylenbraunes nennen will. Diese Vereinsamung konnte in dessen keine dauernde bleiben; es entstanden neue gesellige Beziehungen, unter denen uns zumal die mit dem Hause des Dr. Mason, eines in Burton hochangesehenen Arztes, interessiren, da unser Freund in dieser Familie seine Lebensgefährtin finden sollte. Am 22. September 1869 vermählte sich der nunmehr im vierzigsten Jahre Stehende mit Miss Louisa Anna, der liebenswürdigen Tochter des genannten Arztes. Dieser Ehe sind vier Kinder entsprossen, zunächst zwei Söhne, dann zwei Töchter. Leider war Frau Griess keine kräftige Natur; sie bedurfte schon frühzeitig der sorglichsten Pflege, so dass sich ein geselliges Leben, wie man es in dem Hause eines Mannes von der heiteren Gemüthsanlage unseres Freundes wohl hätte erwarten dürfen, nicht entfalten konnte. Später hatte sich der Krankheitszustand in so hohem Grade gesteigert, dass die arme Frau Jahre lang das Haus, Monate lang sogar das Bett nicht verlassen konnte, so dass die freie Bewegung des Gatten, der ihr die ganze von seiner geschäftlichen Thätigkeit nicht in Anspruch genommene

Zeit liebevoll widmete, vollständig gehemmt war. Daher ist es dann auch gekommen, dass Griess viel seltener, als er gewünscht hätte, im Stande gewesen ist, sein Vaterland wieder zu besuchen. Es hatte schon seine Schwierigkeit, die Familie für einen kurzen Sommeraufenthalt an der Küste in Bewegung zu setzen.

»Griess lebte«, so schreibt mir Dr. O'Sullivan, »in vollständiger Zurückgezogenheit. Als Junggeselle hatte er eine Wohnung in der Stadt innegehabt. Bald nach seiner Verheirathung bezog er ein Haus in Stapenhill, einem stromaufwärts am Trent etwa zwei englische Meilen im Osten von Burton gelegenen Dorfe. Von dort kam er täglich, in der Regel zu Fuss, nach der Stadt. Um 11 Uhr pünktlich war er in seinem Laboratorium, wo er den ganzen Tag bis 5 oder 6 Uhr blieb, wenn nicht ausnahmliche Verhältnisse ihn früher heimriefen. Den Rückweg legte er gewöhnlich im Wagen zurück.

Wir hatten uns damals in Burton zu einem Dinner-Club vereinigt, welcher sich monatlich einmal und zwar der Reihe nach bei den Mitgliedern versammelte. Dieser Club hiess »Bacteria«, ein Name, welcher die Zusammensetzung unserer Gesellschaft hinreichend kennzeichnet. Gries war ein höchst beliebtes Mitglied des Bacteria-Clubs, dessen Zusammenkünfte er durch heitere Laune und gute Kameradschaft in glücklicher Weise zu beleben verstand. Durch irgend eine — ich weiss nicht mehr welche — Ursache, war eine Reihe von Zusammenkünften ausgefallen, und als sie nach einiger Zeit mit verdoppeltem Eifer wieder aufgenommen wurden, konnte Griess, in der Pflege seiner Frau und der Erziehung der Kinder völlig aufgehend, nicht überredet werden, sich von Neuem an denselben zu betheiligen.

Ich erinnere mich kaum eines Mannes, der sich geringere Erholung gegönnt hätte. Die Jagd, der Fischfang, ein Nachmittagsausflug zu Wagen, zu Pferd, zu Fuss, oder was es sonst noch für Körperbewegung giebt, welche das Herz erfreut und die Gesundheit kräftigt, hatten für Griess keinen Reiz; auch das Vergnügen, welches eine Parthie Whist gewährt, war ihm völlig unbekannt. Dagegen hatte er seine Freude an der edlen Blumenzucht. Er verstand es meisterhaft, seinen Garten fast während des ganzen Jahres in vollem Blüthenschmuck zu erhalten. Auch versäumte er fast niemals Morgens, ehe er nach der Stadt ging, der Pflege seiner Blumen kurze Zeit zu widmen.«

Griess hat über ein Vierteljahrhundert im Dienste der grossen Allsopp'schen Brauerei gestanden und ist, mit einer kurzen Unterbrechung während des Hochsommers, täglich sechs bis sieben Stunden lang in dem Laboratorium derselben thätig gewesen. Da er nun selber mehrfach mittheilt, dass ihm diese geschäftliche Thätigkeit nur wenig Zeit für seine Lieblingsbeschäftigung übrig gelassen habe, so muss ein grosser Theil seiner Kraft für die Lösung zymochemischer Probleme

eingesetzt gewesen sein. Nun lässt sich allerdings nicht verkennen, dass die Beantwortung der chemischen Fragen, welche täglich in einem so kolossalen Betriebe auftauchen, eine grosse Summe von Zeit in Anspruch nehmen mussten. Gleichwohl kann man kaum bezweifeln, dass sich einem so scharfen Beobachter wie Griess, trotz der täglichen Arbeitsbürde, welche auf seinen Schultern lastete, Einblicke in das Wesen der Gährungsprocesse erschlossen haben müssen, auf deren Kenntniss die Wissenschaft ein Anrecht besitzt. Indessen hat unser Freund mit Ausnahme einer kurzen, gemeinschaftlich mit G. Harrow veröffentlichten Notiz über das Vorkommen von Cholin im Hopfen, niemals etwas über den Brauprocess verlauten lassen. Dies erklärt sich aber einfach durch den Umstand, dass Griess vertragsmässig gebunden war, sich jeder Veröffentlichung über Bierbrauerei zu enthalten. Im Hinblick auf diese Sachlage schien es mir nicht unwahrscheinlich, dass sich in dem Archive der Brauerei Aufzeichnungen von Griess befänden, welche ohne irgend eine Beeinträchtigung der geschäftlichen Interessen der Firma veröffentlicht werden könnten. Ich schrieb deshalb in dieser allerdings etwas heiklen Angelegenheit an Lord Hindlip. Auf diesen Brief erhielt ich nach einigen Wochen eine Zuschrift von Hrn. A. Maxwell Tod, dem gegenwärtigen Geschäftsführer der Allsopp'schen Brauerei, welcher mir mittheilte, dass Lord Hindlip nicht mehr in irgend welcher Beziehung zu derselben stehe, dass aber mein Brief dem Nachfolger von Griess, Hrn. Dr. G. Harrow, vorgelegt worden sei. Derselbe habe jedoch erklärt, dass ihm nur einige vereinzelte Angaben über wissenschaftliches Brauen (*details of scientific brewing*) zugegangen seien. Hätte er mehr gefunden, so würde ihn seine Freundschaft und Hochachtung für Griess längst veranlasst haben, das Gefundene der Oeffentlichkeit zu übergeben.

Wie die Dinge liegen, dürfen wir uns leider nicht verhehlen, dass wir dem Namen unseres Freundes in der Literatur eines Wissenschaftsgebietes, dem er, wie wir wissen, einen grossen Theil seiner Lebensarbeit gewidmet hat, kaum begegnen werden. Um so mehr erfreut uns die Anerkennung, ja Bewunderung, welche die Forschungen von Griess auf dem Gebiete der wissenschaftlichen Chemie allseitig gefunden haben. Kein Lehrbuch der organischen Chemie, wie kurz gefasst immer, welches denselben nicht ein besonderes Capitel widmete, keine Vorlesung, welche die Ergebnisse derselben nicht ausführlich darlegte, kein Laboratorium, in welchem die von ihm aufgefundenen Reactionen nicht alltäglich und nach den verschiedensten Richtungen hin Verwerthung fänden! Diese Arbeiten, über welche im Vorstehenden bereits kurze Andeutungen enthalten sind, wird der zweite Theil dieser Skizze in ihrer Betheiligung an dem allgemeinen Fortschritte der Wissenschaft, der dritte endlich in ihrem Einflusse

auf die moderne Entwickelung der Industrie eingehend beleuchten. Hier sei nur schon bemerkt, dass sie uns in Griess einen die Wahrheit ihrer selbst wegen suchenden, scharfsinnigen Denker, einen mit eiserner Beharrlichkeit ausgerüsteten, glücklichen Experimentator erkennen lassen, alle Eigenschaften in sich vereinigend, welche den Forscher befähigen, in die Schatzkammer des Unbekannten einzudringen, um die Welt mit ungeahnten Reichthümern zu beschenken.

Ist die Welt ihm dafür hinreichend dankbar gewesen? Ich fürchte, diese Frage muss verneinend beantwortet werden. Immerhin soll nicht unerwähnt bleiben, dass sich Griess auch manches äusseren Zeichens der Anerkennung zu erfreuen gehabt hat. Er war Mitglied der Royal Society, er gehörte der Englischen und der Deutschen chemischen Gesellschaft an, der ersteren auch einmal als Vicepräsident, der letzteren wiederholt als Vorstandsmitglied. Auch an der *Society of Chemical Industry* war er betheiligt; er war endlich einer der Gründer des *Institute of Chemistry*. Eine Auszeichnung, welche ihn mit freudigem Stolze erfüllte, war seine Ernennung zum Ehrendoctor Seitens der philosophischen Facultät in München, welcher damals Prof. v. Baeyer als Dekan vorstand. Sie erfolgte gleichzeitig mit derjenigen seines Freundes Heinrich Caro gelegentlich der fünfzigjährigen Jubelfeier der Gesellschaft deutscher Naturforscher und Aerzte im Jahre 1877, welcher beide Freunde beiwohnten. Die Motivirung für Beide lautete:

Propter eximia de Chemia organica merita atque ad memoriam quinquagesimi naturae scrutatorum conventus conservandam.

Noch erübrigt es, den Versuch zu machen, ein Bild von dem Charakter des Mannes zu entwerfen, den wir auf seinem Lebensgang begleitet haben. Auf, man darf wohl sagen, schwankender Grundlage, unter wenig versprechenden Umständen, welche einen Augenblick sogar fast bedenklich erscheinen konnten, sahen wir eine durchaus selbständige Natur sich entwickeln von bewundernswerther Thatkraft, von unbeugsamem Gerechtigkeitssinn, einen Feind jeder Halbheit, jeder Unwahrheit, eine Natur, welche sich ihren eigenen Weg suchte und ihren eigenen Weg fand, — in vielleicht rauher Schale einen echten Kern!

Ein schöner Zug in dem Charakter von Griess ist das Gefühl der Dankbarkeit, mit dem er sich jedes Dienstes, der ihm erwiesen wird, erinnert. Dass diese Dankbarkeit in erster Linie seinem Vater gegenüber zum Ausdruck gelangt, versteht sich von selbst. Nachdem die Marburger Schulden bezahlt sind, wandern die ersten Ersparnisse nach Kirchhosbach, und Griess ist glücklich, dass das rasch gesteigerte Gehalt in Burton ihn schon nach verhältnissmässig kurzer

Zeit in den Stand setzt, die veräusserten Aecker zurückzukaufen und die auf den übrigen lastenden Hypotheken einzulösen. Vater Griess hat in der That die Freude gehabt, das Gütchen, an dem sein Herz nun einmal hing, ungemindert wieder in demselben Zustande bewirthschaften zu können, in welchem er es vor der kostspieligen Marburger Studienzeit des Sohnes besessen hatte. Aber Griess gedachte auch vieler anderer Kirchhosbacher, welche dem heranwachsenden Knaben Liebes erzeigt hatten. Er wäre so gern einem Jeden wieder dienstfreundlich gewesen! Jedenfalls liess er viele Jahre lang um Weihnachten Brod und Fleisch unter die ärmeren Bewohner des Dörfchens vertheilen, und damit diese Wohlthat nicht mit seinem Leben erlösche, überwies er schon vor zwanzig Jahren der Kirche des Ortes ein Capital, dessen Zinsen alljährlich zur Unterstützung Hülfsbedürftiger verwendet werden.

Dem Verfasser dieser Skizze ist Einsicht in zahlreiche Briefe gestattet worden, welche Griess an Freunde in Deutschland geschrieben hat; auf jedem Blatte spiegelt sich die edle, ächt menschliche Denkungsweise des Schreibenden wieder. Einen über viele Jahre sich erstreckenden Briefwechsel hat Griess zumal mit seinem Universitätsfreunde Professor R. Schmitt in Dresden gepflogen. In den meisten dieser Briefe werden allerdings zunächst wissenschaftliche Fragen erörtert. Aber am Anfang und am Schlusse der Briefe, ja gelegentlich mitten in der Discussion chemischer Probleme finden wir Aeusserungen, welche wir, um den Briefsteller zu charakterisiren, am liebsten wörtlich citiren möchten.

Auf den wissenschaftlichen Theil dieser Correspondenz kann hier begreiflich nicht näher eingegangen werden; allein wir erfahren doch mit lebhaftem Interesse, einen wie grossen Antheil Professor Schmitt, dem es ja ganz eigentlich vergönnt war, den jungen Griess auf den rechten Weg zu führen, auch an den späteren Erfolgen seines Freundes gehabt hat. Ohne chemische Hülfe und mit geschäftlichen Aufgaben überbürdet, hatte Griess in Burton nicht mehr die Zeit, die zahlreichen von ihm entdeckten Körper selber zu analysiren. Sie wanderten daher wohlverpackt von den Ufern des Trent nach der Elbestadt, um unter den Auspicien von Freund Schmitt verbrannt zu werden, und wir fühlen lebhaft die Genugthuung des Entdeckers mit, wenn die von Dresden zurückkehrenden Zahlen mit der Theorie stimmten. Auch aus diesen Briefen muthet uns wieder wohlthuend das Gefühl der Dankbarkeit an, welches Griess seinem Freunde gegenüber bekundet. Die Bitten hören nicht auf, dass er ihn in England besuchen möge, und er ist trostlos, dass alle diese Einladungen vergeblich bleiben, und dass selbst die Ströme köstlichen Burtoner »Stoffs«, welche sich in den Keller seines Freundes ergiessen, ohne die gewünschte Wirkung bleiben. »Wesshalb«, ruft er

in einem nicht sehr lange vor seinem Tode geschriebenen Briefe verzweiflungsvoll aus, »kommst Du nicht endlich einmal mit Deiner lieben Frau nach England herüber? Der Mensch sollte doch nicht sterben, ohne dieses schöne Land mit seinen Herrlichkeiten gesehen zu haben. Du könntest bei mir wohnen, so lange Du wolltest, und von hier aus alle möglichen Ausflüge machen.«

Aus den Briefen erhalten wir auch erwünschte Einblicke in sein Familienleben. Die kranke Frau ist jahrelang Gegenstand seiner liebevollen Sorge. Dagegen dürfen sich beide Eltern des fröhlichen Gedeihens der Kinder freuen. Der ältere Sohn, Philip Henry, hören wir, besucht Epsom College in der Nähe von London; er zeigt grosse Anlagen für alte Sprachen und hat eben dem beglückten Vater mitgetheilt, dass er einen Schulpreis von 15 Pfund gewonnen habe; der jüngere, William Mason, besucht eine Schule in Weston super Mare, einer Stadt an der Küste von Somersetshire. Die beiden Töchter Catharine Elisabeth und Mary Ottilie befinden sich im väterlichen Hause. »Unsere Mädchen«, schreibt Griess, »sind in den Augen der Eltern wahre Perlen«. Auch der trefflichen Erzieherin derselben, des Fräulein M. Blappert, wird mehrfach in Dankbarkeit gedacht. Auf die Mittheilungen aus Stapenhill folgen begreiflich Erkundigungen nach seinen Hessischen Freunden, insbesondere nach dem kleinen Pathenkinde, dessen Photographie wiederholt erbeten wird.

Mehr als einmal in diesen Briefen vergleicht Griess die beneidenswerthe Stellung seines Freundes in Deutschland mit der seinigen in England. Bei solchen Gelegenheiten erhalten wir mehrfach ganz erwünschte Aufschlüsse über seine Burtoner Lebensverhältnisse. »Wer kann sich Schöneres denken«, schreibt er, »als eine stetige Beschäftigung mit der Wissenschaft und das Leben in einer so schönen Stadt wie Dresden, sowie den steten Umgang mit Leuten gleichen Strebens. Ich möchte wissen, was Du wohl sagen würdest, wenn Du an meiner Stelle wärest. In einem fremden Lande zu wohnen, mit dessen Bestrebungen und Wünschen man niemals tiefgefühlte Sympathie haben kann, und die immerwährende Beschäftigung mit Bier und zwar in einer Stadt, die sonst so wenig wie möglich bietet, ist gerade nichts besonders Beneidenswerthes. Ausserdem solltest Du bedenken, dass ich mir die Zeit für meine wissenschaftlichen Arbeiten gewissermaassen zu stehlen habe und keinerlei Assistentenhülfe dafür besitze.«

Solche Vergleiche zwischen englischen und deutschen Verhältnissen finden sich wiederholt, sie fallen stets zu Gunsten der letzteren aus. Ja, es will uns bedünken, dass dieses warme Gefühl für alles Deutsche unseren Freund gelegentlich doch auch zu einer nicht völlig gerechten Beurtheilung des englischen Lebens verleitet. Jedenfalls stehen manche Ansichten, die er ausspricht, keineswegs im Einklang mit den Auf-

fassungen, welche der Verfasser dieser Skizze während der vielen Jahre seines Aufenthaltes in England gewonnen hat. Fast ergötzlich ist es zu hören, wie Griess über die sogenannten *athletic sports* der Engländer denkt. »Man beklagt«, schreibt er an seinen Freund, »dass das Turnen in manchen deutschen Schulen übertrieben werde. Da solltest Du erst einmal sehen, womit sich die Herren Jungen in den englischen Schulen beschäftigen. Allerdings turnen dieselben nur wenig, aber viele von ihren Spielen — denen sie fast den ganzen Tag obliegen — wie z. B. *Football*, sind wahrhaft schreckenerregend mit anzusehen; auch kommen sehr viel Unglücksfälle dabei vor. Der Engländer aber macht sich nichts daraus, sondern sagt, dass solche Gefahr nöthig sei, um muthige und unternehmende Männer zu bilden. Das ist ganz wahr, vorausgesetzt, dass man dieses Bildungsprincip überlebt.« Diese etwas pessimistische Anschauung wird indessen einigermaassen verständlich, wenn wir erfahren, dass der jüngere von den Söhnen kurz vorher auf der Schule bei einer solchen Gelegenheit den Arm gebrochen hatte.

Dass in einem Manne, dem sich die Poesie des englischen Lebens doch nicht in ihrem vollen Umfang erschlossen zu haben scheint, der Gedanke nach Deutschland zurückzukehren, mehrfach aufgetaucht sei, nimmt uns nicht Wunder. Auch ist dieser Gedanke öfters Gegenstand der Erörterung, ja der ernstlichen Verhandlung mit seinen Freunden gewesen. Am 31. März 1883 schreibt Griess an seinen Freund Heinrich Caro: »Sie waren so freundlich mich zu befragen, ob ich geneigt sei, eine Stelle in Ihrem grossartigen Geschäfte anzunehmen. Ich bin Ihnen natürlich dankbar für dieses freundschaftliche Anerbieten, glaube jedoch kaum, dass ich der rechte Mann für einen derartigen Posten sein würde. Bedenken Sie nur, lieber Herr Caro, dass ich nach und nach ein alter Kerl werde, und obwohl ich auch, Gott sei Dank, bis jetzt noch kein Abnehmen meiner Arbeitskraft verspüre, so kann es doch nicht mehr so sehr lange dauern, bis ich mich ebenfalls in die Rumpelkammer zurückzuziehen habe; dass aber Ihre Firma nicht geneigt sein kann, für ein so altes Stück Möbel noch einen anständigen Preis zu bezahlen, versteht sich wohl von selbst.« Und nachdem diese Bedenken von Caro alsbald in der liberalsten Weise beseitigt worden sind, schreibt er gleichwohl schon nach wenigen Tagen (April 10.), »wie gerne würde ich sofort gierig zugreifen, wenn mich nicht meine Familienverhältnisse und eigenthümliche Beziehungen in England etwas zaghaft machten«. Die Verhandlungen werden gleichwohl noch nicht abgebrochen und kommen erst im nächsten Jahre zu einem definitiven Abschlusse.

»Sie können sich kaum denken«, schreibt er, »wie schwer es mir geworden ist, diesen Vorschlag abzulehnen, denn nichts wäre mir lieber gewesen, als unter Ihrer Direction mich in einer Richtung thätig zu zeigen, für welche ich schon längere Zeit eine grosse Vor-

liebe gehabt habe. Leider gestatten es meine eigenthümlichen Familienverhältnisse nicht, mir diese Freude zu gewähren.«

Zwei Jahre später hat ihn irgend eine Veranlassung, — welche, ist aus den mir vorliegenden Briefen nicht ersichtlich — von Neuem auf den Gedanken einer Rückkehr nach Deutschland gebracht. Im Laufe des Jahres 1886 schreibt er an Professor Schmitt: »An die Aufgabe meiner Stelle kann ich leider jetzt noch nicht denken, da ich noch arbeitsfähig bin und nicht gern auf mein sehr anständiges Gehalt verzichten möchte. Allerdings könnte ich wohl auch jetzt schon einigermaassen comfortabel in Deutschland von meinen Ersparnissen leben; allein was soll ich dort mit meinen Jungen anfangen, die fast schon zu alt sind, um sie noch zu guten Deutschen umzubilden, und deren einflussreiche Verwandte sich alle hier befinden. Das ist immer das Missgeschick, dass die in der Fremde erzogenen Kinder der Deutschen der alten Heimath verloren gehen.«

Derselbe Brief enthält eine Notiz, die insofern von Interesse ist, als sie uns eine Idee von dem Umfange der Brauerei giebt, für welche Griess thätig war.

»Unser Geschäft«, schreibt er, »ist im vergangenen Monat in eine Actiengesellschaft umgewandelt worden. Die Verkaufssumme betrug nicht weniger als 3300000 Pfund Sterling oder 66 Millionen Mark. Die Zeichnung auf Actien belief sich auf 100 Millionen Pfund Sterling oder 2000 Millionen Mark; natürlich konnte nur eine ganz geringe Zahl der Zeichner befriedigt werden.«

Dass Griess nicht auch kleine Schwachheiten gehabt habe, Wer könnte es bezweifeln? aber sie waren harmloser Art und unschwer zu ertragen. Ja sie konnten für den Umstehenden gelegentlich sogar ergötzlich werden, da er oft nicht wusste, ob die Kundgebungen derselben ernstlich oder im Scherz gemeint seien.

Griess hatte recht erhebliche Schwierigkeiten gefunden, sich das Englische anzueignen. Man hörte stets den deutschen Accent. Der Verfasser weiss aus eigener Erfahrung, wie schwer es ist, eine andere Sprache vollständig in sich aufzunehmen. Nach fünfjährigem Aufenthalt in England glaubte er alle Schwierigkeiten überwunden zu haben, nach zehn Jahren wusste er, in welcher Täuschung er befangen gewesen war, und nach zwanzig Jahren hatte er den Ehrgeiz, das Englische vollständig beherrschen zu lernen, aufgegeben. Unserem Freunde Griess mag es ähnlich gegangen sein, allein in dem Maasse, wie er an dem Englischen verzweifelte, hielt er an dem Deutschen fest. Er war emsig bemüht, in seinem Deutsch keine englische Wendung aufkommen zu lassen. Jedes fremde Wort war ihm zuwider. Indessen soll nicht behauptet werden, dass er die Klippe der Fremdwörter stets

glücklich umschifft habe. Jedenfalls war er ein Mann nach dem Herzen unseres Stephaner. Sein Widerwille gegen Fremdwörter kam öfters in fast komischer Weise zum Ausdruck. Wehe dem Gastwirthe, der dem in Deutschland Reisenden »*bougies*« auf die Rechnung setzte! Die Rechnung wurde nicht eher bezahlt, als bis eine andere geschrieben war, in welcher sich die »*bougies*« in Kerzen verwandelt hatten. Auch der Verfasser dieser Skizze hat einmal das Missgeschick gehabt, diese schwache Seite seines Freundes zu berühren. Vielfach in Frankreich und mit Franzosen verkehrend, hatte er am Schlusse einer Abhandlung sich eine französische Wendung zu Schulden kommen lassen. Er hatte nämlich gesagt: »Ich danke Hrn. X. für die treffliche Hülfe, welche er mir bei meinen Versuchen hat leisten wollen.« Die Strafe folgte auf dem Fusse. In einem der nächsten Hefte der »Berichte« (XV, 2201), lässt sich Griess folgendermaassen vernehmen: »Schliesslich bleibt mir noch die angenehme Pflicht, Hrn. Dr. E. Fuchs, welcher einige auf diese Abhandlung sich beziehende Analysen für mich hat ausführen wollen, und dieses auch wirklich gethan hat, meinen verbindlichsten Dank für die mir bewiesene Güte auszusprechen.«

* * *

Wir nahen dem Abschlusse dieses wohlausgefüllten Lebens. Griess hat das grosse Glück gehabt, in voller Rüstung von dem Schauplatz abzutreten. Der Sommer 1888 war gekommen; Griess stand auf der Schwelle seines 60sten Jahres und, obschon er den Tod seiner am 19. Juli 1886 ihm vorangegangenen Gattin keineswegs verwunden hatte, gleichwohl in der Vollkraft des körperlichen und geistigen Könnens, welches ihm noch auf Jahrzehende gesichert schien. Niemand hätte ahnen können, dass diesem freudig Schaffenden, von dessen Arbeitsgebiet noch so viele fast unbetretene Seitenpfade sich abzweigten, die Tage bereits gezählt waren.

Griess pflegte im Laufe des August und September des Oefteren nach dem Continent zu gehen; in der Regel aber begab er sich mit seiner Familie auf einige Wochen an das Gestade des Meeres. In diesem Jahre hatte man das geschützt gelegene Bournemouth an der Küste von Hampshire als Sommeraufenthalt gewählt. Griess hatte in Gemeinschaft mit seinem Freunde Harrow gerade noch zwei kleine Arbeiten vollendet, und beide — die eine: »Zur Kenntniss des Hexamethylentetramins«, die andere: »Einwirkung des Acetessigesters auf das Hexamethylentetramin« für die »Berichte« redigirt. Sie sind am 15. August bei uns eingelaufen und in dem Ferienhefte des Jahres 1888 veröffentlicht. Gegen Mitte des Monats setzte sich die Gesellschaft, Griess mit seinen vier Kindern und

mit Frl. M. Blappert, der langjährigen Erzieherin derselben, in Bewegung. Schon hatte man vierzehn angenehme Tage in Bournemouth verlebt und begann bereits den wohlthätigen Einfluss der Seeluft zu spüren. So war der 29. August herangekommen. An diesem Tage fühlte sich der ältere Sohn Philip unwohl. Man schickte zum Arzt, der eine leichte Lungenentzündung erkannte. Die geeigneten Mittel wurden sofort verordnet, und der Vater, der sehr beunruhigt schien, sorgte mit der Erzieherin für unausgesetzte Pflege. Auch wollte er den Sohn in der Nacht nicht allein lassen und legte sich daher unausgekleidet auf ein Bett neben den Kranken nieder. Dieser bemerkte, dass sein Vater sich unruhig hin- und herwarf und mehrmals tief Athem holte, ehe er einschlief. Auch der Knabe konnte nicht sofort den Schlaf finden; er holte sich ein Buch, welches er bei'm Lesen an den neben ihm Liegenden anlehnte. Als die Erzieherin früh' am Morgen in's Zimmer trat, lag der Knabe in einem gesunden Schlummer: Der Vater war eingeschlafen, um nicht wieder zu erwachen. Der Arzt, der unmittelbar gerufen wurde, erkannte, dass der Tod schon vor Stunden durch einen Schlagfluss herbeigeführt worden war.

Man hat das Blatt nicht der Erde vertraut, auf welche es gefallen war. Die irdische Hülle unseres Freundes ist von Bournemouth nach Burton übergeführt worden. Dort in dem Erbbegräbnisse seines Schwiegervaters hat man ihn neben der vorangegangenen Gattin gebettet. Eine Nische an der gothischen Spitzsäule trägt die einfache Inschrift:

JOHAN PETER GRIESS
BORN AT
KIRCHHOSBACH, HESSE CASSEL
SEPTEMBER 6TH 1829
DIED AT BOURNEMOUTH
AUGUST 30TH 1888

Ist der so plötzlich Abberufene ohne irgend welche Todesahnung aus dem Leben geschieden? Diese Frage ist von den Freunden mehrfach erörtert worden. Er hatte allerdings ein Testament gemacht, und unter seinen Papieren ist überdies das folgende Memorandum (ohne Datum) aufgefunden worden:

All my scientific papers to be handed over to Prof. H. E. Armstrong and Prof. R. Schmitt[1]*, Dresden, Saxony, Germany, for publication in English and German (Liebig's Annalen) at my expense.* *P. Griess.*

Auch in dem Briefwechsel mit Professor Schmitt kommen nichtselten Stellen vor, welche — zumal solche aus den letzten Jahren — auf das Ziel anspielen, auf welches wir Alle lossteuern. Ich glaube gleichwohl nicht, dass Griess an einen frühen Tod gedacht hat, zumal nicht in dem Sommer, in welchem er nach Bournemouth ging. Die Freunde wissen, dass sich seine Pläne noch über viele Jahre hinaus erstreckten. Er wollte in England bleiben, bis die Erziehung der Kinder vollendet sei; dann gedachte er nach seinem Vaterlande zurückzukehren, das kleine Dörfchen am Fusse des Meissner wieder aufzusuchen, wo er in der Schmiede seines Vaters gespielt hatte, auf dessen Kirchhof seine Eltern ruhen, — sich dort eine Heimstätte zu gründen und den Abend des Lebens ausschliesslich den Lieblingsforschungen zu widmen, welche er unter der Sonnengluth des Mittags nur in vereinzelten der Tagesarbeit abgerungenen Stunden verfolgen konnte, — dies die Träume, welche der unvergessliche Mann oft und gern geträumt hat!

* * *

Im Vorstehenden ist versucht worden, den Lebensgang des Mannes zu schildern, dessen Gedächtniss diese Blätter gewidmet sind.

Aus den bescheidensten Verhältnissen, unter wenig günstigen Bedingungen, nicht ohne Noth und Kampf hat sich unter unseren Augen eine edle Persönlichkeit entfaltet, deren Andenken die Freunde treuen Sinnes festhalten, deren Bild, belehrend und ermuthigend, das Interesse aber auch weiterer Kreise beansprucht. Und dieses Interesse wird sich zur lebhaften Theilnahme steigern, wenn wir im weitern Verlaufe dieser Skizze auch mit dem Forscher und Erfinder bekannt geworden sein werden, wenn uns bei einer Umschau in dem Wunderbau der organischen Chemie, wenn uns bei einer Wanderung durch die weitgedehnten Werkstätten der tinctorialen Industrien wieder und wieder der Name Peter Griess volltönend entgegenklingt.

---

[1]) Nach einer Mittheilung des Hrn. Mason an den Unterzeichneten hat Prof. Armstrong persönlich in Burton den Griess'schen wissenschaftlichen Nachlass und die dazu gehörigen Präparate in Empfang genommen. Auf meine Veranlassung wendete sich Prof. Volhard, als Redacteur des Annalen, an Hrn. Armstrong mit der Bitte, ihm die übernommenen Griess'schen Manuscripte zum Zweck der Veröffentlichung zu übersenden. Es kam jedoch die Antwort aus England, der Nachlass enthielte nichts wesentlich Neues.

R. Schmitt.

A. W. v. Hofmann.

II.

Unter den wissenschaftlichen Arbeiten von Peter Griess steht in erster Linie die Entdeckung und die eingehende Erforschung der aromatischen Diazoverbindungen. Diese von Kekulé[1]) mit vollem Rechte als bewunderungswürdig bezeichneten Untersuchungen beginnen im Jahre 1858 und haben Griess mit kurzen Unterbrechungen bis zum Ende seines Lebens beschäftigt. Sie geben ein glänzendes Zeugniss von der aussergewöhnlichen experimentellen Begabung ihres Urhebers und das Aufsehen, welches die ersten Mittheilungen über die eigenthümliche Körperklasse vor 30 Jahren erregten, ist vollauf gerechtfertigt worden durch die grossen Dienste, welche die Kenntniss derselben für den Ausbau der aromatischen Gruppe inzwischen geleistet hat.

Die grundlegenden Versuche sind in 4 grossen Abhandlungen beschrieben, welche von 1860—1866 in den Annalen der Chemie und Pharmacie unter dem Titel: »Ueber eine neue Klasse organischer Verbindungen, in denen Wasserstoff durch Stickstoff vertreten ist« erschienen.

Eine vortreffliche, systematisch geordnete Zusammenstellung der Resultate brachte zuerst das Lehrbuch von Kekulé, welchem wir bekanntlich die jetzt allgemein angenommene Theorie der Diazoverbindungen verdanken. Und seitdem sind die Reactionen von Griess so sehr zum Allgemeingut geworden, dass ihre Aufzählung als überflüssige Mühe erscheinen dürfte. Aber für denjenigen, welcher die Entwickelung dieser denkwürdigen Arbeit verfolgen will, haben die Originalabhandlungen an Interesse nicht verloren; denn sie gewähren uns den Einblick in die Art und Weise, wie Griess auf einem ganz neuen Gebiete mit feinster Beobachtung den rechten Pfad findet und von complicirten Erscheinungen allmählich zur Erkenntniss der einfachen Vorgänge gelangt.

Seitdem Piria in der salpetrigen Säure ein Mittel gefunden hatte, die Amidogruppe durch Hydroxyl zu ersetzen, war diese Reaction auch in der aromatischen Gruppe öfters schon benutzt worden.

---

[1]) Lehrbuch: Benzolderivate Seite 213.

Hunt und A. W. von Hofmann hatten aus dem Anilin das Phenol dargestellt und Gerland hatte die Verwandlung der Amidobenzoësäure in Oxybenzoësäure kennen gelehrt. Die gleiche Absicht mag wohl Griess verfolgt haben, als er die Pikraminsäure (Amidodinitrophenol) der Wirkung der salpetrigen Säure unterwarf [1]).

Aber die Unlöslichkeit der Substanz in Wasser zwang ihn, in alkoholischer Lösung zu arbeiten. Unter diesen Bedingungen blieb die gewöhnliche Entwicklung von Stickstoff aus und statt des erwarteten Oxydinitrophenols erhielt er ein stickstoffreiches Product $C_6H_2N_4O_5$, das Diazodinitrophenol, welchem man nach dem Vorgang von Kekulé die Formel $C_6H_2(NO_2)_2\left\langle\begin{matrix}N\\O\end{matrix}\right\rangle N$ giebt.

Dieselbe ist nur in einem Punkte verschieden von der Ansicht, welche Griess über die Constitution des Körpers äussert.

Er erklärt die Bildung desselben durch die Gleichung:

$$C_6\begin{cases}OH\\(NO_2)_2\\NH_2\\H_2\end{cases} + HNO_2 = C_6\begin{cases}OH\\(NO_2)_2\\N_2\\H\end{cases} + H_2O$$ [2])

und fährt dann fort: »In Rücksicht darauf, dass derselbe vollständig den Typus des Phenols bewahrt und namentlich wegen der eigenthümlichen Form, in welcher die Hälfte des Stickstoffs in ihm enthalten ist, gebe ich demselben in Ermangelung eines besseren den Namen Diazodinitrophenol.«

In diesem kurzen Passus hat Griess, der kein Freund von längeren theoretischen Betrachtungen ist, seine Anschauung über die Diazoverbindungen präcisirt und wenn wir ihn an derselben hartnäckig bis zum Beginn des letzten Decenniums festhalten sehen, nachdem längst die Formeln von Kekulé allgemein angenommen waren, so lohnt es sich wohl, die Gründe zu analysiren, welche ihn ursprünglich dazu geführt haben.

Die Verbindung hat »den Typus des Phenols bewahrt,« enthält mithin nach seiner Meinung das unveränderte Hydroxyl. Lässt man diesen Schluss gelten, so bleibt nur die Annahme übrig, dass die beiden Stickstoffatome der Diazogruppe zwei Wasserstoffatome des Benzolkerns ersetzen. Eine Bestätigung dieser Ansicht findet Griess in der Verwandlung, welche die Diazoverbindung beim gelinden Erwärmen der alkoholischen Lösung mit Kaliumcarbonat erfährt. Sie verliert dabei die Hälfte ihres Stickstoffs; an dessen Stelle treten zwei

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 106, 123 und 118, 201.

[2]) Die von Griess gebrauchte ältere Notation ist hier durch die moderne ersetzt.

Wasserstoffe und es entsteht Dinitrophenol, während gleichzeitig der Alkohol zu Aldehyd oxydirt wird. Bedenkt man, dass zu jener Zeit die Theorie der Benzolverbindungen noch nicht existirte und dass die Meinungen über die Valenz der Elemente noch stark auseinander gingen, so kann man nicht leugnen, dass die Formulirung von Griess der einfachste Ausdruck der Thatsachen war. Dass er sich später nicht entschliessen konnte, die ihm lieb gewordene Anschauung aufzugeben, und immer wieder neue thatsächliche Gründe dafür aufzufinden sucht, ist wohl begreiflich.

Dieselben Erscheinungen, wie bei der Pikraminsäure, wurden bei dem Amidonitrophenol und dem Amidonitrochlorphenol beobachtet.

Von den Derivaten des Phenols wandte Griess sich zunächst zur Amidobenzoësäure[1]). Man könnte fragen, warum er nicht gleich die neuen Reactionen auf die einfachste aromatische Amidoverbindung, das Anilin übertragen hat. Darüber fehlt in seinen Abhandlungen jede Andeutung; wie denn überhaupt Griess gewohnt ist, die Resultate seiner Studien in der einfachsten Form darzustellen, ohne der experimentellen Schwierigkeiten oder der leitenden Gedanken Erwähnung zu thun. Man wird aber kaum fehlgehen mit der Annahme, dass zumeist äussere Umstände ihn hier bestimmt haben.

Das Anilin war damals noch ein schwer zugängliches Material und seine Diazoverbindung ist im Vergleich zu den vorhererwähnten Producten eine sehr empfindliche Substanz, deren Auffindung schon eine Reihe von praktischen Erfahrungen voraussetzte. Für die Erwerbung der letzteren bot die Amidobenzoesäure die beste Gelegenheit. Durch Einwirkung der salpetrigen Säure auf die alkoholische Lösung derselben gewann Griess zunächst die recht beständige Diazoamidoverbindung, deren Zusammensetzung er durch die Formel:

$$\begin{array}{l} C_6H_3 . N_2 . COOH \\ C_6H_4 . NH_2 . COOH \end{array}$$

ausdrückte.

Dasselbe Resultat gab die Anwendung des Aethyl- und Amylnitrits, welche hier zum ersten Male an Stelle der salpetrigen Säure zur Bereitung der Diazokörper benutzt werden. Dass das Carboxyl der Amidobenzoësäure bei der Reaction unbetheiligt ist, wird durch das analoge Verhalten des Aethyläthers bewiesen.

An der Diazoamidobenzoësäure werden zunächst einige der später so fruchtbar gewordenen Zersetzungen der Diazokörper studirt. Beim Kochen mit Salzsäure zerfällt die Verbindung in Amidobenzoësäure, Chlorbenzoësäure und Stickstoff und durch die quantitative Bestimmung des letzteren kann der Verlauf der Reaction auf einfache Weise controllirt werden. Aehnlich wirken Brom- und Jodwasserstoff; freies

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 117 '1.

Jod erzeugt Jodoxybenzoësäure; starke Salpetersäure liefert die damals noch unbekannte Trinitrooxybenzoësäure. Endlich wird die Diazoverbindung durch überschüssige salpetrige Säure in warmer alkoholischer Lösung völlig in Stickstoff und Benzoësäure aufgelöst.

Dass diese Reactionen auch für die anderen aromatischen Amidosäuren gelten, zeigt Griess an der Amidoanis- und Amidotoluylsäure.

Etwas anders verhält sich die Anthranilsäure, denn hier entsteht statt der Diazoamidoverbindung eine complicirtere Substanz, $C_{14}H_9N_5O_7$, welcher man jetzt die Formel

$$COOH.C_6H_4-N=N.COO-C_6H_4-N=N.NO_3$$

zu geben pflegt.

Die Art, wie Griess mit einer kleiner Quantität ihre Zusammensetzung ermittelt, ist bezeichnend für seine Arbeitsmethode. Er spaltet dieselbe durch Kochen mit Wasser und erhält dabei Salicylsäure, Salpetersäure und Stickstoff. Die Producte der Reaction werden quantitativ bestimmt und daraus die Zersetzungsgleichung:

$$C_{14}H_9N_5O_7 + 2H_2O = 2C_7H_6O_3 + HNO_3 + 2N_2$$

abgeleitet.

Dieser Versuch bildet den Uebergang zu den einfachen Diazosalzen, von welchen zuerst die Nitrate der Diazobenzoësäure und des Diazobenzamids gewonnen werden.

Dann erst wendet Griess sich zu den Derivaten des Anilins[1]).

Auch hier beginnt er mit der Diazoamidoverbindung. Dieselbe entsteht unter den gleichen Bedingungen wie das Derivat der Benzoësäure beim Einleiten von salpetriger Säure in die alkoholische Lösung des Anilins und zeigt selbst den Charakter einer schwachen Base. Beim Kochen mit Salzsäure zerfällt sie in Anilin, Phenol und Stickstoff, eine Reaction, welche im Wesentlichen der Spaltung der Diazoamidobenzoësäure entspricht.

Ungleich interessanter ist die Wirkung des Broms in ätherischer und der salpetrigen Säure in alkoholischer Lösung. Durch beide wird das Diazoamidobenzol gespalten und es resultiren die Salze des Diazobenzols, welche auf diesem Wege zuerst gewonnen werden.

Im einen Falle erfolgt die Spaltung nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Diazoamidobenzol}}{C_6H_5.N_3H.C_6H_5} + 6Br = \underset{\text{Diazobenzolbromid}}{C_6H_5.N_2.Br}$$

$$+ \underset{\text{Tribromanilin}}{C_6H_2.Br_3.NH_2} + 2HBr,$$

im zweiten nach dem Schema:

$$C_6H_5.N_3H.C_6H_5 + HNO_2 + 2HNO_3 = 2C_6H_5.N_2.NO_3 + 2H_2O.$$

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 121, 257.

Auf weitem Umwege ist Griess endlich zum Diazobenzol gelangt und nun sehen wir ihn mit staunenswerther Sorgfalt und Energie die Entdeckung nach allen Richtungen ausbeuten. Die vierte und bedeutendste Abhandlung[1]) »Ueber eine neue Klasse . . .«, welche vier Jahre später erschien, ist der Beschreibung dieser merkwürdigen Substanz und ihrer zahlreichen Metamorphosen gewidmet.

Während das freie Anilin durch salpetrige Säure zunächst in Diazoamidobenzol verwandelt wird, liefern seine Salze direct die entsprechenden Verbindungen des Diazobenzols.

Von letzteren ist das Nitrat am leichtesten zu isoliren und wird deshalb für die meisten Versuche benutzt. Schon durch seine äusseren Eigenschaften zählt das Salz zu den interessanteren Präparaten der Chemie, denn es ist ein Explosivstoff ersten Ranges; und wenn auch die Hoffnung, dass es darum praktische Verwerthung finden werde, nicht in Erfüllung gegangen ist, so liegt das wohl nur an der geringen Haltbarkeit und allzu grossen Gefährlichkeit. Aus ähnlichen Gründen scheint das später von Griess und Caro[2]) für den gleichen Zweck vorgeschlagene Chromat keinen Eingang in die Sprengtechnik gefunden zu haben.

Aus dem Diazobenzolnitrat gewann Griess das krystallisirte Sulfat, Chlorplatinat, Aurochlorat und viele Jahre später[3]) die Salze der Ferricyanwasserstoffsäure, Nitroprussidwasserstoffsäure, sowie eine Verbindung mit Zinnchlorid.

Zur Bereitung des krystallisirten Bromids zersetzte er, wie schon erwähnt, das Diazoamidobenzol in ätherischer Lösung durch Brom. Bemerkenswerth ist seine Fähigkeit, ein Molekül Brom zu addiren, wodurch das Diazobenzolperbromid $C_6H_5 . N_2Br_3$ entsteht. Beim Zusammentreffen mit Ammoniak verliert das Letztere alles Brom; an seine Stelle tritt ein drittes Stickstoffatom und es resultirt der merkwürdigste Körper der Gruppe, das Diazobenzolimid. Dieser Name ist der correcte Ausdruck für die ursprüngliche Ansicht von Griess über die Constitution der Verbindung. Nachdem aber die von Kekulé vorgeschlagene Formel: $C_6H_5 . N\left\langle\begin{matrix} N \\ \| \\ N \end{matrix}\right.$ durch die Entstehung der Substanz aus dem Phenylnitrosohydrazin als richtig erkannt war, scheint Griess selbst die Bezeichnung als unzutreffend angesehen zu haben; denn er hat später[4]) für analoge Körper z. B.

$$C_6H_4 < \begin{matrix} NH_2 \\ N_3 \end{matrix} \quad \text{und} \quad C_6H_4 < \begin{matrix} N_3 \\ N_3 \end{matrix}$$

[1]) Ann. Chem. Pharm. 137, 39.
[2]) Jahresbericht für 1867, 915.
[3]) Diese Berichte XII, 2119 und XVIII, 965.
[4]) Diese Berichte XXI, 1559.

die Namen Amidotriazobenzol, beziehungsweise Ditriazobenzol vorgeschlagen. Im Vergleich zu den einfachen Diazoverbindungen ist das Diazobenzolimid trotz seines hohen Stickstoffgehaltes auffallend beständig; noch merkwürdiger erscheint seine Indifferenz gegen Säuren; wir lernen daraus, dass die Atomgruppe $\begin{matrix} N \\ \| \\ N \end{matrix}\!\!>\!N$ — keine basischen Eigenschaften mehr besitzt und man hätte durch diese Thatsachen halbwegs vorbereitet sein können für die interessante Beobachtung von Curtius[1]), dass die dem Diazobenzolimid entsprechende Stickwasserstoffverbindung N_3H eine starke Säure ist.

Im Gegensatze zu dem Anilin ist das Diazobenzol nicht allein Base, sondern zugleich Säure; denn es bildet Metallsalze, von welchen Griess die Kalium- und Silberverbindung ausführlicher untersucht hat. Nach dem Vorgang von Kekulé giebt man denselben die Formeln $C_6H_5 . N = NOK$ und $C_6H_5 . N = NOAG$.

Allerdings hat Griess ihre Zusammensetzung nur aus dem Metallgehalt abgeleitet und durch die neueste Mittheilung von Curtius[2]) über den Kohlenstoff- und Stickstoffgehalt dieser Präparate ist die Richtigkeit jener Formeln zweifelhaft geworden.

Noch unsicherer ist die Zusammensetzung des Diazobenzols, von welchem bis jetzt eine Analyse nicht ausgeführt wurde.

Wäre das möglich gewesen, so hätte wohl Griess an der Formel $C_6H_4N_2$, welche aus der Zusammensetzung der Salze abgeleitet werden konnte, nicht so lange festgehalten.

Die Kenntniss des Diazobenzols brachte zunächst die völlige Aufklärung der älteren Beobachtungen über die Bildung und Zersetzung der Diazoamidoverbindungen. Dieselben entstehen auf einfache Weise, wenn die Salze des Diazobenzols mit Anilin oder anderen aromatischen Aminen zusammentreffen, und nach diesem Verfahren hat Griess Diazoamidoverbindungen der verschiedensten Art combinirt. Ebenso leicht verständlich wird die Zersetzung dieser Körper durch heisse Mineralsäuren. Sie zerfallen dabei zunächst in die Componenten und die regenerirte Diazoverbindung erleidet dann unter dem Einfluss des Wassers oder der Säuren eine weitere Veränderung, wobei die Stickstoffgruppe abgelöst wird. Diese Vorgänge werden natürlich viel einfacher, wenn von vornherein die Diazoverbindung selbst zur Verwendung kommt.

Griess begnügt sich aber nicht damit, die älteren Erfahrungen, welche er bei der Diazoamidobenzoësäure, dem Diazoamidobenzol und dem Diazodinitrophenol gesammelt hat, auf das Diazobenzol zu über-

[1]) Diese Berichte XXIII, 3023.
[2]) Diese Berichte XXIII, 3035.

tragen. Er prüft vielmehr das Verhalten des Letzteren gegen die Mehrzahl der gebräuchlichen Agentien.

Durch Kochen mit Wasser werden die Salze des Diazobenzols in Säure, Stickstoff und Phenol zu spalten. Bei Anwendung des Nitrats entstehen dabei durch die secundäre Wirkung der Salpetersäure Nitroderivate des Phenols.

Wird das Wasser durch Alkohol ersetzt, so wirkt derselbe gleichzeitig als Reductionsmittel; und neben wenig Phenol wird vorwiegend Benzol gebildet.

Bei Gegenwart von starker Salpetersäure entsteht Di- oder Trinitrophenol, während concentrirte Schwefelsäure die später von Kekulé als Phenoldisulfosäure erkannte sogenannte Disulfophenylensäure erzeugt.

Durch Schwefelwasserstoff endlich wird neben Anilin und Ammoniak ein flüchtiges schwefelhaltiges Oel gebildet, welches später von Graebe und Mann[1]) als Phenylsulfid charakterisirt wurde. Ebenso wie Sauerstoff, Wasserstoff und Schwefel lassen sich ferner die Halogene an Stelle der Diazogruppe in das Benzol einführen; am leichtesten gelingt das mit dem Jod; denn es genügt Diazobenzol in kalter Lösung mit Jodwasserstoff zusammen zu bringen, um Jodbenzol zu gewinnen.

Die gleiche Reaction lässt sich in einigen Fällen mit starker Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure ausführen; so wird die Diazobenzoësäure durch dieselben beim Kochen in die entsprechende Halogenbenzoësäure verwandelt[2]).

Beim Diazobenzol selbst führt allerdings das Verfahren nicht zum gewünschten Ziele. Aber für Griess ist es ein Leichtes, die experimentalen Bedingungen so zu ändern, dass auch hier die Substitution des Halogens erfolgt.

Chlorbenzol gewinnt er durch trockene Destillation des Diazobenzolchloroplatinats mit Soda und Brombenzol auf die gleiche Art oder durch Kochen des Perbromids mit Alkohol.

Erst in neuerer Zeit ist es dann bekanntlich Sandmeyer[3]) gelungen, durch einen neuen Kunstgriff, durch Zusatz von Cuprosalzen, die Reaction auch in wässeriger Lösung mit den beiden Säuren auszuführen.

Complicirter sind die Zersetzungen, welche das Diazobenzol unter dem Einfluss von Basen erleidet. Beim Kochen mit verdünnnter, wässeriger Kalilauge liefert es neben Stickstoff ein amorphes Product $C_{24}H_{18}N_2O$, dessen Constitution bis jetzt nicht aufgeklärt ist; kommt

[1]) Diese Berichte XV, 1683.
[2]) Diese Berichte XVIII, 960.
[3]) Diese Berichte XVII, 1633, 2650.

alkoholische Lauge zur Verwendung, so entstehen ausserdem noch Benzol und Diphenyl.

Die Wirkung des Ammoniaks ist im Wesentlichen die gleiche; nur in concentrirter Lösung wurde als Nebenproduct eine sehr explosive Verbindung $C_{12}H_{13}N_5O$ erhalten.

Sonderbarerweise verläuft die Spaltung durch Baryumcarbonat in ganz anderem Sinne. Nur ein Theil des Diazobenzols wird dabei in Phenol verwandelt und dieses vereinigt sich dann mit dem unverändert gebliebenen Reste. So entstehen zwei Producte, welche Griess als Phenol-Diazobenzol und Phenol-Bidiazobenzol bezeichnet.

Beide unterscheiden sich von den Diazoverbindungen durch grössere Beständigkeit; wir wissen jetzt, dass sie die Azogruppe enthalten und die ersten Repräsentanten der für die moderne Farbentechnik so wichtigen Oxyazoverbindungen sind.

Aber auch diese Erkenntniss verdanken wir späteren Versuchen von Griess. 1870 zeigte er, dass das Phenol-Diazobenzol identisch ist mit dem Oxyazobenzol, welches aus der Sulfosäure des Azobenzols durch schmelzendes Alkali entsteht[1]) und 6 Jahre später lehrte er die Bereitung des Phenolbidiazobenzols aus Oxyazobenzol und Diazobenzol[2]).

Wesentlich verschieden von den Reactionen des Diazobenzols sind die Metamorphosen des Diazobenzolimids. Durch heisse concentrirte Salzsäure wird dasselbe in Stickstoff und Parachloranilin und dementsprechend durch Schwefelsäure in Stickstoff und Paraamidophenol gespalten[3]). Beachtenswerth ist ferner die Wirkung des nascirenden Wasserstoffs, wodurch es geradezu in Anilin und Ammoniak aufgelöst wird. Dieser Versuch beweist, dass Griess nicht versäumt hat, das Verhalten der Diazokörper gegen reducirende Agentien zu prüfen; wenn er darüber keinerlei weitere Mittheilungen macht, so ist der Grund dafür leicht einzusehen. Negative Resultate finden sich in den Publicationen von Griess äusserst selten und die Behandlung der Diazokörper mit den gewöhnlichen Reductionsmitteln führt zu Erscheinungen, welche noch bis heute nicht aufgeklärt sind. Es bedurfte besonders günstiger Bedingungen, um die Stickstoffgruppe zu erhalten und die aromatischen Hydrazine zu gewinnen.

Die bisher besprochenen Versuche fallen zum grössten Theil in die Jahre 1858 bis 1866. Wie schon mehrmals bemerkt, ist Griess jedoch in späterer Zeit häufig zum selben Thema zurückgekehrt.

Aus einer Reihe kleinerer Abhandlungen, welche meist den Titel: »Neue Untersuchungen über Diazoverbindungen« tragen, mögen folgende Beobachtungen angeführt worden.

[1]) Ann. Chem. Pharm. 154, 208.
[2]) Diese Berichte IX, 627.
[3]) Diese Berichte XIX, 313.

Benzidin und α-Naphtylamin liefern normale Diazoverbindungen, aus welchen durch Kochen mit Wasser das noch unbekannte Diphenol und α-Naphtol erhalten werden[1]).

Ebenso verhält sich die Amidohippursäure, welche in Diazo-, Oxy- und Jodverbindung[2]) verwandelt wird, und ferner das Amidobenzonitril, welches auf dem gleichem Wege in Cyanphenol übergeführt werden kann[3]).

Eine eigenthümliche Veränderung erfährt das Diazobenzol durch Ferrocyankalium[4]); neben anderen Producten entsteht dabei eine Base $C_{18}H_{14}N_2$, welche vor Kurzem von Locher als Benzolazodiphenyl $C_6H_5 . N = N . C_6H_4 . C_6H_5$ erkannt wurde[5]).

Die übliche Anschauung über die Constitution und Bildung der Diazoamidoverbindungen führte zu dem Schlusse, dass aus Diazobenzol und Bromanilin einerseits und aus Diazobrombenzol und Anilin andererseits zwei isomere Verbindungen

$$C_6H_5 . N = N - NH . C_6H_4Br$$
$$C_6H_5 . NH - N = N . C_6H_4 . Br$$

entstehen sollten. Nach den Beobachtungen von Griess[6]) sind die Producte aber identisch, eine Thatsache, welche öfters zu theoretischen Betrachtungen über die Constitution der Diazoamidogruppe Veranlassung gegeben hat.

Eine neue Untersuchung der verschiedenen Diazobenzoësäuren führte Griess zur Auffindung von eigenthümlich zusammengesetzten Salzen.[7]) Aus dem normalen Nitrat entsteht durch blosses Umkrystallisiren bei der Orthoverbindung ein Halbnitrat und ebenso liefert das Sulfat der Metasäure ein $^2/_5$-Sulfat. Er giebt den beiden Salzen die Formeln:

$$2(C_7H_4N_2O_2), HNO_3 \text{ und } 5(C_7H_4N_2O_2), 2SH_2O_4$$

und glaubt in der Existenz derselben einen directen Beweis für die Unrichtigkeit der Kekulé'schen Diazobenzolformel gefunden zu haben. Seine Ansicht ist nicht durchgedrungen; sie wurde nicht einmal öffentlich discutirt und Griess scheint später die mangelnde Beweiskraft seiner Beobachtungen selbst eingesehen zu haben. In der That können

---

[1]) Jahresbericht 1862, 342.
[2]) Diese Berichte I, 190.
[3]) Diese Berichte II, 370 und VIII, 859.
[4]) Diese Berichte IX, 132.
[5]) Diese Berichte XXI, 911.
[6]) Diese Berichte VII, 1618.
[7]) Diese Berichte IX, 1653.

jene Substanzen ohne Schwierigkeit als Verbindungen der normalen Salze mit dem Anhydrid der Diazobenzoësäure $C_6H_4\begin{matrix}N=N\\COO\end{matrix}$ aufgefasst werden.

Nach der Entdeckung der einfachen Diazokörper lag es nahe, auch das Verhalten der aromatischen Diamine gegen salpetrige Säure zu prüfen. Die ersten derartigen Versuche rühren allerdings nicht von Griess her, aber er hat sich später in eingehender Weise an der Erforschung der betreffenden Producte betheiligt. Bekanntlich ist die Wirkung der salpetrigen Säure, je nach der Stellung der beiden Amidogruppen, verschieden. Bei den Orthoverbindungen tritt nur ein Molekül der Säure in Reaction und greift in beide Amidogruppen ein, wobei der Atomcomplex $= N_3H$ entsteht. Nachdem A. W. Hofmann[1]) die erste Verbindung dieser Art aus dem Nitrophenylendiamin gewonnen hatte, studirte Griess[2]) die gleiche Reaction bei zwei von ihm entdeckten Diamidobenzoësäuren, bis endlich der einfachste Repräsentant der Klasse von Ladenburg aus dem Orthophenylendiamin dargestellt wurde. Ueber die Constitution dieser Körper sind verschiedene Ansichten geäussert worden, aber den besten Ausdruck scheint doch Griess in der Formel $C_6H_4\begin{matrix}N\\|\\N\end{matrix}>NH$ und dem Namen Azimidoverbindung gefunden zu haben.[3])

Ganz anders verhält sich das Metaphenylendiamin. Nach den Beobachtungen von Hollemann[4]) liefert dasselbe beim Zusammentreffen mit salpetriger Säure eine violette oder braune amorphe Substanz, deren Eigenschaften zu weiterer Untersuchung nicht gerade einluden. Den Versuchen von Griess und Caro[5]) blieb es vorbehalten, den Vorgang aufzuklären. Wir verdanken denselben die Kenntniss des Triamidoazobenzols.

Durch einen Kunstgriff gelang es Griess später auch eine Diazoverbindung des Metaphenylendiamins zu gewinnen.[6]) An Stelle der Base benutzte er die Phenylenoxaminsäure, $C_6H_4<\begin{matrix}NH.CO.COOH\\NH_2,\end{matrix}$ in welcher die eine Amidogruppe gegen die salpetrige Säure geschützt ist. Die zweite lässt sich nun ohne Schwierigkeit diazotiren. Aus dem Diazochlorid, $C_6H_4<\begin{matrix}NH.CO.COOH\\N=NCl,\end{matrix}$ wurde einerseits durch

[1]) Ann. Chem. Pharm. 115, 249.
[2]) Diese Berichte V, 200.
[3]) Diese Berichte XV, 1878.
[4]) Zeitschrift für Chemie 1865, 557.
[5]) Zeitschrift für Chemie 1867, 278.
[6]) Diese Berichte XVIII, 963.

Reduction und Abspaltung der Oxalsäure das Metaamidophenylhydrazin, $C_6H_4<^{NH_2}_{NH.NH_2}$, und andererseits das Amidodiazobenzolimid, $C_6H_4<^{NH_2}_{N_2}$, dargestellt. Letzteres kann von Neuem diazotirt werden und so gelangt Griess nach bekannten Reactionen schliesslich zu der Verbindung, $C_6H_4<^{N_3}_{N_3}$, welche er Ditriazobenzol nennt.[1]) Unter geeigneten Bedingungen kann endlich das Metaphenylendiamin auch direct in die Doppeldiazoverbindung, $C_6H_4<^{N=N.Cl}_{N=N.Cl}$, übergeführt werden.[2])

Mit geringerer Mühe wurden dieselben Resultate beim Paraphenylendiamin erhalten. Je nach den Bedingungen entsteht hier der einfache[3]) oder der doppelte[4]) Diazokörper.

Zuweilen üben die Diazoverbindungen die gleiche Wirkung aus wie die salpetrige Säure. So entsteht beim Zusammentreffen von Diazobenzolsulfosäure und Anilin durch Austausch von einem Stickstoffatom Diazobenzol und Sulfanilsäure;[5]) ferner wird die Hydrazinbenzoësäure durch Diazobenzol in Diazobenzoësäureimid verwandelt.[6])

Es wäre zu verwundern, wenn Griess im Laufe seiner ausgedehnten Versuche nicht auch die alkylirten Aniline in den Kreis derselben gezogen hätte.

In der That enthält bereits eine der älteren Abhandlungen die Angabe, dass das Aethylanilin durch salpetrige Säure ebenfalls in Diazobenzol verwandelt werde.[7])

Aber der Versuch war offenbar mit einem anilinhaltigen Präparat ausgeführt. Bei der Wiederholung[8]) desselben mit besserem Material fand Griess acht Jahre nachher, dass dabei das Nitrosamin, $C_6H_5.N(C_2H_5)—NO$, ein Analogon des von Genther entdeckten Diäthylnitrosamins, entsteht.

Die im Vorhergehenden zusammengestellten Versuche von Griess sind eine so erschöpfende Studie der aromatischen Diazokörper, dass anderen Forschern wenig zu thun übrig blieb. Seine Methoden sind nur in einzelnen Fällen modificirt und verbessert worden; meist wurden

[1]) Diese Berichte XXI, 1561.
[2]) Diese Berichte XIX, 317.
[3]) Diese Berichte XVII, 607.
[4]) Diese Berichte XIX, 319.
[5]) Diese Berichte XV, 2184.
[6]) Diese Berichte IX, 1659.
[7]) Ann. Chem. Pharm. 137, 90.
[8]) Diese Berichte VII, 218.

sie jedoch in unveränderter Form und mit grossem Erfolge für den Ausbau der aromatischen Gruppe benutzt.

Die Ersetzung der Amidogruppe durch Wasserstoff, Hydroxyl oder Halogen ist der Weg für die Bereitung zahlloser Benzolderivate geworden. In ganz hervorragender Weise haben diese Reactionen zur Lösung der sogenannten Stellungsfragen beigetragen und endlich ist es mit ihrer Hülfe gelungen, die Constitution mancher complicirteren aromatischen Substanzen, unter welchen nur das Rosanilin, die Rosolsäure und das Chrysanilin genannt werden mögen, aufzuklären.

Fügt man dazu noch die umfassenden Versuche von Griess über die Verwandlung der Diazo- in die Azoverbindungen, welche die blühende Industrie der Azofarben in's Leben gerufen und deren Schilderung Herr Caro übernommen hat, so lässt sich wohl sagen, dass kaum eine andere Experimental-Untersuchung einen grösseren Einfluss auf die Entwicklung der aromatischen Chemie ausübte.

Aber auch für andere Gebiete, insbesondere für die chemische Analyse, ist seine Arbeit fruchtbar geworden. In der Bildung einzelner Azofarben fand Griess eine vortreffliche Reaction zur Erkennung der salpetrigen Säure. Er brachte für diesen Zweck zuerst die (1. 3. 5) Diamidobenzoësäure[1]), dann das Metaphenylendiamin[2]) und schliesslich ein Gemisch von Sulfanilsäure und α-Naphtylamin[3]) in Vorschlag.

Das letzte Reagens übertrifft in Wirklichkeit alle sonst bekannten Mittel durch Sicherheit und Schärfe.[4]) Mit Hülfe desselben zeigte Griess, dass der normale Urin keine salpetrige Säure enthält, dass dagegen die von Schönbein aufgestellte und von Meissner bestrittene Behauptung über die Anwesenheit der Säure im Speichel richtig ist. Der Versuch gelingt so leicht und gewährt einen so überraschenden Anblick, dass er in jeder Experimental-Vorlesung über anorganische, organische oder analytische Chemie angestellt zu werden verdient.

Auf dem gleichen Princip beruht die Verwendung der Paradiazobenzolsulfosäure zum Nachweis organischer Stoffe im Wasser.[5]) Ist dasselbe durch Spuren von thierischem Harn oder von den Abfallwässern des menschlichen Haushaltes und der Industrie verunreinigt, so erscheint eine charakteristische Färbung, welche Griess ebenfalls durch die Bildung von Azoverbindungen erklärt. Allem Anscheine nach ist auch diese Reaction so scharf, dass sie die Aufmerksamkeit des analytischen Chemikers beanspruchen darf.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 154, 333.
[2]) Diese Berichte XI, 624.
[3]) Diese Berichte XII, 426.
[4]) Vergl. Tiemann und Gärtner, Untersuchung des Wassers S. 88.
[5]) Diese Berichte XXI, 1830.

Die dauernde Beschäftigung mit den Diazoverbindungen hat Griess nicht gehindert, sein Interesse gleichzeitig anderen Problemen der aromatischen Chemie zu widmen.

Vor Allem nahm er regen Antheil an den vielverzweigten Experimental-Untersuchungen über die Isomerie der Substitutionsproducte des Benzols, welche vor 2 Decennien eine grosse Anzahl von Arbeitskräften beschäftigen und erst mit den gleichzeitig von Körner und Griess angegebenen Methoden der sog. Ortsbestimmung 1874 im Wesentlichen zum Abschluss gelangten.

Um die Stellung der drei Phenylendiamine[1]) zu ermitteln, zeigte Griess, dass 4 isomere Dinitro- und 2 davon unabhängige Diamidobenzoësäuren existiren, welche sämmtlich in Phenylendiamine übergeführt worden können. Da nur eine von diesen sechs Verbindungen das Diamin von Schmelzpunkte 140° liefert, so ist dasselbe als Paraverbindung (1.4) zu betrachten.

Für die Base vom Schmp. 99°, welche nur aus den beiden Diamidobenzoësäuren entsteht, ergiebt sich die Orthostellung und für das Diamin vom Schmp. 63°, welche aus den übrigen 3 Dinitrosäuren erhalten werden kann, bleibt nur die Metastellung übrig.

Durch diese Beweisführung war der mehrjährige Streit über die Formulirung der Diamidobenzole und der zahlreichen damit durch Uebergänge verknüpften aromatischen Substanzen endgültig beigelegt.

Die Thatsachen, welche Griess bei jener Betrachtung benutzte, sind zum grösseren Theil von ihm selbst aufgefunden worden.

So zeigte er, dass die *o*-Nitrobenzoësäure, welche nach seiner Beobachtung am besten durch Nitriren der Benzoësäure dargestellt wird[2]), bei der Behandlung mit Salpeter-Schwefelsäure drei verschiedene Dinitrosäuren[3]) liefert, von welchen zwei bis dahin unbekannt waren.

Eine Ergänzung dieser Resultate gab die eingehende Untersuchung der *m*-Uramidobenzoësäure $COOH.C_6H_4.NH.CO.NH_2$.

Denn durch Nitrirung derselben gewann er 3 isomere Mononitro-, ferner 3 Dinitroderivate und endlich 3 Diamidobenzoësäuren[4]). Unter den letzteren waren 2 neue Verbindungen, deren trockene Destillation zur Entdeckung des *o*-Phenylendiamins führte[5]).

Wie schon bei der Besprechung der Diazoverbindungen bemerkt wurde und wie die letzten Notizen von Neuem beweisen, wählte

---

[1]) Diese Berichte VII, 1223.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 166, 129; ferner diese Berichte VIII, 526 und X, 1870.

[3]) Diese Berichte VII, 223.

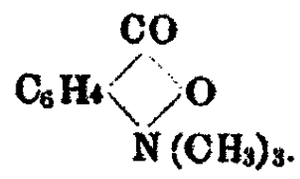
[4]) Diese Berichte V, 192.

[5]) Journ. für prakt. Chem. [2], 3, 143.

Griess mit Vorliebe die *m*-Amidobenzoësäure zum Gegenstande seiner Versuche und wenn dieselben auch häufig nur eine Uebertragung bekannter Reactionen auf einen speciellen Fall sind, so entbehren sie doch in der Art der Ausführung selten der Originalität.

Zur Gewinnung der Alkylderivate der Amidobenzoësäure benutzte er zum ersten Mal die Wechselwirkung zwischen ihrem Kalisalz und den Jodalkyl und schuf damit ein bequemes Verfahren für die Alkylirung der Amidosäuren[1]).

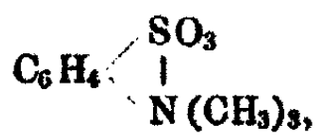
Als Endproduct dieser Reaction entstehen betaïnartige Körper z. B. aus der *m*-Amidobenzoësäure des Trimethylbenzbetaïn

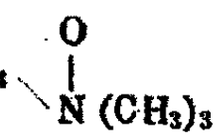


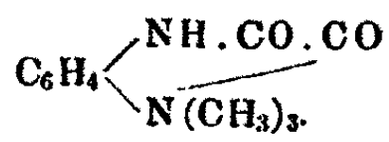
Auf die gleiche Art lässt sich das Betaïn selbst aus der Amidoessigsäure[3]) gewinnen.

Ferner bewährte sich das neue Alkylirungsverfahren bei der Diamidobenzoësäure[4]), den Amidosulfonsäuren, Amidophenolen oder endlich bei den Säurederivaten der Phenylendiamine und führte zu analogen Endproducten.

So erhielt Griess aus der Sulfanilsäure[5]) die Verbindung



aus dem *o*-Amidophenol[6]) das Anhydrid  und aus der Phenylenoxaminsäure[7]) den Körper



Dagegen zeigte das Asparagin[8]) ein abweichendes Verhalten; denn es verwandelt sich bei der Behandlung mit Jodmethyl und Kali-

---

[1]) Diese Berichte V, 1038.
[2]) Diese Berichte VI, 587.
[3]) Diese Berichte VIII, 1406.
[4]) Diese Berichte VII, 39.
[5]) Diese Berichte XII, 2116.
[6]) Diese Berichte XIII, 246 u. 647.
[7]) Diese Berichte XVIII, 2408.
[8]) Diese Berichte XII, 2117.

lauge unter Abspaltung von Ammoniak in die Verbindung $C_4H_5NO_3$, welche später von Michael und Wing[1]) als das saure Amid der Fumarsäure erkannt wurde.

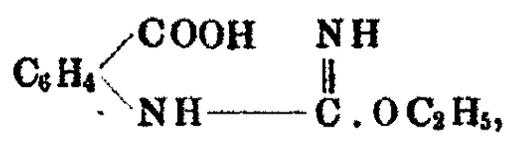
Noch eingehender beschäftigte sich Griess mit den zahlreichen Verbindungen, welche aus den Amidobenzoësäuren durch die Wirkung des Cyans, Cyanamids und Harnstoffs entstehen.

Die lange Reihe von Abhandlungen, welche diese Vorgänge behandeln, beginnt 1860 und erstreckt sich über einen Zeitraum von 25 Jahren.

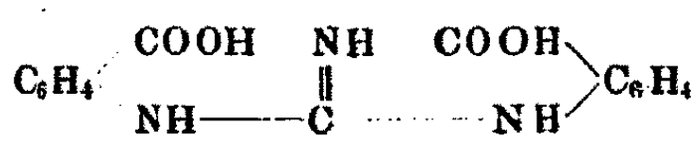
Die complexe Zusammensetzung der Producte und die Mannigfaltigkeit der Verwandlungen haben allerdings den sonst so sicheren Forscher hier öfters irre geführt; aber seiner unverdrossenen Ausdauer ist es doch schliesslich gelungen, den wahren Zusammenhang der Erscheinungen zu erkennen.

Die *m*-Amidobenzoësäure, welche anfänglich allein zur Untersuchung kam, erzeugte mit dem Cyan in alkoholischer Lösung drei Producte[2]):

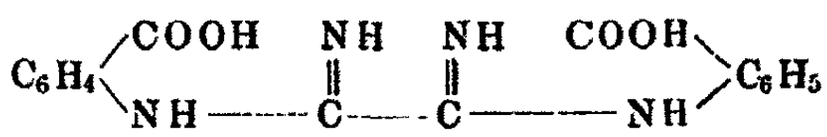
Die Oxäthylcarbimidamidobenzoësäure,



die Carbimidamidobenzoësäure,



und das sogen. Amidobenzoësäurepercyanid, dessen empirische Formel $C_7H_7NO_2$, CN wahrscheinlich in das Schema



aufzulösen ist.

Aus der Oxäthylcarbimidamidobenzoësäure entsteht durch Kochen mit Salzsäure unter Abspaltung des Aethoxyls die Uramidobenzoësäure

$$C_6H_4 < \begin{matrix} COOH \\ NH.CO.NH_2 \end{matrix}.$$

Letztere lässt sich bequemer aus der Amidobenzoësäure durch Schmelzen mit Harnstoff[3]) darstellen und war für Griess der Ausgangspunkt einer besonderen, oben schon besprochenen Arbeit.

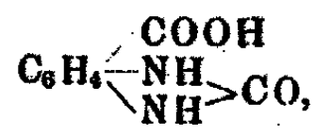
---

[1]) Diese Berichte XVIII, R. 267.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 133, 332. Diese Berichte XI 1985, 2180 XVI 336.

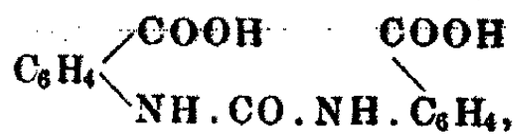
[3]) Diese Berichte II, 47.

Durch dasselbe Verfahren wurden verschiedene andere Uramidosäuren und endlich aus der Diamidobenzoësäure die Verbindung



der erste Repräsentant der intermolecularen aromatischen Harnstoffe gewonnen.

Beim Erhitzen oder beim Kochen ihres Barytsalzes mit Wasser verwandelt sich die Uramidobenzoësäure in Carboxyamidobenzoësäure[1])

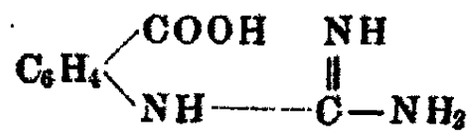


welche mit der auf anderem Wege bereiteten Harnstoffbenzoësäure identisch ist[2]).

Bei der Destillation mit Phosphorpentoxyd verliert die Uramidobenzoësäure eine Molekül Wasser und es bildet sich in Folge einer merkwürdigen Atomverschiebung das *m*-Cyananilin[3]) welches früher schon von Griess durch trockene Destillation des Amidobenzoësäurepercyanids[4]) erhalten und von A. W. Hofmann[5]) als Amidobenzonitril erkannt worden war.

Die Oxäthylcarbimidamidobenzoësäure wird ferner durch salpetrige Säure[6]) in

und durch Ammoniak[7]) in das Benzglycocyamin



verwandelt.

Letzteres wurde zuerst als Zersetzungsproduct des Amidobenzoësäurepercyanids gefunden. Den Beweis für die Richtigkeit der Formel giebt Griess erstens durch eine neue Synthese der Base aus Amidobenzoësäure und Cyanamid[8]) und zweitens durch Bereitung der isomeren[9]), aber total verschiedenen Verbindung $NH_2 . C_6H_4 . CO . NH . CO . NH_2$. Die beiden Monomethylderivate des Benzglyco-

[1]) Zeitschrift für Chemie 1868, 650.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 172, 168.
[3]) Diese Berichte VIII, 865.
[4]) Diese Berichte I, 191.
[5]) Diese Berichte I, 194.
[6]) Diese Berichte IX, 796.
[7]) Diese Berichte VIII, 322.
[8]) Diese Berichte VII, 574.
[9]) Diese Berichte VIII, 221.

cyamins, von welchen das eine durch directe Methylirung das andere durch Einwirkung von Methylamin auf Oxäthylcarbimidamidobenzoësäure entsteht, nennt er Benzkreatine[1]).

Vollzieht sich die Wechselwirkung zwischen dem Cyan und der *m*-Amidobenzoësäure nicht in alkoholischer, sondern in wässriger Lösung[2]) so entsteht von den zuvor genannten drei Producten nur das Amidobenzoësäurepercyanid. Daneben aber bildet sich in reichlicher Menge die Cyancarbimidamidobenzoësäure

$$C_6H_4\begin{matrix} COOH & NH \\ & \| \\ NH & C-CN, \end{matrix}$$

welche ebenfalls eine Reihe interessanter Verwandlungen zeigt[3]).

Durch successive Verseifung entstehen daraus die beiden Amide

$$C_6H_4\begin{matrix} COOH & NH \\ & \| \\ NH & C-CO-NH_2 \end{matrix}$$

und $C_6H_4<\begin{matrix} COOH \\ NH.CO.CO.NH_2, \end{matrix}$ und dann schliesslich die Oxalamidobenzoësäure $C_6H_4<\begin{matrix} COOH \\ NH.CO.COOH, \end{matrix}$ welch letztere auch direct aus Oxalsäure und Amidobenzoësäure gewonnen werden kann.

Beim Erhitzen mit Anilin verwandelt sich die Carbimidamidobenzoësäure unter Abspaltung von Cyanwasserstoff in

Phenylbenzglycocyamin, $C_6H_4\begin{matrix} COOH & NH \\ & \| \\ NH & C-NH.C_6H_5. \end{matrix}$

Analoge Producte entstehen durch Behandlung mit Naphtylamin, Aethylendiamin und *p*-Phenylendiamin, während das *o*-Phenylendiamin die Verbindung

$$C_6H_4<\begin{matrix} CO & NH \\ NH-C & NH \\ & \| \\ & NH \end{matrix}>C_6H_4$$

liefert.

Anders verläuft die Einwirkung des Dimethylamins; denn dasselbe verbindet sich mit der Cyancarbimidsäure zu der complicirten Base

$$C_6H_4\begin{matrix} COOH & NH & NH \\ & \| & \| \\ NH & C & C-N(CH_3)_2, \end{matrix}$$

welche dem Amidobenzoësäurepercyanid verglichen werden kann.

---

[1]) Diese Berichte VIII, 322.
[2]) Diese Berichte XI, 1985, 2180.
[3]) Diese Berichte XVIII, 2410.

Durch salpetrige Säure wird aus der Cyancarbimidamidobenzoësäure die Imidgruppe abgelöst und die Cyancarboxamidobenzoësäure $COOH . C_6H_4 . NH . CO . CN$ erzeugt. Letztere verliert endlich bei der Behandlung mit Ammoniak oder Aminbasen das Cyan und verwandelt sich in Uramidobenzoësäure beziehungsweise deren Derivate.

Aehnlich der *m*-Amidobenzoësäure verbindet sich auch die Anthranilsäure [1]) mit dem Cyan. Griess hat zwei Producte isolirt, welche sich von den Derivaten der Metaverbindung durch den Mindergehalt von Wasser unterscheiden, weil das in der Orthostellung befindliche Carboxyl in die Imidgruppe der Seitenkette eingreift.

Die in alkoholischer Lösung entstehende Substanz

$$C_6H_4\begin{cases} CO-N \\ \quad\quad\| \\ NH-C.OC_2H_5 \end{cases}$$

wird Oxäthylcyanamidobenzoyl genannt. Beim Erhitzen mit Ammoniak liefert sie das

$$\text{Orthobenzglycocyamidin, } C_6H_4\begin{cases} CO-N \\ \quad\quad\| \\ NH-C-NH_2, \end{cases}$$

welches auch durch Combination der Anthranilsäure mit dem Cyanamid erhalten wurde.

Die zweite Verbindung, welche in wässriger Lösung resultirt, ist das

$$\text{Bicyanamidobenzoyl, } C_6H_4\begin{cases} CO-N \\ \quad\quad\| \\ NH=C-CN \end{cases}.$$

Durch Verseifung entsteht daraus eine Carbonsäure, welche bei der Destillation in Kohlensäure und

$$\text{Carbimidamidobenzoyl, } C_6H_4\begin{cases} CO-N \\ \quad\quad\| \\ NH-CH \end{cases}$$

zerfällt.

Eine weniger wichtige Abhandlung, [2]) in welcher Griess die Wirkung des Cyans auf die Pikraminsäure beschreibt, verdient besonders erwähnt zu werden, weil er sich darin anhangsweise über die Constitution des Harnstoffs äussert. Er betrachtet denselben nicht als das Biamid der Kohlensäure, sondern als

$$\text{Hydroxycarbimidamid, } \begin{matrix} NH_2-C-OH \\ \quad\quad\| \\ \quad\quad NH \end{matrix}.$$

---

[1]) Diese Berichte II, 415 und XI, 1986 und XVIII, 2417.
[2]) Diese Berichte XV, 447.

Man kann über die Berechtigung dieser Anschauung verschiedener Meinung sein; jedenfalls ist ihr Urheber den in Aussicht gestellten Beweis dafür schuldig geblieben.

In einer stattlichen Anzahl von kleineren Mittheilungen hat Griess die vereinzelten Beobachtungen beschrieben, welche ausserhalb des Rahmens seiner grossen Arbeiten liegen. Dahin gehören die Angaben über verschiedene Nitro- und Amido-Derivate des Phenols[1]) und der Benzoësäure[2]) über die Sulfosäuren des Hydrazobenzols, Benzidins[3]) der *m*-Amidobenzoësäure, des β-Naphtols und Dioxynaphtalins[4]), über *o*-Jod-, *o*-Azo-, *m*-Azoxy- und Nitrooxybenzoësäure[5]), über das *m*-Cyanphenol,[6]) endlich über Benzidindicarbonsäure und eine neue Diphensäure.[7])

Die bisher besprochenen Untersuchungen, welche fast alle auf dem Gebiete der aromatischen Verbindungen liegen, haben trotz ihres grossen Umfanges die Arbeitskraft des rührigen Forschers keineswegs erschöpft.

Schon durch seine amtliche Stellung als Chemiker einer englischen Brauerei war Griess auf ganz andere Probleme, insbesondere auf das Studium der Kohlenhydrate und der Gährprocesse angewiesen.

Ueber den Umfang und die Richtung dieser Arbeiten, deren Resultate im geschäftlichen Interesse geheim gehalten wurden, pflegte er gerne im privaten Gespräche kurze Andeutungen zu machen und in den letzten Lebensjahren hat er auch einige Beobachtungen an die Oeffentlichkeit gebracht, welche beweisen, dass ihm die chemische Behandlung der aliphatischen Körper nicht minder geläufig sei, wie die Bearbeitung aromatischer Substanzen.

Abgesehen von einer Notiz[8]) über das Vorkommen von Cholin im Hopfen und Bier schildert er gemeinschaftlich mit Harrow in drei Abhandlungen[9]) »die Einwirkung der aromatischen Diamine auf die Zuckerarten«.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 109, 286 und 154, 202, 325.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 154, 208, ferner diese Berichte XI, 1729 und XVII, 2184.

[3]) Ann. Chem. Pharm. 154, 208, und diese Berichte XIV, 300. Vgl. auch Griess und Duisberg diese Berichte XXII, 2459.

[4]) Diese Berichte XIII, 1956.

[5]) Diese Berichte IV, 521, und X, 1868, und XX, 403.

[6]) Diese Berichte VIII, 359.

[7]) Diese Berichte VII, 1609, und XXI, 982.

[8]) Diese Berichte XVIII, 717.

[9]) Diese Berichte XX, 281, 2205, 3111.

Aus Glucose und *o*-Phenylendiamin werden nicht weniger als drei Verbindungen gewonnen. In neutraler Lösung entsteht nur das

Digluco-*o*-Diamidobenzol, $C_6H_4 < \begin{matrix} N : C_6H_{12}O_5 \\ N : C_6H_{12}O_5 \end{matrix}$.

Bei Gegenwart von Säuren resultiren dagegen gleichzeitig das

Gluco-*o*-Diamidobenzol, $C_6H_4 < \begin{matrix} NH \\ NH \end{matrix} > C_6H_{10}O_5$

und das Anhydrogluco-*o*-Diamidobenzol,

$$C_6H_4 < \begin{matrix} N = CH \\ | \\ N = C.(CHOH)_3.CH_2OH. \end{matrix}$$

Die letzte Substanz ist die interessanteste und zugleich die schönste. Ihre Bildung entspricht der Entstehung der Osazone; denn in beiden Fällen wird das der Aldehydgruppe benachbarte Carbinol des Traubenzuckers oxydirt und dann erfolgte der Eintritt der Base an der reactionsfähigen Gruppe CO—COH.

Das Anhydrogluco-*o*-Diamidobenzol, dessen Name übrigens nicht besonders glücklich gewählt ist, gehört mithin in die Klasse der Chinoxaline. In der That wird die Verbindung sehr leicht nach der Reaction von Hinsberg aus dem Diamin und dem Glucoson COH.CO.$(CHOH)_3$.CH_2OH gebildet[1]).

Die Formel und Bildung des Digluco-*o*-Diamidobenzol ist ohne Weiteres verständlich.

Weniger sicher erscheint die Structurformel:

$$C_6H_4 < \begin{matrix} NH \\ NH \end{matrix} > CH.CO.(CHOH)_3.CH_2OH,$$

welche Griess dem Gluco-*o*-Diamidobenzol giebt. Andererseits ist aber gerade diese Verbindung am leichtesten zu gewinnen und bei der Combination der Arabinose, Galactose und Maltose mit *o*-Phenylen-*o*-Tolylendiamin oder *γ*-Diamidobenzoësäure haben Griess und Harrow nur Producte von analoger Zusammensetzung erhalten.

Die Beschäftigung mit den Kohlenhydraten scheint Griess endlich zu einigen Versuchen über die Verwendbarkeit des Formaldehyds für synthetische Zwecke veranlasst zu haben.

Die Resultate derselben bilden den Inhalt der beiden letzten von ihm selbst verfassten Aufsätze[2]), welche im August 1888 bei der Redaction dieser Berichte einliefen.

---

[1]) Fischer, diese Berichte XXII, 92.

[2]) Griess und Harrow: Diese Berichte XXI, 2737 und 2740. Eine noch spätere Mittheilung, welche den Namen von Griess trägt, ist erst nach seinem Tode erschienen und von Duisberg geschrieben. (Diese Berichte XXII, 2459.)

Aus der Ammoniakverbindung des Aldehyds, dem Hexamethylentetramin hatte er durch salpetrige Säure einen merkwürdigen Nitrosokörper das Dinitrosopentamethylentetramin und durch Combination mit Acetessigäther nach Art der bekannten Synthese von Hantzsch den Hydrolutidindicarbonsäureäther gewonnen.

Alle Abhandlungen von Griess tragen ein gemeinsames Kennzeichen. Der kurzen präcisen Form steht gegenüber die Fülle der thatsächlichen Angaben. Das entspricht vollkommen der Arbeitsweise des Autors.

Ein experimentelles Talent ersten Ranges, verdankt Griess seine grossen Erfolge nicht neuen, weittragenden Ideen oder besonders glücklichen Combinationen, sondern vorzüglich der scharfen Beobachtung und consequenten Verfolgung der Erscheinungen.

Emil Fischer.

RICHARD MALY.

Am 24. März 1891 hat ein grausames Geschick dem Wirken eines unserer bedeutendsten physiologischen Chemiker ein jähes Ende bereitet: Richard Maly, der Gründer und Herausgeber des Jahresberichtes für Thierchemie, der geistvolle Forscher auf dem Gebiete der Verdauungs- und Secretionslehre ist nicht mehr!

Im Folgenden möge es einem seiner Schüler gestattet sein, dem allzufrüh Entschlummerten einige Worte der Erinnerung zu widmen.

Geboren am 28. Juni 1839 zu Graz in der grünen Steiermark als Sohn des Botanikers und Doctors der Medicin Josef Karl Maly zeigte Leo Richard Maly schon frühzeitig besondere Liebe zu den Naturwissenschaften; es braucht uns daher nicht wunder zu nehmen, wenn wir ihn schon als Obergymnasialschüler in Gottlieb's Laboratorium am Joanneum zu Graz antreffen, wo der jugendliche Forscher auch später den grössten Theil seiner Universitätsferien — er studirte in Wien — zubrachte.

Aus dieser Zeit stammen: seine Erstlings-Arbeit »Notiz über das vierfach-molybdänsaure Ammon«, ferner einige Untersuchungen über die Abiëtinsäure, endlich u. a. die Abhandlung »Zur Chemie des diabetischen Harnes«. In der letzteren betritt Maly zum ersten Male das Gebiet der Thierchemie, auf dem er später mit so glücklichen Erfolgen thätig war.

Im Jahre 1864 in Wien zum Doctor der Medicin promovirt, wurde er kurze Zeit darauf Assistent für Physiologie und Privat-Docent für Chemie an der Universität Graz. Das Jahr 1866 brachte dem jungen Gelehrten, der inzwischen auch bei Bunsen in Heidelberg gewesen war, die Ernennung zum Professor an der medicinischen Lehranstalt in Olmütz. Daselbst schrieb er, von dem Wunsche beseelt, den sich damals bahnbrechenden neuen Lehren der Chemie weitere Verbreitung zu verschaffen, seine »Grundzüge der modernen Chemie«, ein für Pharmaceuten und Mediciner bestimmtes Lehrbuch.

Im Jahre 1869 an die Universität Innsbruck berufen, vermählte sich Richard Maly ein Jahr später mit Fräulein Stefanie Knapp; der glücklichen Ehe entsprossen zwei Kinder, die er mit grosser Zärtlichkeit liebte.

Eine wichtige Etappe in seinem Gelehrtenleben bedeutet das Jahr 1872, denn in demselben erschien der erste Band des »Jahresberichtes über die Fortschritte der Thierchemie«. Die grosse Verbreitung, welche diese nunmehr in zwanzig Bänden vorliegende Zeitschrift gefunden hat, zeigt am besten, wie sehr ihr Gründer einem Bedürfniss nachgekommen ist. (Dass Maly in der Folge wegen Ueberhäufung mit Berufsgeschäften etc. die Redaction an seinen Schüler R. Andreasch abgetreten hat, ist bekannt, ebenso, dass Prof. Nencki in Petersburg die weitere Herausgabe besorgen wird.)

Das Jahr 1875 führte unsern Freund nach dem Tode Gottlieb's an die technische Hochschule Graz, an welcher Anstalt er durch elf Jahre wirkte. Die grosse Anzahl von Publicationen, welche während dieser Zeit aus Maly's Laboratorium hervorging, giebt Zeugniss von dem regen wissenschaftlichen Leben, das darin herrschte und das ihn entschädigte für Unannehmlichkeiten mancher Art, denen er in seiner Vaterstadt ausgesetzt war. In der ersten Hälfte des Grazer Aufenthalts schrieb Maly die »Chemie der Verdauungssäfte und der Verdauung« (Bd. Va von Hermann's Physiologie, Leipzig, 1880, F. C. W. Vogel) und ein Hilfsbüchlein »Chemische Trennungsmethoden. Uebungen zum Gebrauche beim Laboratoriumsunterricht. Von R. M.« (Graz, 1880, Leuschner u. Lubensky).

Im Herbst 1886 siedelte Maly nach Prag über, um dem inzwischen an ihn ergangenen Rufe an die dortige deutsche Universität Folge zu leisten. Hier wurden in Graz begonnene Untersuchungen fortgesetzt und gemeinsam mit Prof. Brunner die Herausgabe einer »Anleitung zu pharmaceutisch-medicinisch-chemischen Uebungen« in Angriff genommen.[1]) Leider sollte Maly die neue Stellung, welche so recht seinem Genius entsprach, nur kurze Zeit inne haben; im Frühjahr 1891 schnitt eine Lungenentzündung den Lebensfaden des rüstigen Mannes plötzlich ab. Ehre seinem Andenken! —

Bevor wir zur Besprechung der wissenschaftlichen Arbeiten im Einzelnen übergehen, noch einige Andeutungen über Prof. Maly als Mensch, als Lehrer und Forscher im Allgemeinen!

Erinnern wir uns zu diesem Zweck zunächst an seine interessante äussere Erscheinung, die uns ewig in lebhaftem Gedächtniss bleiben wird: an den klassischen Kopf mit der hohen Stirne und dem ernsten

---

[1]) Das Werkchen erschien kurz nach Maly's Tod bei Bergmann, in Wiesbaden.

Blick, erinnern wir uns an sein gerades, offenes Wesen, das er auch am Mitmenschen besonders schätzte, erinnern wir uns an den Fleiss, den er von Jugend auf entwickelte (»ich lese Alles, sogar meine eigenen Arbeiten«, sagte er einmal scherzweise), erinnern wir uns an die Macht, mit der er seine Schüler anzuregen weiss! Denken wir daran, wie jeder, der es mit der Wissenschaft ehrlich meint, im Laboratorium willkommen ist, wie er jedem, der Interesse zeigt, beisteht mit den Schätzen seines Wissens und seiner Erfahrung.

Bei den Schülern liebt er Selbständigkeit; nie sinken sie zu wissenschaftlichen Handlangern herab.

Von seinen Forschungen spricht er nie anders, als in jener angenehm bescheidenen Weise, welche beim echten Gelehrten so häufig angetroffen wird. In Sprache und Schrift verfügt er über eine, wie ich glaube, geradezu ideal klare Ausdrucksweise. Die Vorlesungen werden durch sorgfältig vorbereitete Experimente belebt, von denen er nur wirklich lehrreiche vorführt; jede Effecthascherei ist verpönt. Den grössten Werth legt er auf Exactheit: der streng und zielbewusst durchgeführte Versuch gilt ihm mehr als eine schöne Hypothese.

An entgegengebrachten Auszeichnungen erwähnen wir, dass Maly correspondirendes Mitglied der kais. Akademie der Wissenschaften in Wien und der med.-chirurgischen Akademie in Perugia war und dass die erstere Gesellschaft seine »Untersuchungen über die Oxydation des Eiweisses mittelst Kaliumpermanganat« mit einem Preise von tausend Gulden bedacht hat.

Die Arbeiten Maly's, von welchen nun einige besprochen werden sollen, gehören sehr verschiedenen Gebieten an. In denjenigen, die seine Bedeutung als physiologischer Chemiker begründet haben, kommt häufig das Bestreben zum Ausdruck, wichtige physiologische Vorgänge ausserhalb des Organismus an chemisch reinen, wohldefinirbaren Substanzen zu studiren.

In den Abhandlungen über die Abiëtinsäure lehrt Maly die Darstellung der reinen Säure aus dem Colophonium, analysirt zahlreiche Salze und spricht sich u. a. für die Anhydridnatur des Fichtenharzes aus.

Die Untersuchungen über die Thiosinnamine haben zuerst die Einwirkung von Brom auf Thiosinnamin zum Gegenstand; es wird gezeigt, dass die beiden Bromatome in dem entstehenden Dibromür eine verschiedene Stellung einnehmen, denn nur das eine lässt sich leicht durch Chlor ersetzen. Später wird auch die Einwirkung von Jod und Cyan beschrieben. Thiosinnamindicyanür giebt bei der Ver-

seifung Oxalylthiosinnamin, welches, mit Silbernitrat entschwefelt, Oxalylallylharnstoff liefert, der in Oxalsäure und Allylharnstoff gespalten wird. Auch Phenyl- und Tolylthiosinnamin werden dargestellt und studirt.

In den die Gallenfarbstoffe betreffenden Untersuchungen (die wegen des schwer beschaffbaren Materials recht mühevoll gewesen sein mögen) wird zuerst das Verhältniss zwischen Biliverdin und Bilirubin klargestellt, indem ersteres aus letzterem durch Oxydation hervorgeht:

$$\underset{\text{Bilirubin}}{C_{16}H_{18}N_2O_3} + O = \underset{\text{Biliverdin.}}{C_{16}H_{18}N_2O_4}.$$

Später wird Bilirubin durch Behandlung mit Natriumamalgam in alkalischer Lösung in »Hydrobilirubin« übergeführt und die Identität desselben mit dem vorher von Jaffé dargestellten Harnfarbstoff »Urobilin« erkannt. Die Reduction wird quantitativ verfolgt und die Formel des Hydrobilirubins ermittelt:

$$\underset{\text{Bilirubin}}{2C_{16}H_{18}N_2O_3} + H_2 + H_2O = \underset{\text{Hydrobilirubin.}}{C_{32}H_{40}N_4O_7}$$

Dass sich diese Umwandlung auch im Organismus vollzieht, erscheint nun sehr naheliegend, weil ja im Darm nascirender Wasserstoff zur Verfügung steht und Hydrobilirubin leicht diffundirt, wie der Autor findet.

Die gemeinsam mit Julius Donath ausgeführte Arbeit »Beiträge zur Chemie der Knochen« sucht im ersten Theile »Material zu gewinnen zur Erklärung der Momente, auf welche eine Ablagerung oder Resorption der starren Knochensubstanz bezogen werden könnte,« der zweite Theil beschäftigt sich mit der Frage, ob der Knochen in seinen Hauptbestandtheilen als eine chemische Verbindung anzusprechen wäre. Aus zahlreichen Versuchen schliessen Maly und Donath, dass hierzu vorläufig kein Grund vorhanden sei.

Im Jahre 1874 veröffentlichte Maly die berühmte Untersuchung »Ueber die chemische Zusammensetzung und physiologische Bedeutung der Peptone«. In derselben wird zum ersten Male mit Zuhülfenahme von Diffusionserscheinungen ein reines Fibrinpepton dargestellt, und dann nachgewiesen, dass selbes kein Zersetzungsproduct vom Eiweisskörper sein kann (wie bisher vielfach angenommen wurde), denn es unterscheidet sich in der Zusammensetzung nur unbedeutend von der Muttersubstanz. Durch Fütterungsversuche an Tauben wird weiter festgestellt, dass das Pepton ein Eiweiss ersetzendes und zu Eiweiss reconstruirbares Verdauungsproduct darstellt.

Eine Reihe schöner Untersuchungen hat die Säurebildung im Organismus und das Basensäureverhältniss in thierischen Flüssigkeiten zum Gegenstande.

Bis 1874 lag über die Quelle der Magensaftsäure nur die Hypothese von Brücke vor, nach welcher die Salzsäure durch eine Art elektrolytischer Zersetzung von Kochsalz in der Magenwand entstehen sollte. Wenn dies der Fall ist, so muss bei gesteigerter Salzsäureproduction (nach der Mahlzeit oder nach mechanischem Magenreiz) im übrigen Organismus Mangel an Säure bezw. Alkaliüberschuss nachzuweisen sein. Thatsächlich findet Maly, dass der Harn nach Hervorrufung von Magensaft consecutiv einen Ueberschuss an Alkali abscheidet. Die Erklärung dieser Thatsache kann man aber auch mit Umgehung von Brücke's Hypothese versuchen. Wenn der Magen z. B. die Fähigkeit hätte, Milchsäure aus Kohlenhydraten zu erzeugen, wenn ferner diese das Vermögen besässe, Salzsäure aus Kochsalz frei zu machen, so würde das entstehende Lactat im Blut zu Carbonat verbrennen und im Harn Säure tilgen.

Bei der experimentellen Prüfung dieser Verhältnisse wird zunächst (durch Diffusionsversuche) gefunden, dass die Milchsäure in der That Chlorwasserstoff frei machen kann, weiters, dass nur dem abgestorbenen Magen das Vermögen zukommt, in Berührung mit Zuckerlösung Milchsäuregährung einzuleiten[1]).

Für die Quelle der Magensaftsäure kommt daher die Zerlegung der Chloride durch Milchsäure nicht in Betracht. Dagegen kann die Bildung von sauren Secreten (Harn, Magensaft) aus dem alkalisch reagirenden Blute mittelst einfacher Diffusionsvorgänge erklärt werden. Maly weist darauf hin, dass das Blut eine theoretisch saure Flüssigkeit ist: es enthält ja saure Salze, wie Natriumdihydrophosphat und Natriumhydrocarbonat, endlich freie Kohlensäure. Aus einer solchen Lösung kann bei Gegenwart von Chloriden Chlorwasserstoff abdiffundiren.

Von besonderem Interesse ist auch die Entdeckung der Reaction

$$3\,CaCl_2 + 2\,Na_2HPO_4 = Ca_3(PO_4)_2 + 4\,NaCl + 2\,HCl,$$

welche neben der Umsetzung

$$CaCl_2 + Na_2HPO_4 = CaHPO_4 + 2\,NaCl$$

stets abläuft, wenn Chlorcalium und Dinatriumhydrophosphat in verdünnter Lösung zusammentreffen.

Der saure Charakter von Blut und anderen thierischen Flüssigkeiten tritt besonders hervor, wenn man eine von Maly und Hinter-

[1]) Bekanntlich fand Maly, dass hierbei ausser gewöhnlicher auch Fleischmilchsäure gebildet wird.

egger schon früher zur Titrirung der Phosphorsäure vorgeschlagene Methode zur Anwendung bringt: Versetzt man z. B. Blutserum mit titrirter Lauge und Chlorbaryum, bringt auf ein bestimmtes Volumen, filtrirt vom entstandenen Carbonat- und Phosphatniederschlag und titrirt in einem gemessenen Theil des Filtrats das noch vorhandene Alkali, so wird stets eine im Vergleich zur angewandten Lauge bedeutend kleinere Säuremenge gebraucht.

Eine grössere Anzahl von Publicationen enthält Studien über Caffeïn und Theobromin. Die wichtigsten Ergebnisse der gemeinsam mit R. Andreasch und F. Hinteregger unternommenen Arbeiten sind die folgenden:

Beim Kochen von Caffeïn und Theobromin mit Chromsäuregemisch entstehen in reichlicher Ausbeute Di- und Monomethylparabansäure, z. B.

$$\underset{\text{Caffeïn.}}{C_8H_{10}N_4O_2} + 3O + 2H_2O = \underset{\text{Dimethyl-parabans.}}{C_5H_6N_2O_3} + 2CO_2 + CH_3NH_2 + NH_3$$

Durch Einwirkung von Salzsäure und Kaliumchlorat bilden sich Alloxane, deren Isolirung u. a. in Form prachtvoll krystallisirender Kaliumhydrosulfitverbindungen leicht gelingt. Nebenbei werden die (kurz vorher von E. Fischer auf anderem Wege gewonnenen) Körper Apocaffeïn und Caffursäure erhalten.

Die Amalinsäureformel wird revidirt und Amalinsäure (= Tetramethylalloxantin) durch Einwirkung von Dimethyldialursäure auf Dimethylalloxan synthetisch dargestellt:

$$\underset{\text{Dimethyl-dialurs.}}{C_6H_8N_2O_4} + \underset{\text{Dimethyl-alloxan}}{C_6H_8N_2O_5} = \underset{\text{Amalinsäure.}}{C_{12}H_{14}N_4O_8} + H_2O$$

Bei Einwirkung von Alkalien auf Caffeïn in gelinder Wärme erhalten Maly und Andreasch Caffeïdincarbonsäure.

Dem Organismus (Hund) einverleibt, geht Caffeïn unverändert und höchst wahrscheinlich quantitativ in den Harn über.

Die Untersuchung »Ueber die Dotterpigmente« lehrt uns in den Seespinneneiern ein vorzügliches Material für die Gewinnung des im Hühnereidotter nur in kleiner Menge enthaltenen färbenden Princips kennen. Durch Anwendung von Lösungs- und Fällungsmitteln wird es in zwei neue Farbstoffe »Vitellorubin« und »Vitelloluteïn« zerlegt.

Die Arbeit »Ueber das Verhalten der Gallensäuren zu Eiweiss und Peptonen und über deren antiseptische Wirkungen« von Maly und Emich bringt Beiträge zur Chemie der Verdauung. Im ersten Theil wird, ausgehend von dem Gedanken, dass für das Schicksal, welches das Eiweiss und seine Verdauungsproducte im Verdauungsextract erfahren, wegen der in den obern Darm-

partien stets herrschenden sauren Reaction in erster Linie das Verhalten der Proteïne zu den freien Gallensäuren in Betracht kommt, dieses untersucht und dabei gefunden, dass die Taurocholsäure wohl Eiweiss, nicht aber Pepton und Hemialbumose fällt. Die Consequenzen dieser Erscheinungen ergeben sich von selbst.

Der zweite Theil der Abhandlung betrifft die antiseptischen Wirkungen der Gallensäuren.

In den preisgekrönten »Untersuchungen über die Oxydation des Eiweisses mittelst Kaliumpermanganat« wird durch Einwirkung der genannten Körper bei Zimmertemperatur in verdünnter, wässeriger Lösung eine unlösliche, nicht krystallisirende Säure gewonnen, auf welche Brücke im Jahre 1881 aufmerksam gemacht hat. Die neue Verbindung wird nach Feststellung ihrer einheitlichen Natur als »Oxyprotsulfosäure« bezeichnet. Sie ist ein Oxydationsproduct vom Eiweiss. Mit alkalischer Bleilösung gekocht, scheidet sie keine Spur Schwefelblei ab, enthält daher den Schwefel im oxydirten Zustande. Aus der Analyse ergiebt sich, dass das »Atomverhältniss von Schwefel-Sauerstoff ist in

der Oxyprotsulfosäure	1 : 28.8
im Eiweiss	1 : 24.6

d. h. auf jene Menge, welche 1 Atom Schwefel enthält, sind in runder Zahl 4 Atome Sauerstoff eingetreten«. Denkt man sich die SH-Gruppe des Eiweissmoleküls in SO_3H verwandelt, so sind damit 3 Atome verbraucht. Den Angriffspunkt des vierten verlegt Maly an jenes Kohlenstoffatom, welches die aromatische Gruppe mit dem übrigen Eiweissrest verbindet. Durch weitere Oxydation gelangt Maly zu der noch Sauerstoff-reicheren, vielbasischen »Peroxyprotsulfosäure«. Oxy- und Peroxyprotsulfosäure geben beim Erhitzen mit Baryt im Einschlussrohr eine Reihe von Spaltungsproducten, welche den Autor zu geistreichen Speculationen über die Constitution der Albumine veranlassen. Weil der Leim auch eine der Peroxyprotsulfosäure entsprechende Verbindung bei Behandlung mit Permanganat liefert, ist anzunehmen, dass kein wichtiger Unterschied zwischen ihm und den Eiweisskörpern besteht, »die Oxyprotsulfosäure bildet eine deutliche Brücke zwischen beiden».

In seiner letzten Publication lehrt Maly eine einfache Umwandlung von Thioharnstoff in gewöhnliches Carbamid durch Anwendung von übermangansaurem Kalium.

Im folgenden — wie ich glaube — vollständigen Verzeichniss von Abhandlungen sind nur jene Arbeiten enthalten, welche Richard Maly unter seinem Namen veröffentlicht, d. h. bei denen er selbst

Hand angelegt hat. Die zahlreichen Untersuchungen, die seine Schüler R. Andreasch, Jul. Donath, J. Freydl, R. Herth, F. Hinteregger, Leo Liebermann, W. Löbisch, A. F. Reibenschuh, A. Smolka u. v. a. auf Anregung des Meisters ausgeführt haben, konnten natürlich nicht berücksichtigt werden.

Verzeichniss von R. Maly's Abhandlungen.[1])

Ueber Darstellung und Constitution der krystallisirbaren Säure aus dem Harz von Pinus Abies. S. B. **44**, II, 121.

Zur Chemie des diabetischen Harnes. Wiener med. Wochenschrift 1862, No. 20 und 21.

Notiz über den Forcherit. J. pr. **86**, 501.

Ueber die Ammonverbindungen der Harnsäure. S. B. **47**, II, 322.

Beiträge zur Kenntniss der Abiëtinsäure:

1. Mittheilung. S. B. **48**, II, 355. A. **129**, 94.
2. » S. B. **50**, II, 130. A. 132, 249.
3. » J. pr. **96**, 140.
4. » J. pr. **96**, 145.

Vorläufige Mittheilung über die chemische Natur der Gallenfarbstoffe. S. B. **49**, II, 498. A. **132**, 127.

Neue Synthesen der Ameisensäure. S. B. **51**, II, 244. J. pr. **94**, 442.

Ueber einen Aether der Wolframsäure. S. B. **53**, II, 363.

Ueber einige neue Derivate des Thiosinnamins:

1. Abhandlung. S. B. **54**, II, 569. J. pr. **100**, 321.
2. » S. B. **57**, II, 573. J. pr. **104**, 409.
3. » S. B. **58**, II, 411.

Zur Bestimmung des Broms in organischen Substanzen. Z. f. anal. Chemie V, 68.

Bemerkungen zu der Abhandlung von Dr. J. Duvernoy »Ueber die Pimarsäure und ihre Modificationen«. A. **149**, 244.

Untersuchungen über die Gallenfarbstoffe.

1. Abhandlung. S. B. **57**, II, 95. J. pr. **104**, 28.
2. » S. B. **59**, II, 597.
3. » A. **163**, 77.
4. » A. **175**, 76.
5. » S. B. **72**, II, 517. A. **181**, 106.

Notiz über das vierfach molybdänsaure Ammon. S. B. **37**, II, 25.

---

[1]) A. = Annalen d. Chemie, B. = Berichte d. D. ch. Gesellsch., J. pr. = Journ. f. prakt. Chemie, M. = Monatshefte f. Chemie, Pfl. = Pflüger's Archiv f. Physiol., S. B. = Sitzungsberichte d. kais. Akad. d. Wissensch. Wien, math.-nat. Cl.

Ueber den Staurolith von St. Radegund.

Chemische Miscellen. S. B. **58**, II, 507.

Ueber Ditolyl- und Ditolylsulfoharnstoff. S. B. **59**, 607.

Darstellung von salzsaurem Kreatinin aus Harn. S. B. **63**, II, 477. A. **159**, 279.

Ueber die Trommer'sche Zuckerreaction im Harn. S. B. **63**, II, 479. Z. f. analyt. Chemie **10**, 382.

Meine Schlussuntersuchungen über die Abiëtinsäure. A. **161**, 115.

Analyse einer Ovarialcystenflüssigkeit. Berichte des naturwissenschaftlich-medicinischen Vereines in Innsbruck, II. Jahrg., 174.

Zur Bestimmung der Harnsäure. Pfl. **6**, 201. A. **165**, 315.

Ueber das Verhalten der Oxybenzoësäure und Paraoxybenzoësäure in der Blutbahn. S. B. **65**, II, 39. (Gemeinsam mit W. Löbisch.)

Ueber Sulfhydantoïn. S. B. **67**, II, 244. A. **168**, 133.

Ueber die chemische Zusammensetzung und physiologische Bedeutung der Peptone. Pfl. **9**, 585.

Ueber die Entstehung der Fleischmilchsäure durch Gährung. B. **7**, 1567.

Untersuchungen über die Quelle der Magensaftsäure. A. **173**, 227.

Bemerkungen über die Aufnahme, den Umsatz und die Ausscheidung des Quecksilbers im Organismus. Zeissl's Lehrbuch der Syphilis. 742.

Beiträge zur Chemie der Knochen. S. B. **68**, 19. J. pr. [2], **7**, 413. (Gemeinsam mit Jul. Donath.)

Eine Methode zur alkalimetrischen Bestimmung der Phosphorsäure und der alkalischen Phosphate. Zeitschr. f. anal. Ch. **15**, 417. (Gemeinsam mit F. Hinteregger.)

Johann Gottlieb. Nekrolog. B. **8**, 449.

Verbindungen von Sulfoharnstoff mit Metallsalzen. B. **9**, 172.

Ueber die Aenderung der Reaction (in der Lösung eines Salzgemisches) durch Diffusion und die dadurch mögliche Erklärung beim Vorgange der Sekretion von saurem Harn aus alkalischem Blute. B. **9**, 164.

Ueber Sulfhydantoïnsäure. B. **10**, 1849.

Ueber die Mittel zur Säurebildung im Organismus und über einige Verhältnisse des Blutserums. Z. f. physiolog. Ch. I, 174.

Analyse des Stainzer Sauerbrunns. Mitth. d. naturw. Ver. f. Steiermark 1878.

Ueber die Verwirrungen und Entstellungen in der Peptonlehre. Pfl. **20**, 315.

Ueber Nitrososulfhydantoïn. B. **12**, 967. (Gemeinsam mit R. Andreasch.)

Abwehr in Angelegenheit des Hydrobilirubins (Urobilin). Pfl. **20**, 331.

Bemerkung zur Abhandlung von C. A. Pekelharing: Zur Kenntniss des Peptons. J. B. f. Thierchemie **1880**, 31.

Ueber die Zersetzung des Nitrososulfhydantoïns durch Barythydrat und über eine neue Säure, die Nitrosothioglycolsäure. B. **13**, 60. M. **1**, 165 (Gemeinsam mit R. Andreasch.)

Ueber Wärmetönung bei der künstlichen Verdauung. Pfl. **22**, 111.

Notizen über die Bildung freier Schwefelsäure und einige andere chemische Verhältnisse der Gastropoden. M. 1, 205.

Ueber einige Verhältnisse der Magenverdauung. Mitth. des Vereins der Aerzte Steiermarks 1879.

Ueber die Dotterpigmente. M. 2, 315.

Studien über Caffein und Theobromin.

1. Abhandlung M. 2.87.
2. » M. 2.126.
3. » M. 3.85.
4. » M. 3.92.
5. » M. 4.369.

(Gemeinsam mit F. Hinteregger.) (Gemeinsam mit R. Andreasch.)

Ueber das Basen-Säureverhältniss im Blutserum und anderen thierischen Flüssigkeiten. Ein Beitrag zur Lehre von der Sekretbildung. M. 3, 309.

Ueber das Verhalten der Gallensäuren zu Eiweiss und Petonen und über deren antiseptische Wirkungen. M. 4, 89. (Gemeinsam mit F. Emich.)

Analyse des Andesins von Trifail in Steiermark. M. 6, 75.

Untersuchungen über die Oxydation des Eiweisses mittelst Kaliumpermanganat.

1. Abhandlung M. 6, 107.
2. » M. 9, 255.

Ueber die bei der Oxydation von Leim mit Kaliumpermanganat entstehenden Körper und über die Stellung von Leim zu Eiweiss. M. 10, 26. (Nach gemeinsam mit K. v. Kutschig angestellten Versuchen.)

Einfache Umwandlung von Thioharnstoff in Harnstoff. M. 11, 277.

Graz, im Januar 1892.

F. Emich.

Bertha

Photo von Gesellschaft verwalt Kunstlit.

LUDWIG BARTH VON BARTHENAU.

Am 3. August 1890 starb Ludwig Barth von Barthenau im 52. Lebensjahre, der riesenhafte Mann, von dem man einst hätte glauben mögen, dass er eher als jeder andere ein Jahrhundert erreiche. Unwillkürlich denkt man daran, dass der Blitz gerne die höchsten Bäume sucht und dabei war ihm nicht einmal das Glück eines raschen Scheidens von allem, was ihm lieb war, gegönnt. Gleich hoch entwickelt an Körper und Geist finden wir ihn am Gymnasium stets als jüngsten, grössten und stärksten des Kurses, mit 21 Jahren ist er Doktor der Philosophie, 2 Jahre später Privatdocent und nach weiteren fünf Jahren Ordinarius. Kaum war er in das Mannesalter eingetreten, so schlang schon die Sage um die Geschichte seines Jünglingsalters ihre Ranken und verherrlichte seine Kraft und Ausdauer, seine Willensstärke und Opferwilligkeit. Hunger, Durst, Kälte, Ermüdung und Schlafbedürfniss durften vor seinem Willen nicht zur Geltung kommen, bevor ein gestecktes Ziel nicht erreicht war. Was er bei solcher Willensstärke geleistet, geht oft über die Kraftanstrengung zweier normaler Menschen hinaus. So ging er in einem Tage von Innsbruck in die Krimml, desgleichen von Ranalt über das Mutterbergerjoch in das Oetzthal und heraus nach Silz. Eine angebotene Wette, dass er zu Fuss in 24 Stunden von Bozen nach Innsbruck komme, wagte bei seiner bekannten Leistungsfähigkeit niemand zu halten, und als Professor in Innsbruck war es eine seiner ersten Anordnungen, dass er schwere, eiserne Hebelarme, welche er einst als Schüler in seiner vollsten Jugendkraft verbogen hatte, beim Grobschmied gerade richten liess. Neben dieser Härte gegen den eigenen Organismus finden wir bei ihm eine Weichheit des Gemüthes, welche oft die Empfindlichkeit eines Kindes übertrifft. Der Dank eines krüppelhaften Bettlers am Wege konnte ihn auf lange Zeit wortkarg machen, ein angeschossenes Stück Wild, dem nicht rasch genug der Gnadenschuss gegeben werden konnte, verdüsterte seine Stirn, und vor-

sichtig schritt er oft über die Ameise, wenn er sie am Wege bemerkte. Bei heftigem Temperament und tief ernstem Streben war sein Gemüth zugleich ein auffallend heiteres; über die lustigen Schnurren von Busch, wie »Max und Moritz« und »die fromme Helene«, konnte er sich freuen, wie ein Knabe, und ihr Wortlaut wich nicht aus seinem Gedächtniss. Im Feldzuge sehen wir ihn, wie er sich selbst stundenweit aus einer Ortschaft weit unten im Thal ein Stück Fleisch holt, um es oben in seiner Gutmüthigkeit wieder mit weniger glücklichen Kameraden gegen Polenta auszutauschen, und mit Dankbarkeit erinnern sich manche weniger kräftige Mitglieder der Studentencompagnie, wie Barth auf beschwerlichen Märschen in der Sonnenglut für zwei und drei seiner Mannschaft Gewehr und Rucksack trug.

Nach anhaltender geistiger Thätigkeit ist ihm physische Anstrengung geradezu ein Bedürfnis und je mehr er dasselbe befriedigen kann, umso behaglicher fühlt er sich. Er selbst bezeichnete immer den Frühling als die Zeit, in der er sich am wohlsten fühlte und erkannte als die Ursache dieser Erscheinung seinen Jagdeifer zur Zeit der Spiel- und Auerhahnbalz, der ihn in kurzen sechs Wochen zwei bis drei Dutzend Mal schon im ersten Morgengrauen hoch an die Holzgrenze führte. Dabei erlaubte es sein Pflichteifer nur höchst selten, dass er einmal eine Stunde später als gewöhnlich im Laboratorium erschien. Den Sommer liebte er im allgemeinen weniger als die andern Jahreszeiten, zumal in späteren Jahren, als er beleibter wurde, widerstand er dem Einfluss der Wärme weniger gut, zudem konnte er, der gewaltig Angelegte, kein Gewitter ohne Unbehagen vorüber ziehen sehen, und der Schreiber dieses glaubt des Oefteren wahrgenommen zu haben, dass Barth's Ruhe und Arbeitslust längst schon gestört waren, bevor die ersten Gewitterwolken sich über einen Gebirgsgrat vorschoben. Herbst und Winter waren die Jahreszeiten, welche nach seinem Herzenswunsche geschaffen waren, der Farbenreichthum des Herbstes, die nordische Pracht des Winters standen seinem Herzen viel näher, als der Sommer mit seiner Herrlichkeit. Um sie vollauf und gemeinsam mit andern geniessen zu können, schuf er hier eine grosse Jagdgesellschaft, dort einen Eislaufverein; eine glatte Eisfläche war ja seine erwünschteste Bahn und auf der Jagd Fuchs und Gemsbock sein liebstes Gegenüber. Als Freund ernsten Strebens und collegialer Geselligkeit nahm er an mehreren Naturforscherversammlungen theil, deren Besuche er die persönliche Bekanntschaft so vieler Fachgenossen und späterer Freunde verdankte. Noch häufiger finden wir ihn bei den deutschen und österreichischen Bundesschiessen, und obwohl er in der Heimath nur selten einen Schiessstand besucht, erhält ihn die Bürschbüchse soweit in Uebung, dass er von jedem als Andenken einen Becher, von mehreren hervorragende Bestgaben nach Hause bringt. Seine scharfe Beobachtungs-

gabe und seine Vorliebe für das Leben in der freien Natur, besonders im Hochgebirge hatten frühzeitig seinen Sinn für die Schönheiten der Natur hoch entwickelt und fast Bewunderung seiner Objectivität zwang er dem Zuhörer ab, wenn er, der durch die Bilder seiner Heimath so verwöhnt war, mit warmer Begeisterung die Schönheit des Wienerwaldes und Kahlenberges schilderte. Was er aber als Kind und Knabe in sich aufgenommen, davon konnte er nicht lassen; mit jeder Faser hing er an Tirol; hier wollte er einst seine letzten Tage in Ruhe geniessen, aber das Schicksal hat es anders bestimmt.

Ludwig v. Barth wurde am 17. Jänner 1839 in Roveredo als der Sohn des Kreisamts-Sekretärs Franz v. Barth geboren. Hier verlebte er die zarteste Jugend, bis sein Vater in rascher Folge nach Schwaz, Imst und Bregenz versetzt wurde, an welch' letzterem Orte er die Elementarschule beendete. Wegen des geringen Alters und in Anbetracht des häufigen Wechsels schlechter Landschulen, glaubte der Vater den Sohn ein Jahr durch Privatunterricht für das Gymnasium vorbereiten lassen zu sollen. Aber bald erklärte der Lehrer, dass er seinen Schüler für befähigt halte, nach Jahresfrist die Prüfung über die erste Gymnasialklasse abzulegen, und thatsächlich bestand er diese Prüfung mit sehr gutem Erfolge, um als öffentlicher Schüler in die Lehranstalt einzutreten. Hand in Hand mit der geistigen Ausbildung schritt in Bregenz die körperliche Entwicklung Barth's fort. Schon als kleiner Bub' war ihm ein Bad oder eine Douche unter der Dachtraufe ein besonderes Vergnügen gewesen. Hier in Bregenz gab ihm der Bodensee die herrlichste Gelegenheit sich am Wasser voll zu freuen und sich mit demselben vollkommen vertraut zu machen. In einem Sommer hatte er sich zu einem ausdauernden Schwimmer ausgebildet, der die »grosse Probe« bestanden hatte; jetzt erst fühlte er sich im Wasser ganz in seinem Elemente. Jede freie Stunde verbrachte er im See, und fühlte er ein tiefes Behagen an der glatten Bahn im hellen Sonnenschein, so stieg seine Freude am höchsten, wenn der See in langen Wogen zog und die Wellen überstürzten; konnte er ja so seine Jugendkraft an der schäumenden Fluth erproben. Zu welcher Ausdauer er es dabei brachte, kann man am besten daraus entnehmen, dass er eines Tages, anstatt die Schwimmschule auf zwei Stunden zu räumen, für welche Zeit sie den Damen vorbehalten war, die ganze Zeit über weit draussen im See herumtummelte und lange nach Ablauf der zwei Stunden erst in die Schwimmschule zurückkehrte.

Das Jahr 1850 brachte Barth wieder ganz neue Verhältnisse. Sein Vater wurde als Statthaltereirath nach Innsbruck versetzt, und er trat hieher an das Gymnasium über. Er war der jüngste des Kurses, aber es währte nicht lange, so war er der Grösste und Stärkste. Sein Fortschritt war ein guter, und auffallend rasch entwickelte sich hier eine Vorliebe für die naturwissenschaftlichen Gegenstände und

am meisten trat sie hervor für jenes Fach, das nur ganz nebensächlich, als Anhängsel der Physik, behandelt wurde, die Chemie. Neben den obligaten Gegenständen pflegte er die französische Sprache und das Violinspiel; den schwer vermissten Bodensee mussten ihm die Berge ersetzen. Geschlossene Schwimmschulen betrachtete er nur mehr als grosse Waschbecken, in denen man zur Noth auch schwimmen, springen und tauchen konnte. Auch die Turnschule, die er besuchte, war ihm zu eng. Er wollte freie Luft athmen und Tage, nicht Stunden körperlicher Anstrengung. Er griff daher zu Bergstock und zu Büchse und gegen Ende seiner Gymnasialzeit dürfte er schon, wie wenige, auch in der ferneren Umgebung Innsbrucks über alle Höhen Bescheid gewusst haben. Im Juli 1856 bestand er die Maturitätsprüfung, und ohne Bedenken wandte er sich dem Studium der Chemie zu. Seinen unübertrefflichen Lehrer Hlasiwetz hatte er schon früher persönlich kennen gelernt. In den ersten sechs Semestern seines Universitätsstudiums hörte er neben naturwissenschaftlichen Fächern Philosophie und Geschichte. Im Laboratorium war seine Thätigkeit nach Ueberwindung der ersten mechanischen Schwierigkeiten charakterisirt durch Geschick, Eifer und eisernen Fleiss und schon im Jahre 1858 treffen wir seinen Namen zum ersten Mal in der chemischen Literatur bei einer kleinen Notiz über die Campholsäure, in welcher er nachweist, dass diese Säure sich gegen Aetzkali anders verhält, als die Glieder der Acrylsäurereihe. Im selben und im folgenden Jahre finden wir ihn angeführt als Mitarbeiter seines genialen Lehrers Hlasiwetz, in den Abhandlungen »Ueber Buchentheerkreosot und und die Destillationsproducte des Guajakharzes« sowie »Ueber eine neue Zersetzung der Trinitrophenylsäure«. Dabei findet er noch immer Zeit zu körperlichen Uebungen jeder Art. Er ist Turner, Schwimmer, Reiter, Tänzer, Fechter, sein Hauptvergnügen aber, dem er treu bleibt, bis sein Auge sich trübt, ist die Jagd.

Im unglücklichen Jahre 1859 hatte auch er, und zwar als einer der ersten, sich zur freiwilligen academischen Schützenkompagnie gemeldet. Vaterlandsliebe und Thatendrang hatten ihn in die Reihe der Vaterlandsvertheidiger gestellt. Sein Verlangen, mit den Waffen in den Kampf eingreifen zu können, wurde nicht erfüllt, und der unglückliche Ausgang des Feldzuges liess ihm die Heimkehr erwünscht erscheinen. Im folgenden Semester finden wir ihn in der Isarstadt. Liebig und Pettenkofer hatten ihn angezogen, unter ihrer Leitung wollte er sich weiter ausbilden. Zugleich war er dort bei dem Corps Franconia eingesprungen. Das Klima Münchens sagte ihm aber nicht zu. Nach langem Unwohlsein warf ihn eine heftige Gedärmentzündung vollends auf das Krankenlager; lange schwebte er zwischen Leben und Sterben, nur langsam folgte die Genesung, nach welcher er wieder nach Innsbruck zurückkehrte und im Sommersemester 1860,

erst 21 Jahre alt, das Doctorat der Philosophie sich erwarb. Da er die Absicht hatte, sich für Chemie der Gifte zu habilitiren, finden wir ihn seiner angebornen Gründlichkeit entsprechend im nächsten Semester am Secirtisch der medicinisch-chirurgischen Lehranstalt. Ueber seine Thätigkeit im Laboratorium belehren uns mehrere Mineralanalysen und seine Untersuchungen über Einwirkung des Chlors auf Amylalkohol und über die Umwandlung der dabei auftretenden Körper durch basische Oxyde. Gleichzeitig weist er nach, dass durch die Einwirkung von Brom auf Glycerin bei Anwesenheit von Wasser sich Glycerinsäure bildet, dass aber bei Ausschluss von Wasser als Hauptproduct ein brombaltiges Oel entsteht, das destillirt oder mit kochendem Wasser behandelt Glycolsäure liefert. Mit Professor Hlasiwetz findet er, dass bei Einwirkung von Brom auf Milchzucker oder Gummi arabicum bei Gegenwart von Wasser ein gebromtes Product erhalten wird, das mit Silberoxyd in eine krystallisirte Säure übergeht, welche mit der Diglycoläthylensäure von Wurtz isomer ist.

Nur die Ferien kann er sich einrichten, wie es seinem Bedürfniss nach körperlicher Anstrengung und seinem Streben nach Abhärtung entspricht, und das thut er in vollem Maasse. Mit seinem Freunde Professor Daum und Rieser, dem spätern Wildmeister des Herzogs von Coburg, zieht er in's Vomper Loch. Sie hätten kein wilderes, unwirthlicheres Gebiet finden können. Kein Gehöft, keine Jägerhütte, keine Alpe war damals noch im fünf Stunden langen Thal zu finden. Am Zwerchbach unter einer hohen Felswand stand ihre Behausung, eine alte verlassene Holzknechthütte. Von hier aus durchzogen sie vom frühen Morgen bis zum Abend mit der Kugelbüchse die wilden Hänge und hohen Kare, wobei Rieser ihr Lehrer und Führer ist. Hunger ist der beste Koch, der Bach vertritt den Keller und süsse Ruhe auf hartem Lager stellt sich als sicherer Lohn ein. Die spärliche Jagdbeute musste an den Jagdherrn, den Staat abgeliefert, dafür aber alle Lebensbedürfnisse bis zur letzten Brodkrume aus dem Innthal hereingeschleppt werden. Um nicht günstige Tage für die Jagd zu verlieren, wurde diese wirthschaftliche Thätigkeit auf die Regentage verlegt.

Wenige Wochen nach ihrer Rückkehr nach Innsbruck finden wir Barth mit der Bestätigung als Privatdocent und der venia legendi für analytische Chemie, mit besonderer Berücksichtigung giftiger Verbindungen, in voller Thätigkeit als Lehrer wie als Forscher. In letzterer Beziehung wendet er sich zunächst der nähern Untersuchung des Picrotoxins zu, stellt ein Bromderivat und ein Nitropicrotoxin dar, zeigt, dass es durch Alkalien und verdünnte Säuren wahrscheinlich unter Wasseraufnahme sich verändert, sowie dass es verschiedene andere Eigenschaften mit den Zuckerarten gemeinsam hat. Zugleich weist er darauf hin, dass bei der Picrotoxingewinnung ein Körper als

Nebenproduct erhalten wird, der vielleicht mit der Bullay'schen Menisperminsäure identisch ist.

Mit Hlasiwetz beginnt er einen Cyklus von Arbeiten über das Verhalten der Harze gegen schmelzendes Kali, und als erstes Ergebniss derselben weisen sie nach, dass die Guajakharzsäure wie auch gereinigtes Guajakharz in der Kalischmelze Protocatechusäure und eine zweite kaum krystallisirende Verbindung von interessanten Reactionen liefert. Unmittelbar darauf entdecken sie das Resorcin als Reactionsproduct schmelzenden Kalis auf den in Alkohol löslichen Theil des Galbanumharzes. Sie erkennen sogleich seine Stellung zum Orcin und deuten die Beziehungen desselben zum Phloroglucin an. Ihre Analyse stützen sie durch eine Dampfdichte-Bestimmung und durch die Darstellung des Tribromresorcins. — Für die folgenden Ferien hatte sich Barth ein neues Feld der Thätigkeit gewählt, das ihm gleichzeitig körperliche Anstrengung, Abhärtung und wissenschaftliches Schaffen ermöglichte. Es galt die hypsometrische und orographische Bearbeitung der Stubaier Gebirgsgruppe, und die kaiserliche Academie der Wissenschaften hat das Unternehmen unterstützt.

Mit seinem Freunde Pfaundler schlug er in Ranalt das Hauptquartier auf. Von hier aus wurden oft auf lange Zeit die Excursionen unternommen. Führer im heutigen Sinne gab es nicht, ein Gemsjäger musste ihnen als solcher dienen. Häufig genug waren sie genöthigt, ihre Messinstrumente selbst auf die höchsten Spitzen zu tragen, statt der Ruhe erwartete sie dort erst die Arbeit. Mangelhafte Unterkunft, schlechte Nahrung, in einzelnen Fällen Schneeblindheit waren die Würze ihrer anstrengenden Thätigkeit. Die Ergebnisse ihrer mühsamen Arbeit publicirten sie unter dem Titel »Die Stubaier Gebirgsgruppe« im Jahre 1865. Ein Blick auf das Vorwort, das dem Werke vorausgeschickt ist, kennzeichnet genügend den ernsten Standpunkt, von dem aus sie ihre Aufgabe auffassten. Nach der Bemerkung, dass sie kein Reisebuch für Touristen vorlegen, sagen sie: »Der Schwerpunkt unserer Arbeit liegt in der Berechnung jener Grössen, welche die Grundlage einer exacten Behandlung der Orographie ausmachen und weil auf einer grossen Anzahl von Einzelmessungen basirt, einst als werthvolles Material zur Behandlung jener Fragen dienen können, welche sich an den Zusammenhang zwischen Massenerhebung und Wärmevertheilung knüpfen.« Die Arbeit ist eine grundlegende für die späteren Bearbeitungen des Stubaithales geworden.

Im Jahre 1864 wurde Barth zum Assistenten bei Professor Hlasiwetz ernannt. Gemeinsam setzten sie das Studium der Harze durch Verschmelzen derselben mit Aetzkali fort und finden, dass Benzoëharz dabei Paraoxybenzoësäure, Protocatechusäure, Brenzcatechin und einen Körper mit intensiv rother Eisenreaction liefert, dass Drachenblut Paraoxybenzoësäure, Benzoësäure, Protocatechusäure, Phloroglucin

und ein oder zwei nicht genügend charakterisirbare Verbindungen, Aloë endlich Paraoxybenzoësäure und Orcin giebt. Als sie Gummigutt und Asa foetida in den Kreis ihres Studiums zogen, erhielten sie aus ersterem Harze, Phloroglucin, Isovitinsäure und Brenzweinsäure, während letzteres Resorcin und Protocatechusäure gab. Bei näherer Untersuchung des Asa foetida entdeckten sie die Ferulasäure als Muttersubstanz der Protocatechusäure. Ihre Untersuchung der Einwirkung der Kalischmelze auf Akaroidharz, Sagapenum, Opoponax, Myrrhe, Aldehyd- und Acrylharz ergab im Wesentlichen die gleichen Reactionsproducte, wie bei den früher besprochenen Harzen, nur Opoponax lieferte unter anderen einen Körper, der bisher nicht beobachtet war, aber wegen Mangels an Material nicht genügend charakterisirt werden konnte.

Unter dem Titel »Zur Geschichte des Tyrosins« wies Barth die Unrichtigkeit der bisherigen Ansicht, dass das Tyrosin ein Derivat der Salicylsäure sei, nach, indem er dasselbe durch Verschmelzen mit Kali unter Abspaltung von Ammon und Essigsäure mit sehr guter Ausbeute in Paraoxybenzoësäure überführte und in Weiterem zeigte, dass auch die Paraoxybenzoësäure die Piria'sche von Städeler modificirte Tyrosinreaction und wie die Salicylsäure Neutralsalze giebt. Zum ersten Mal finden wir in dieser Abhandlung auf die Beziehungen des Tyrosins zur Paracumarsäure hingewiesen.

Im Sommer des Jahres 1866 finden wir Barth wieder an der südlichen Grenze Tirols als Landesvertheidiger. Mit Freuden war er dem Rufe der Mitglieder der freiwilligen academischen Schützencompagnie als Offizier gefolgt, und es wurde ihm als Lieutenant die Führung des vierten Zuges anvertraut. Energie, Umsicht und uneigennützigste Vorsorge für seine Leute charakterisirte sein Thun und brachte ihm den Namen »Zugsvater«. An einem Gefechte theilzunehmen, war ihm auch diesmal nicht vergönnt. Bei der Rückkehr wurde er durch das goldene Verdienstkreuz mit der Krone ausgezeichnet, und heuer nach 25 Jahren haben die noch lebenden Mitglieder der Compagnie zum Ausdruck ihrer Verehrung und Dankbarkeit sein Grab mit Kränzen geschmückt.

Bald nach dem Feldzuge brachte Barth in einer Arbeit über die Protocatechusäure einen Beitrag zur Frage der Basicität dieser Verbindung, constatirte weiters, dass sie sich durch das gut charakterisirte Zwischenproduct der Bromprotocatechusäure in einen Körper überführen lässt, welcher in allen qualitativen Reactionen vollkommen, bei der quantitativen Analyse annäherungsweise mit der Gallussäure übereinstimmt, und tritt ferner mit schwerwiegenden Gründen für die Identität der Protocatechusäure und Carbohydrochinonsäure ein.

Das Jahr 1867 schuf für Barth vollkommen neue Verhältnisse. Am Polytechnikum in Wien war eine neue Lehrkanzel für tech-

nologische Chemie geschaffen und Hlasiwetz mit der Professur dieses Faches betraut worden. Das Vertrauen der Facultät und die Anerkennung seiner erprobten Leistungen von Seiten des Ministeriums riefen Barth an die frühere Stelle Hlasiwetz. Er wurde am 4. August 1867 zum Ordinarius für allgemeine Chemie an der Universität in Innsbruck ernannt. Dieser Ernennung folgten wenig fröhliche Monate. Gewohnt die Ferien in voller Freiheit zu geniessen, finden wir ihn diesmal als emsigen Pfleger am Krankenlager seines Lehrers und Vorgängers Hlasiwetz, der nach einem höchst gefährlichen Sturz in die Tiefe des Salzbergwerkes zu Hall glücklich mit einem Beinbruch davon gekommen war. Langsam war die Heilung vorgeschritten, und erst nachdem Barth dem Reconvalescenten glücklich nach Wien das Geleite gegeben hatte, wendete er sich wieder seiner wissenschaftlichen Thätigkeit zu. Er zeigt zunächst, dass aus Amidobenzoësäure, mit besonders guter Ausbeute aber aus Sulfobenzoësäure in der Kalischmelze Oxybenzoësäure sich bildet, analysirt mehrere neue Salze und Aether der genannten Säure und weist endlich nach, dass diese Oxybenzoësäure sich in eine Sulfoxybenzoësäure überführen lässt, welche beim Schmelzen mit Aetzkali, Protocatechusäure liefert. Er giebt ferner eine Erklärung für die Thatsache, dass Benzoësäure und Gallussäure die Endglieder einer durch steigenden Sauerstoffgehalt von der ersteren sich ableitenden Reihe sind, die in ihren Zwischengliedern verschiedene Isomere zeigt.

Die Ferien des folgenden Jahres verbrachte er zum überwiegenden Theile auf einer Reise. Der Drang nach Erweiterung seines Gesichtskreises, das Streben, neue persönliche Beziehungen mit Fachgenossen anzuknüpfen und das Bedürfniss, sich mit der Praxis der technischen Chemie vertrauter zu machen, führte ihn über Frankreich nach England und von dort über Nord- und Mitteldeutschland wieder zurück. Nebst der Befriedigung über den erreichten Reisezweck, sollte er die Eindrücke eines der grossartigsten und wildesten Naturschauspiele mit nach Hause bringen. Schon bei seiner Einschiffung in Dover stand eine unsichere Fahrt über den Kanal in Aussicht. Er hatte vom Kapitain die Erlaubniss erwirkt, unter gewissen Vorsichtsmaassregeln auf Verdeck bleiben zu dürfen. In kürzester Zeit hob sich der Wind zum heftigsten Sturm, neun Stunden dauerte die Ueberfahrt nach Calais und über hundert Fahrzeuge hatten unterdessen die Wellen des Canals für sich gefordert. Der Eindruck war für Barth ein dauernder. Nach vielen Jahren noch kam er, wenn er etwa mit einigen Wenigen in einer windumtosten Alpenhütte am Feuer die Nacht verbrachte, gerne in seiner plastischen Erzählungsweise darauf zurück und gab Scenen der Pracht und des Jammers aus jenen Stunden zum Besten.

Gleich nach seiner Rückkehr in die Heimath war in Dresden Innsbruck als Ort für die 43. Versammlung deutscher Naturforscher

und Aerzte bestimmt und er mit Professor Rembold mit der Geschäftsführung betraut worden. Neben den Vorbereitungen, welche sie für diese Versammlung trafen, führte Barth die Toluolsulfosäure durch schmelzendes Kali in Paraoxybenzoësäure, Salicylsäure und Kresol über und schloss aus diesen Zersetzungsproducten, dass die Toluolsulfosäure ein Gemisch mehrerer isomerer Säuren sei. Gleichzeitig brachte er einen wesentlichen Beitrag zur Constitution der Phloretinsäure und erkannte das Tyrosin, entgegen der bisherigen Anschauung, als Oxyphenylamidopropionsäure, nachdem er durch Verschmelzen der Schmitt- und Nasse'schen Base mit Aetzkali mit fast quantitativer Ausbeute zur Paraoxybenzoësäure gelangt war und andererseits dargethan hatte, dass amidirte aromatische Säuren im schmelzenden Kali den Ammonrest nicht durch Wasserstoff ersetzen.

Während der Osterferien des Jahres 1869 trat Barth mit Fräulein Maria Kammerlander an den Traualtar. Gegenseitiges Verständniss, gleiche Gemüthsstimmung und die nämliche Begeisterung für die Schönheit der Natur hatten die Gatten zusammengeführt und war die Ehe auch kinderlos geblieben, so waren doch die wenigen Jahre, welche ihnen gemeinsam zu leben vergönnt waren, für beide glückliche.

Bei der Naturforscherversammlung konnte Barth schon mittheilen, dass er gleichzeitig mit Engelhart und Latschinoff das rohe toluolsulfosaure Kali in ein Para- und Meta-Salz getrennt und diese einzeln in die entsprechenden Kresole und Oxysäuren übergeführt habe.

Der Verlauf der Versammlung war, dank der umsichtigen Vorbereitung und der glücklichen Wahl des Ortes ein glänzender, die Zahl der Theilnehmer eine ausserordentlich grosse. Neben ernstem Streben förderte die fröhlichste Gemüthlichkeit den Hauptzweck der Versammlung die persönliche Annäherung und wohl nur wenigen Festtheilnehmern dürfte die angenehme Erinnerung an die heiteren Tage in Innsbruck, die Einfahrt im Salzbergwerke zu Hall, die Aussicht von den Lanser-Köpfen und vor allem die Fahrt über den Brenner und der Aufenthalt im gastlichen Bozen entschwunden sein. Mit einem dreimaligen Hoch auf die Geschäftsführer schloss die Versammlung.

Bei Wiederaufnahme seiner Arbeiten im Laboratorium, wies er in Fortsetzung seiner Studien über Toluolsulfosäure nach, dass das Kresol aus Thymol der Orthostellung entspricht, indem es mit Aetzkali Oxybenzoësäure liefert. Aus dem Parakresol gewann er eine Parakresolsulfosäure, welche im schmelzenden Kali in Protocatechusäure überging und daneben geringe Mengen von Paraoxybenzoësäure, nebst einer nicht genügend rein zu erhaltenden Substanz giebt, welche möglicherweise Orcin ist. Vom Orcin zeigt er, dass es sich mit Aetzkali nicht in eine Dioxybenzoësäure überführen lässt. Metakresol-

sulfosäure, welche er darstellt, giebt ihm mit Aetzkali verschmolzen eine so geringe Ausbeute an in Aether löslichen Verbindungen, dass die Producte nicht genügend charakterisirt werden können, Orthokresol liefert ihm wieder Protocatechusäure. — Bei den Versuchen über die Beständigkeit des Phenols im schmelzenden Kali findet er, dass dasselbe dabei in Salicylsäure und Paraoxybenzoësäure übergeführt wird, als Hauptproduct jedoch ein Diphenol liefert, das sich als Kaliverbindung durch Jodmethyl in ein zum Theil krystallisirendes Dianisol überführen lässt.

Nachdem er noch den Nachweis geliefert, dass die genannten Producte nicht einer Verunreinigung des Phenols entstammt sein konnten, gab er eine Erklärung über die Entstehung der gebildeten Substanzen.

Die Herbstferien verbringt er seit seiner Verehelichung auf dem herrlichen Mittelgebirge südlich von Innsbruck bei dem Dörfchen Lans; in einem unansehnlichen einfachen Bauernhause »Kratzberg« ist seine Wohnung. Von den ihm so bekannten Stubaier Gletschern bis zum Kaisergebirge reicht hier der Blick, und der nahe See ladet zum Bade. Fröhliche Geselligkeit und herzliche Gastfreundschaft rufen Freunde und Bekannte aus Nah und Fern, und unterbrochen wird der heitere Aufenthalt nur durch Ausflüge und Jagden. An erstern nimmt stets auch seine Gattin theil, und nicht selten traf man die kleine lustige Frau, wetterhart und unerschrocken an der Seite ihres Gatten, im schroffsten Hochgebirge. Für seine Jagden liebte Barth, trotz der urwüchsigen Unterkunft, besonders die Alpe Erl und den Martinsberg mit ihrer wechsel- und sagenreichen Umgebung. Auch seine liebe Frau konnte es sich nicht versagen, hier Reh und Gemsen im Freien zu belauschen und dem Adler ins Nest zu gucken.

Zurückgekehrt in sein Heim ist Barth wieder der unermüdliche Fachmann. Während er den grössten Theil des Tages im Institute verbringt, ist er oft bis Mitternacht mit der Abfertigung seiner umfangreichen Correspondenz beschäftigt. Bei den weiteren Studien über die Ersetzbarkeit der Sulfogruppen durch Hydroxyle stellt er in Gemeinschaft mit Senhofer durch gleichzeitige Einwirkung von wasserfreier Phosphorsäure und Vitriolöl auf Benzoësäure eine neue Verbindung dar, welche er durch zahlreiche Analysen, sowohl der freien Säure als auch mehrerer Salze, als Disulfobenzoësäure charakterisirt. Das Kalisalz dieser Säure gab beim Verschmelzen mit Kali eine neue Isomere der Protocatechusäure, die später α-Resorcylsäure genannte Verbindung. Er stellte ihre Formel und die Zusammensetzung mehrerer Salze derselben fest, wies nach, dass sie mit Brom in ein gut krystallisirendes, dreifach gebromtes Product übergeht, dass sie eine Abspaltung von Kohlensäure unter Bildung eines Bihydroxylbenzoles in gewöhnlicher Weise nicht gestattet und

führt sie endlich durch Destillation und ebenso durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure in ein Condensationsproduct über.

Von der Disulfobenzoësäure zeigt er weiter, dass sie mit ameisensaurem Natron verschmolzen Isophtalsäure liefert.

In einer Publication über die Umwandlung der Oxybenzoësäure in Protocatechusäure und die Constitution der letzteren zeigt er nochmals in exaktester Weise gegenüber gegentheiligen Aeusserungen, dass sowohl Oxybenzoësäure wie Paraoxybenzoësäure sich in Protocatechusäure überführen lassen, zieht daraus Schlussfolgerungen über die Constitution der Protocatechusäure und der Bihydroxylbenzole und spricht sich mit einer Wärme für die Brauchbarkeit der Kalischmelze für Ortsbestimmungen aus, welche dem Scharfblick und der Uebung, die er sich in dieser Reaction eigen gemacht, ebenbürtig an der Seite steht.

Im folgenden Jahr bringt er eine Notiz über seine Versuche zur Synthese des Tyrosins und constatirt weiter, dass schmelzendes Kali auf Benzoësäure gleichzeitig oxydirend und reducirend wirke. Die Producte der Oxydation sind vorherrschend krystallisirt und darunter lässt sich Paraoxybenzoësäure nachweisen, jene der Reduction amorph und daher nicht genügend charakterisirbar.

In Fortsetzung der Untersuchung der Dioxybenzoësäure weist er (mit Senhofer) nach, dass diese Säure sowohl bei der Destillation, wie bei Behandlung mit Schwefelsäure, Wasser abspaltet und dabei in ein Tetraoxyanthrachinon übergeht, das bei der Destillation mit Zinkstaub Anthracen liefert. Er stellt mehrere salzartige Verbindungen des Körpers dar und nennt ihn Anthrachryson. Die Dioxybenzoësäure führt er weiter in eine einfach gebromte Säure über, giebt neben ihrer Analyse die Eigenschaften und Zusammensetzung verschiedener Salze derselben, weist nach, dass sie durch schmelzendes Kali in Gallussäure übergeführt werden kann und zieht daraus Schlussfolgerungen über die Constitution der Dioxybenzoësäure. Zur Ermittlung der gegenseitigen Stellung der Hydroxyle in derselben, stellt er sich eine Diäthyldioxybenzoësäure dar, um vielleicht von dieser durch Destillation mit Kalk zu einem Diäthyldioxybenzol und im weiteren zu einem Dioxybenzol zu gelangen. Er erhielt dabei ein Oel, das weder durch schmelzendes Kali noch durch Jodwasserstoff in ein Bihydroxylderivat übergeführt werden konnte, durch letzteres Reagens aber in ein Harz überging, das in alkalischer Lösung höchst auffallende dichroistische Erscheinungen zeigte. Durch den Nachweis, dass auch Diäthylresorcin ein gleiches Verhalten gegen Jodwasserstoff zeigte, liefert er den Beweis, dass auch diese Reaction bis zu einem bestimmten Grade zur Ermittlung der gegenseitigen Stellung der Hydroxyle zu verwerthen sei. Desgleichen zeigte er von der Oxybenzoësäure, dass sie durch wasserentziehende Mittel, wie hohe

Temperatur und Einwirkung von Schwefelsäure oder Chlorzink ein Condensationsproduct, Anthraflavon liefert, das mit dem Anthrachryson und der Rufigallussäure viel Aehnlichkeit hat, vor allem mit Zinkstaub destillirt Anthracen liefert und bei der Analyse sich als isomeres Alizarin erweist. Nach Feststellung der Zusammensetzung und Eigenschaften dieses Condensationsproductes und Darstellung mehrerer Salze und eines Biacetylderivates desselben weist er nach, dass es in schmelzendem Kali geringe Mengen Oxybenzoësäure, Paraoxybenzoësäure und eine krystallinische Verbindung mit rother Eisenreaction liefert und giebt die unterscheidenden Merkmale des Anthraflavons gegenüber Chrysaminsäure, Alizarin und Isoalizarin. Zur weiteren Aufklärung der Constitution der Dioxybenzoësäure unterwirft er (mit Senhofer) die Disulfobenzoësäure der Destillation mit Cyankalium und erhält dabei unter Eliminirung der Carboxylgruppe ein Dicyanbenzol, das beim Kochen mit Kalilauge Isophtalsäure lieferte. Da das gleiche Dicyanbenzol auch aus Benzoldisulfosäure erhalten wurde, welche mit Aetzkali Resorcin lieferte, war ein weiterer Anhaltspunkt zur Präcisirung der Stellung der Hydroxyle gegeben. An diese Publication knüpfte sich eine Controverse über die Identität der erwähnten Dicyanbenzole und der aus denselben sich bildenden Dicarbonsäuren, welche eine neuerliche Untersuchung der Benzoldisulfosäure nothwendig machte, die ergab, dass je nach Temperatur und Länge der Einwirkung des Vitriolöls auf Benzolsulfosäure wechselnde Mengen von Benzolmeta- und Benzolparadisulfosäuren sich bilden, von denen erstere sich in Metadicyanbenzol und im weiteren Verlaufe in Isophtalsäure, letztere in Paradicyanbenzol und Terephtalsäure überführen lässt.

Da beide Disulfosäuren in der Kalischmelze Resorcin lieferten, führte das Studium dieser mit guter Ausbeute verlaufenden Umlagerung zur Darstellung einer neuen Phenolsulfosäure, welche wegen ihres Verhaltens zu Cyankalium als Metaverbindung sich erwies, während der bisher als Phenolmetasulfosäure bezeichnete Körper der Orthoreihe zugewiesen werden musste.

Von seinen Schülern Malin, Koelle, Schardinger, Senhofer waren gleichzeitig Arbeiten publicirt worden, welche meist auf demselben Arbeitsgebiete sich bewegend, bis zu einem gewissen Sinne Ergänzungen der früher besprochenen darstellten.

Das Studienjahr 1875—76 hatte für Barth gewaltige Veränderungen vorbereitet. Durch plötzlichen Tod war Hlasiwetz der technischen Hochschule entrissen worden und Professor von Schneider zog sich von seiner Lehrthätigkeit an der Universität zurück, um beim Ministerium des Innern eine wichtige Stelle zu übernehmen. Dadurch waren in Wien zwei Lehrkanzeln der Chemie frei geworden. Da die Frage an Barth herantrat, welche derselben zu übernehmen er

bereit wäre, fuhr er während der Pfingstferien nach Wien, um die Institute näher kennen zu lernen. Seit Monaten schon war bei seiner Frau zeitweises Unwohlsein eingetreten, ohne dass dieser Zustand zu ernsten Bedenken Veranlassung gab oder gar eine plötzliche Katastrophe befürchten liess. In Wien sollte Barth nun die Nachricht ereilen, dass fast momentan die Gefahr für das Leben seiner Frau auf das Höchste gestiegen sei, und bei seiner raschen Zurückkunft konnte ihm sein greiser Vater nur mehr von dem Tode der theuern Gattin die traurige Mittheilung machen. In stummer Trauer kämpfte er den Schmerz durch unermüdliche fieberhafte Thätigkeit nieder, und so traf ihn noch die Ernennung zum Professor an der Universität in Wien vom 9. August 1876. Mit höchst getheilten Empfindungen nahm er sie auf. So sehr er den grossen Wirkungskreis sich ersehnt hatte, so fiel es ihm jetzt doch schwer, sich von den greisen Eltern und den vielen Freunden und Kollegen zu trennen und die geliebte Heimath zu verlassen, um allein als Witwer in die Grossstadt zu ziehen. Diese Gemüthsstimmung prägte auch dem Valet, welches ihm am Tage vor seiner Abreise gegeben wurde, den charakteristischen Stempel auf.

Mit Beginn des Wintersemesters 1876—1877 trat Barth die neue Stellung an der Wiener Universität an. Mit der ihm eigenen Energie nimmt er eine durchgreifende Aenderung in der Eintheilung und Einrichtung des Laboratoriums vor und führt sie in kurzer Zeit zu Ende.

Ein reges wissenschaftliches Leben entfaltete sich nun unter dem anregenden Einflusse des neuen Vorstandes an dem Institute. Nicht nur die Angestellten der Anstalt (Weidel, Gruber, Kretschy, Goldschmiedt), auch mehrere ältere Chemiker, die sich bereits einen Namen in der Wissenschaft erworben hatten, wie Schreder, Etti und der Barth eng befreundete Graf Grabowski hatten sich um ihn geschaart, um an den geplanten Untersuchungen theilzunehmen; eine grosse Anzahl Studirender wurde nach und nach zur wissenschaftlichen Arbeit herangezogen, und eine eifrige, fieberhafte Thätigkeit bemächtigte sich Aller. Bis tief in die Nacht wurde im Laboratorium gearbeitet, und die wissenschaftliche Production jener Zeit kann geradezu eine imposante genannt werden. Nicht weniger als 170 Abhandlungen, theilweise höchst bedeutungsvollen Inhaltes, sind seit Barth's Amtsantritt im Jahre 1876 bis zu dessen Tode aus dem seiner Leitung anvertrauten Institute hervorgegangen; manche von den jüngeren Mitarbeitern nehmen heute hervorragende Stellungen an Hochschulen des In- und Auslandes ein, nicht wenige aber sind ihrem Lehrer in das Reich der Schatten vorausgegangen.

In Gemeinschaft mit Weidel wendet sich Barth zunächst der Untersuchung jenes dichroïstischen Harzes zu, dessen Entstehen er

zuerst bei Einwirkung von Wasserstoffsäuren auf Resorcin unter erhöhtem Drucke beobachtet hatte. Es stellt sich heraus, dass es identisch ist mit jenen Substanzen, welche später von Anderen bei Einwirkung von Natrium, Schwefelsäure etc., auf Resorcin erhalten worden sind. Das Harz besteht im Wesentlichen aus zwei Verbindungen, welche nach ihrem Verhalten gegen Acetylchlorid, Kalihydrat und Zinkstaub als Aether des Resorcins aufgefasst werden mussten und zwar der Eine gebildet aus zwei Molekülen dieses Körpers durch Abspaltung von Einem, der Andere aus vier Molekülen durch Austritt von drei Molekülen Wasser. Die Bildung des ersten Aethers wird als Reaction zum Nachweise des Resorcins empfohlen, die sich, was ihre Empfindlichkeit betrifft, der Bayer'schen Fluoresceïnreaction an die Seite stellen kann.

In einer bald darauf veröffentlichten Arbeit »zur Geschichte der Dioxybenzoësäure verwerthet Barth die Thatsache, dass man aus den Producten der Destillation von Diäthyloxybenzoësäure mit Kalk unter dem Einflusse von Salzsäure dieselben Substanzen erhält, wie aus Resorcin und Diäthylresorcin zur Bestimmung der Constitution der Dioxybenzoësäure.

Gleichzeitig unternimmt er grösstentheils mit dem auch bereits verschiedenen Josef Schreder im Anschlusse an schon in Innsbruck ausgeführte Arbeiten eine durch viele Jahre hindurch fortgesetzte Untersuchungsreihe über die Einwirkung schmelzender Alkalien auf eine grosse Anzahl aromatischer Substanzen, welche viele und bemerkenswerthe Resultate zu Tage förderte.

Vor Jahren schon hatte Barth als Nebenproduct bei der Phenol-Kalischmelze einen Körper $C_{12}H_{10}O_2$, der Diphenol genannt worden war, erhalten. Er wird nun in grösserem Maassstabe bereitet und daran gezeigt, dass er aus zwei Isomeren besteht von denen eines, α-Diphenol vorwiegend, das Andere, β-Diphenol in untergeordneter Menge vorhanden ist. Die Formel wird durch Analyse, Dampfdichte und Reduction der beiden Substanzen zu Diphenyl sichergestellt. Es werden die beiden Dimethyläther, vom α-Diphenol, überdies eine Disulfosäure dargestellt, deren Sulfogruppen unter dem Einflusse schmelzenden Kalis durch Hydroxyle ersetzt werden. Die Eisenreaction dieses Tetraoxydiphenyls deutet an, dass ein Dibrenzcatechin vorliegt.

Auch das Thymol hat Barth eingehend in seinem Verhalten gegen schmelzendes Kalihydrat untersucht. Bei der Reaction entwickelt sich ein penetranter, die Augen stark reizender Dampf, was, da die Wirksamkeit der Abzugsvorrichtungen in seinem Laboratorium Alles zu wünschen übrig liess, ihn veranlasste, die Schmelzoperationen im Hofe des Institutes auszuführen. Es war zur Weihnachtszeit des Jahres 1877, der Schnee lag meterhoch und das Thermometer stand

tief unter dem Nullpunkte. Dies hatte für den auf den Gletschern seiner heimathlichen Alpen abgehärteten Forscher nichts Abschreckendes, es hatte den Anschein, als ob es vielmehr seiner Arbeit einen besonderen Reiz verleihen würde. Mit der Schaufel befreite er selbst eine Ecke des Hofes von dem Schnee und verarbeitete in wenigen Tagen im einfachen Lodenrocke mehrere Kilogramm Thymol im Freien.

Neben mehreren nicht näher untersuchten Zersetzungsproducten findet er Oxybenzoësäure, Terephtalsäure und eine bis dahin unbekannte Säure $C_{10}H_{10}O_3$, die den Namen Thymooxycuminsäure erhält; eine Reihe von Salzen, der Aethylester, ein Dibromproduct und das Anhydrid werden zur näheren Charakterisirung der Substanz kennen gelehrt.

Vor längerer Zeit schon hatte Barth die Beobachtung gemacht, dass, wenn man Benzoësäure mit schmelzendem Aetznatron behandelt, der Verlauf des Processes ein anderer sei, als bei Anwendung von Kalihydrat; er ging nun mit Schreder daran, zu untersuchen, welchen Einfluss die Substitution von Natron für Kali auf den Gang der Reaction beim Phenol haben werde. Es wurde das interessante Resultat gefunden, dass sich unter den erwähnten Bedingungen nur sehr geringe Mengen von Diphenolen bilden, dass hingegen das Phenol in beträchtlichen Quantitäten zu Resorcin, Brenzcatechin und Phloroglucin oxydirt werde. Hiermit war die erste synthetische Darstellung des Phloroglucins gelungen, gleichzeitig lehren uns aber Barth und Schreder auch eine zweite.

Es ist nach Versuchen Senhofer's nicht möglich, in der von diesem Forscher entdeckten Benzoltrisulfosäure alle drei Sulfogruppen in der Kalischmelze durch Hydroxyle zu ersetzen; bei Anwendung von Aetznatron gewinnen Barth und Schreder aus derselben Phloroglucin, in einer Ausbeute von 25—30 pCt. der theoretischen. In weiterer Verfolgung des Gegenstandes finden sie ferner, dass Resorcin in der Natronschmelze 60—70 pCt. Phloroglucin liefere, so dass diese Reaction unbedingt als bequemste und billigste Methode der Darstellung dieses Körpers bezeichnet werden kann. Nebenbei entsteht auch Brenzcatechin und ein Isomeres des vor Jahren durch Schreder entdeckten Sappanins, das als Diresorcin erkannt wurde.

Inzwischen waren mit Goldschmiedt die Studien über die Ellagsäure begonnen worden. Rembold hatte im Innsbrucker Laboratorium aus dieser Säure durch Destillation über erhitzten Zinkstaub einen Kohlenwasserstoff erhalten, den er für ein Isomeres des Anthracens und Phenanthrens hielt und Ellagen nannte. Bei genauer Untersuchung wird jetzt gefunden, dass dieser Kohlenwasserstoff eine andere Zusammensetzung hat und identisch ist mit Berthelot's Fluoren. Die bei Einwirkung schmelzender Alkalien beobachteten und isolirten

Spaltungsproducte, Hexaoxydiphenylenketon, α- und β-Hexaoxydiphenyl bieten im Vereine mit der Untersuchung der Salze und eines Acetylproductes der Ellagsäure genügende Anhaltspunkte, um einen Schluss auf die Constitution dieser complicirten Substanz zu ermöglichen und ihre Beziehungen zur Gallussäure, Gerbsäure und Rufigallussäure klar zu machen.

So suchte und fand Barth in eifrigster rastloser Thätigkeit, in seinen wissenschaftlichen Erfolgen Trost und Entschädigung für Alles was ihm versagt war; war er doch aus einem in grausamer Weise vom Schicksale zerstörten glücklichen Eheleben als einsamer Wittwer nach Wien gekommen, in seiner Heimath die greisen Eltern und zahlreiche Freunde der Jugend verlassend. Hier stand er in der ersten Zeit nur Fremden gegenüber. Gewöhnt, in seiner Heimath die Schönheiten der Natur, die er mit glühender Begeisterung liebte, täglich zu geniessen, fühlte er sich im Häusermeere der Grossstadt eingeschlossen, beengt. Auf jede erreichbare Weise suchte er sein Bedürdniss nach freier Luft und ausgiebiger Bewegung zu befriedigen. Täglich konnte man ihn im Winter zur bestimmten Stunde auf der herrlichen Ringstrasse wandelnd sehen — im Sommer war er ein regelmässiger Besucher des Praters. Während der Jagdzeit brachte er die Sonntage zumeist in den am Bisamberge nächst Wien gelegenen Jagdrevieren zu; sonst war er wohl der häufigste Gast auf dem Kahlen- und Leopoldsberg. Oft auch kehrte er am Samstag Mittag der Hauptstadt den Rücken, um im Winter Sonntags auf der glatten Eisfläche des Neusiedlersees, zuweilen auf dem noch viel entfernteren Gmundnersee, seine Kunst als Schlittschuhläufer zu üben oder um im Frühjahre des Nachts in den steirischen Alpen den balzenden Auerhahn anzuspringen. Stets ist er aber Montag zur gewohnten Stunde wieder bei der Arbeit zu finden. Doch all dies genügt seinem kraftstrotzenden Organismus nicht, seine Muskeln sind zu regelmässiger anstrengender Uebung erzogen und er weiss ihnen auch diese zu verschaffen, indem er durch viele Jahre hindurch täglich beim ersten Morgengrauen sich in den Laboratoriumskeller begiebt, um dort mit Säge und Beil das Brennholz für den Bedarf seines Laboratoriums klein zu machen.

Bald hatte er sich einen Kreis guter Freunde erworben; der Physiker Loschmidt, der Pflanzenphysiologe Wiesner hatten sich ihm zunächst enger angeschlossen, sein nächster Fachcollege Lieben war ihm stets im schönsten Verhältnisse ungetrübter Freundschaft verbunden und auch die jüngeren Fachgenossen, die in dienstlicher Beziehung zu ihm standen und mit denen er stets in wohlwollendster collegialer Weise verkehrte, waren ihm in aufrichtiger, dankbarer Verehrung zugethan. Auf Barth's Anregung wurden auch regelmässige gesellige Zusammenkünfte der Professoren der philosophischen Facultät veranstaltet, bei welchen der liebenswürdige, leb-

hafte und in der Unterhaltung anregende Mann bald sich die Herzen auch jener Collegen gewann, die ihm bis dahin ferner gestanden waren. Ohne es anzustreben war er schnell zu hervorragender Stellung und maassgebendem Einfluss in der Facultät gelangt. Mit Recht brachte Alles diesem biederen Manne von auserlesener Bildung und vornehmster Denkungsart Zuneigung und Vertrauen entgegen. Seine wohlwollende Gesinnung, sein conciliantes, zur Versöhnung neigendes Wesen machte ihn besonders geeignet, dort zu vermitteln, wo der Gegensatz der Meinungen es erforderte; er ging hierbei immer objectiv und nach ehrlicher Ueberzeugung vor, und sein klarer Verstand, liess ihn dabei zumeist Wege finden, die alle Betheiligten befriedigen konnten.

Die Oster- und Sommerferien verlebte Barth stets in Tirol. Mit grösster Unruhe sah er immer dem für die Abreise in Aussicht genommenen Tage entgegen. Nach kurzem Besuche der Mutter, begab er sich in das mit einigen Freunden gepachtete Jagdrevier in den Enneberger Dolomiten. Jeder Tag war ihm hier im schönen Rauhthal zu kurz, obwohl er immer als der Erste vom Lager sich erhob und als der Letzte wieder hinstreckte. Gleich emsig und bewährt wie als Wildmeister und als Schütze war er als Koch der Gesellschaft. Erst in den späteren Jahren, als ein Jagdhäuschen entstanden war, überliess er die wirthschaftliche Thätigkeit andern Händen. Am fröhlichsten war er stets abends, nachdem er für die Jagd des nächsten Tages alle Anordnungen getroffen hatte, wenn im engsten Freundeskreise die Gläser klangen; frischen Muthes kehrte er dann im Herbste zu seiner Berufsthätigkeit zurück.

Die Studien über die Verschiedenheit der Wirkung von Kali und Natron in höherer Temperatur auf aromatische Verbindungen, werden im Herbste 1875 mit Schreder wieder aufgenommen und zunächst eine grössere Zahl von Säuren der Reaction unterworfen. Es ergiebt sich, dass bei Einwirkung schmelzenden Natronhydrates in allen Fällen zunächst dieselbe Zersetzung eintritt, die in der Abspaltung von Kohlensäure besteht, worauf dann je nach der Natur des bleibenden Körpers, weitere Reactionen erfolgen können. Nur bei aromatischen Säuren mit längerer carboxylirter Seitenkette scheint diese fast vollständig eliminirt zu werden, während bekanntlich die meisten aromatischen Säuren sich gegen schmelzendes Kalihydrat beständig verhalten und besonders Abspaltung von Kohlensäure nur sehr selten beobachtet worden ist. In den Bereich der Untersuchung wurden bezogen: Benzoësäure, Trimellithsäure, Zimmtsäure und Hydrozimmtsäure, die alle hauptsächlich Benzol, neben etwas Diphenyl lieferten, die drei isomeren Oxybenzoësäuren aus denen Phenol, Protocatechusäure aus der Brenzcatechin, die Dioxybenzoësäure und die α-Dioxybenzoësäure aus denen Resorcin entsteht. Gallussäure giebt neben

Pyrogallol eine zweite Verbindung, höchst wahrscheinlich ein Hexaoxydiphenyl; Phloretinsäure lässt Paraoxybenzoësäure und Phenol entstehen, aus Hydroparacumarsäure und Paracumarsäure wird Paraoxybenzoësäure gebildet, während Oxyterephtalsäure, als Zwischenproduct der Reaction, Salicylsäure und Oxybenzoësäure, als Endproduct Phenol liefert.

Mit von Schmidt wird gleichzeitig nachgewiesen, dass die längstbekannte α-Phenoldisulfosäure in der Kalischmelze leicht eine Sulfogruppe gegen Hydroxyl vertauscht und dass hierbei auch Brenzcatechin entstehe, dass es hingegen nicht gelingt, daraus eine Trihydroxylbenzoësäure zu erhalten. Bei Anwendung von Aetznatron verläuft der Prozess etwas anders; es entsteht neben der auch in der Kalischmelze gebildeten Dihydroxylbenzoëmonosulfosäure und, wie durch besondere Versuche festgestellt wird, aus dieser — etwas Protocatechusäure. Es ist hierdurch wohl zum ersten Mal der eigenthümliche Fall beobachtet worden, dass eine Sulfogruppe direct durch Carboxyl ersetzt wird. Durch dieses Resultat wurde die untersuchte Dihydroxylbenzosulfosäure als Brenzcatechinmonosulfosäure gekennzeichnet, in welcher die Sulfogruppe den Hydroxylen gegenüber dieselbe Stellung einnimmt, wie in der Protocatechusäure.

Auch zu einer anderen interessanten Beobachtung bot diese Arbeit die Gelegenheit, dass nämlich wässerigen Lösungen von neutralem protocatechusaurem Barium ein grosser Theil der Protocatechusäure, offenbar unter gleichzeitiger Bildung eines basischen Salzes, durch Ausschütteln mit Aether entzogen werden können.

Im Jahre 1879 zum wirklichen Mitgliede der kais. Akademie der Wissenschaften gewählt, der er seit 1876 als correspondirendes angehört hatte, gab Barth bald die Anregung zur Herausgabe der »Monatshefte für Chemie«, einer Sammlung sämmtlicher, chemische Probleme oder damit verwandte Gegenstände behandelnden Arbeiten, die in den Sitzungsberichten der Akademie Aufnahme finden. Diesem seinem Schoosskinde widmete er viel Zeit und arbeitete selbst alljährlich mit erstaunlichem Eifer das Sach- und Autorenregister dieser nun im 12. Jahrgange stehenden Zeitschrift aus, das geradezu als Muster an Ausführlichkeit, Correctheit und Vollständigkeit gelten kann.

Im Vereine mit Michael Kretschy, der auch bereits seit mehreren Jahren nicht mehr unter den Lebenden weilt, wurde das Studium des in den Kokkelskörnern vorkommenden Bitterstoffes, des Pikrotoxins, welches nahezu zwei Decennien früher durch Barth bereits untersucht worden war, wieder aufgenommen. Mit seltenem Fleisse und grosser Ausdauer gelingt es, nach vielen Hunderten von Krystallisationen, das ursprünglich als einheitliche Verbindung, als chemisches Individuum angesehene Pikrotoxin, in drei verschiedene Substanzen

Pikrotoxin, Pikrotin und Anamirtin zu zerlegen, von welchem nur Eine, für welche der alte Name beibehalten wird, toxische Wirkungen besitzt und die in dem untersuchten Gemenge ungefähr in dem procentischen Verhältnisse 32 : 66 : 2 enthalten sind. Ueber hundert Elementaranalysen mussten zur Orientirung über die Zusammensetzung der einzelnen Fractionen und zur Erkennung der fortschreitenden Trennung gemacht werden, da der Schmelzpunkt hierfür kein Kriterium bot.

Diese Arbeit war der Anlass zu einer heftigen Controverse, namentlich mit italienischen Fachgenossen. Die Meinungsverschiedenheit bezog sich nicht nur auf die den in Rede stehenden Substanzen beizulegenden Formeln. Während Barth und Kretschy behaupteten durch ihre Behandlung des (alten) Pikrotoxins nur eine Trennung der in den Kokkelskörnern vorkommenden Verbindungen erreicht zu haben, meinen die Gegner, es sei in diesen nur eine Verbindung präexistirend (das alte Pikrotoxin), die durch die Einwirkung der angewandten Lösungsmittel bei der oftmaligen Krystallisation allmählich in zwei verschiedene Spaltungs-Producte zerlegt worden sei. Die Argumente, die Barth und Kretschy in zwei weiteren Abhandlungen für ihre eigene Auffassung und gegen die ihrer Gegner vorbringen, sind überzeugend, bezüglich der ersten der strittigen Fragen; sie verleihen auch der Ansicht, dass das alte Pikrotoxin ein Gemenge sei, einen hohen Grad von Wahrscheinlichkeit. Als endgültig entschieden kann dies aber heute noch nicht gelten.

In der feierlichen Sitzung der kais. Akademie der Wissenschaften am 29. Mai 1880 hält Barth den dem jüngsten wirklichen Mitgliede obliegenden Vortrag, der auch im Drucke erschienen ist. Als Vorwurf für denselben hatte er sich eine Besprechung der nächsten Aufgaben der chemischen Forschung gewählt. Eine Fülle origineller Ideen zeichnet diese Rede aus, die auch durch die gewählte formvollendete Sprache bemerkenswerth ist.

Noch in demselben Jahre wird eine Arbeit über Mesitylendisulfosäure mit Herzig zu Ende geführt. Schmelzendes Kalihydrat lässt aus dieser Säure unter allen Umständen immer nur die bekannte Fittig'sche Oxymesitylensäure entstehen. Bei der trockenen Destillation der Sulfosäure wird beinahe quantitativ Mesitylen gebildet; mit Brom liefert sie Dibrommesitylen.

Professor Max Gruber, damals Barth's Assistent, hatte in einer, auf dessen Veranlassung durchgeführten Untersuchung gefunden, dass bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Protocatechusäure, neben verschiedenen Nitroproducten, Kohlen- und Oxalsäure, eine Säure gebildet werde, der die Zusammensetzung: $C_4H_4O_4$ zukommt; die Säure giebt leicht Kohlensäure ab, wobei Tartronsäure entsteht. Die, wie es schien, dreibasische neue Säure wurde Carboxy-

tartronsäure genannt, denn es konnte ihr nur die Structurformel, $C\begin{cases}(COOH)_3\\OH\end{cases}$, zugeschrieben werden, in welcher ein Kohlenstoffatom mit drei anderen direct verbunden erscheint.

Barth hielt es für unwahrscheinlich, dass die Carboxylgruppe der Protocatechusäure bei der energischen Reaction nicht abgespalten worden sei, und meinte daher, dass die vier Kohlenstoffatome der Carboxytartronsäure sämmtlich aus dem Benzolkerne stammen. Diese Ansicht erwies sich als richtig, denn als er Brenzcatechin in gleicher Weise mit salpetriger Säure behandelte, wurde ebenfalls Carboxytartronsäure gebildet. Diese interessante Beobachtung wurde von Barth in dem Sinne gedeutet, dass dasjenige Kohlenstoffatom, welches in der Carboxytartronsäure mit drei anderen Kohlenstoffen verbunden sei, diese Bindungen bereits im Benzolkerne besitze; dann müsse aber dasselbe auch für die anderen fünf Kohlenstoffatome gelten, das Benzol enthalte also nicht drei doppelte und drei einfache Bindungen, sondern neun einfache Bindungen, oder mit andern Worten, Kekulé's Sechseckformel sei nicht der wahre Ausdruck für die Structur des Benzols, sondern man müsse Ladenburg's Prismenformel oder eine ihr gleichwerthige, als solchen acceptiren. Dieser Schluss schien durch die bald darauf veröffentlichten thermochemischen Untersuchungen Thomsen's eine Bestätigung zu erfahren. Mehrere Jahre später hat jedoch Kekulé gezeigt, dass die Carboxytartronsäure nicht die Structur habe, die durch ihren Namen ausgedrückt wird, dass diese Säure sich aus Weinsäure bereiten und in Traubensäure umwandeln lasse, dass ihre Kohlenstoffatome demnach eine normale Anordnung haben müssen. Barth's Beobachtung hat demnach für die Theorie des Benzols keine weitergehende Bedeutung, sie ist aber als einer der bemerkenswerthesten Uebergänge aus der aromatischen in die Fettreihe von ganz hervorragendem Interesse.

Barth stellt gleichzeitig fest, dass Phenol und Pyrogallol bei der Behandlung mit Stickstofftrioxyd keine Carboxytartronsäure liefern, welche aber bei derselben Reaction, wie Herzig später fand, aus Guajacol reichlich entsteht.

In einer Notiz beschreibt er das aus Pyrogallol entstehende Mononitro- und das daraus durch Reduction mit Zinn und Salzsäure bereitete Monoamidopyrogallol.

In die Zeit von 1882—84 fällt wieder eine Reihe von Publicationen mit Schreder über die Einwirkung von schmelzendem Kali- und Natronhydrat auf aromatische Substanzen. Sie finden, dass Orcin mit Aetznatron neben geringen Mengen eines krystallisirten Körpers, $C_{13}H_{12}O_4$ (Methyltetraoxydiphenyl oder Tetraoxydiphenylenmethan), etwas Phloroglucin Brenzcatechin und Resorcin giebt. Die Unter-

suchung der Gallussäure wird nochmals aufgenommen und festgestellt, dass ausser den bereits früher ermittelten Reactionsproducten auch hier Phloroglucin entsteht.

Die Benzoësäure wird nun auch zur Ergänzung früherer Beobachtungen eingehend in ihrem Verhalten gegen schmelzendes Kalihydrat untersucht. Als Producte dieser Einwirkung konnten die drei Oxybenzoësäuren, Ortho-α-Oxyisophtalsäure sowie die Para- und Metadiphenylcarbonsäure isolirt werden, von denen eine Reihe von Salzen und neuen Derivaten dargestellt wurden. An dem Natronsalz dieser beiden Säuren wird eine ähnliche Wahrnehmung gemacht, wie sie schon früher Barth und Schmidt von dem protocatechusauren Barium mittheilen konnten. Der wässrigen Lösung dieses Salzes kann nämlich durch häufiges Ausschütteln mit Aether ein grosser Theil freier Säure entzogen werden. Neben den genannten Säuren, entstehen bei der Reaction noch verschiedene andere complicirt zusammengesetzte Substanzen, deren Natur nicht ergründet werden konnte.

Zu den interessantesten Entdeckungen, die Barth und Schreder bei ihren zahlreichen gemeinsamen Arbeiten gemacht haben, ist unbedingt diejenige des Oxyhydrochinons zu zählen, das beim Schmelzen von Hydrochinon mit Aetznatron entsteht, ohne dass dabei die Bildung von Pyrogallol und Phloroglucin nachweisbar wäre. Diese Synthese machte es möglich, bei gleichzeitiger Verwerthung früher ermittelter Thatsachen einer ganzen Reihe von wichtigen aromatischen Verbindungen, für welche die relative Stellung der Seitenketten noch nicht in unanfechtbarer Weise sichergestellt war, ihren Platz im chemischen Systeme anzuweisen, so dem Pyrogallol und Phloroglucin, der Gallussäure, der Senhofer'schen Pyrogallocarbonsäure und der von demselben Forscher entdeckten Gallocarbonsäure. Ausser dem Oxyhydrochinon werden bei dieser Gelegenheit noch zwei neue Substanzen entdeckt, Dihydrochinon und ein viertes (α-)Hexaoxydiphenyl. Obwohl die Bereitung des neuen Trioxybenzols, wegen seiner leichten Zersetzlichkeit, mit besonderen Schwierigkeiten verbunden ist, gelang es doch eine genügende Quantität davon zu gewinnen, um es eingehend zu studiren: es wurde ein Triacetylderivat dargestellt, durch Einwirkung von Brom wurde es in Tribromoxychinon, durch Salpetersäure in Oxychinhydron übergeführt. Auch das neue Hexaoxydiphenyl wurde genauer studirt.

Nebenbei hatte Barth im Vereine mit Weidel die Analyse der Mineralquellen von Levico bei Trient ausgeführt und Versuche über die Oxydation des Morphins gemacht, worüber eine vorläufige Mittheilung vorliegt.

Inzwischen hatten sich bei Barth die ersten Symptome eines beginnenden schweren Herzleidens eingestellt; mit staunenswerther

Energie und eiserner Consequenz kämpfte er gegen die Krankheit an. Trotz der vielen schlaflosen Nächte, trotz der asthmatischen Anfälle, die ihn immer häufiger belästigen, versucht er es immer noch, die ihm zum Bedürfnisse gewordene experimentelle Arbeit wieder aufzunehmen, doch leider vergeblich. Stets zwang ihn physisches Leiden, dieselbe wieder zu sistiren. Auch dem Jagdvergnügen musste er jetzt entsagen. Das hohe Körpergewicht, das er trotz grösster Mässigung in seiner Lebensweise erreicht hatte, die immer stärker auftretenden Athembeschwerden und Herzbeklemmungen machten es ihm unmöglich, in seinem Enneberger Reviere die nur mit grossen Beschwerden erreichbaren Stände zu erklimmen. Ein oder das andre Mal noch erreicht der 140 Kilogramm schwere Mann, von seinen Freunden, die ihm gerne das Vergnügen verschaffen wollten noch einmal einen flüchtigen Gemsbock zu erlegen, geschoben und gezogen, einen der leichter zugänglichen Stände, dann schliesst er für immer ab mit dem, was ihm nächst der Wissenschaft stets das Liebste gewesen.

Einigen Ersatz für diese Entbehrung verschaffte ihm die Freude an einem kleinen Grundbesitz, den er im Etschthale erworben hatte. In Mazzon unfern von Neumarkt in herrlicher Gegend war sein Hof gelegen; dort richtete er sich mit grösster Liebe und mit feinem Geschmack ein bescheidenes Heim ein, in welchem er mit seiner greisen Mutter die Ferien verlebte und das er dereinst, vom Berufe zurückgezogen, bewohnen wollte. Ein talentvoller junger Maler, Anrather, einem benachbarten Dorfe entstammend, den er stets durch sein Wohlwollen ausgezeichnet und an dessen künstlerischen Erfolgen er sich erfreute, schmückte sein Haus mit allegorischen Figuren.

Viele Freunde und Fachgenossen haben dies gastliche Haus auf ihren Reisen durch Südtirol flüchtig aufgesucht; manche haben länger dort geweilt, allen aber wird die dort verlebte Zeit eine angenehme Erinnerung bleiben, und mit Wehmuth werden sie des freundlichen Wirthes gedenken.

Als im Jahre 1885 der Reichsrath neu gewählt wurde, machte die deutsch-liberale Partei des Tiroler Grossgrundbesitzes Barth zu ihrem Candidaten. Obwohl widerstrebend, folgte er, als strammer Parteimann dem Rufe seiner politischen Freunde, unterlag aber bei der Wahl, wie alle seine Genossen, dem clericalen Gegner.

Wenn wir von nun ab Barth's Namen in der chemischen Literatur nur mehr selten begegnen, so war er doch auf anderem Gebiete, als dem der rein wissenschaftlichen Forschung noch eifrig thätig. Seit 1885 Mitglied des obersten Sanitätsrathes des Reiches, musste er sich vielfach und eingehend mit Fragen der öffentlichen Gesundheitspflege beschäftigen. In einer grossen Anzahl einschlägiger

Referate behandelt er solche Fragen mit grosser Sachkenntniss und erschöpfender Gründlichkeit. Viele dieser Berichte erforderten mühevolle Versuche, die von ihm selbst oder den ihm zur Seite stehenden Hülfskräften ausgeführt wurden.

Hervorragenden Antheil hatte Barth ferner an der Verfassung der neuen Auflage der österreichischen Pharmokopoe, die seit Kurzem in Wirksamkeit getreten ist. Die Hälfte sämmtlicher in dieselbe aufgenommenen chemischen Präparate ist von seiner Hand bearbeitet. Von der Mühe, die mit einer solchen Leistung verbunden ist, kann man sich nicht leicht eine richtige Vorstellung machen. Für jedes einzelne Präparat wurden mit grösster Gewissenhaftigkeit im Laboratorium Versuche gemacht, um verlässliche, leicht ausführbare Identitätsproben, wie es die Praxis erfordert, festzustellen; dann wurde die Grenze der Reinheit ermittelt, die man billiger Weise zu fordern berechtigt ist, und hierfür mussten entsprechende Reinheitsproben vorgeschrieben werden. Auch zu dieser Arbeit stand Barth eine reiche Erfahrung zu Diensten, da er durch dreizehn Jahre als Revisor sämmtlicher Wiener Apotheken fungirt hatte.

Die Thätigkeit als Mitglied der Pharmakopoecommission war auch der Anlass zu einer wissenschaftlichen Arbeit, der letzten, an der Barth betheiligt war. Einem von ärztlicher Seite geäusserten Wunsche entsprechend, wurde auch das sogenannte Bruchkraut (Herniaria glabra und Herniaria hirsuta), eine krautartige Pflanze aus der Familie der Cariophilaceae, welche auch der Wiener Flora angehört und als Volksmittel schon lange im Gebrauch stand, in die neue Auflage aufgenommen. Barth hielt es für wünschenswerth, zu untersuchen, ob in dieser Pflanze wirklich ein physiologisch wirksamer Stoff enthalten sei und im bejahenden Falle womöglich seine chemische Natur festzustellen.

Die mit Herzig ausgeführte Arbeit ergab, neben anderen minder wichtigen, auch das interessante Resultat, dass in der Herniaria nebst dem bereits als Herniarin bekannten Körper, der nun als Methyläthen des Umbelifferons erkannt wird, eine andere Substanz enthalten sei, und zwar ein Glucosid mit ähnlichen Eigenschaften und ähnlicher toxischer Wirkung, wie das Saponin, welche aber bei der Spaltung mit Salzsäure neben Zucker eine um ein Atom Sauerstoff reichere Substanz als Sapogenin liefert und die daher Oxysapogenin genannt wird.

An der Analyse der Mineralquelle von Mitterbad im Ultenthale (Tirol), die erst nach Barth's Tode von seinem Mitarbeiter Wegscheider veröffentlicht worden ist, hatte er noch thätigen Antheil genommen.

Barth's krankhafter Zustand verschlimmerte sich zusehends; nur mit Mühe und mit aller ihm zu Gebote stehenden Willenskraft war er im Stande, während der letzten zwei Jahre seinen Berufspflichten nachzukommen und noch immer gestattete es ihm seine peinliche Gewissenhaftigkeit nur in den allerseltensten Fällen, sich in der Abhaltung der Vorlesungen vertreten zu lassen.

Doch noch ein anderer Schicksalsschlag war dem armen Dulder vorbehalten; durch beginnenden Staar wurde sein Auge getrübt und der Krankheitsprocess nahm einen so raschen Verlauf, dass er bald nur mehr mit grösster Mühe und Anstrengung lesen und schreiben konnte; es war ein harter Schlag für den alleinstehenden Mann, dessen einzige Lebensgefährtin die Wissenschaft war. Ein rührendes Bild war es, wie der mächtige, schaffenslustige Mann hülflos seinen Aufgaben gegenüberstand. Die treue vieljährig bewährte Wirthschafterin Fräulein Josefa Platider und ein aufopfernder Freund Garde-Rittmeister Graf Melchiori theilten sich redlich in die selbstauferlegte Pflicht, dem kranken Manne die Arbeit zu ermöglichen, von der er nicht lassen wollte. Mit einer Geduld und Ausdauer, die nur wahrer Freundschaft zu Gebote steht, lasen sie ihm stundenlang umfangreiche Acten über im Sanitätsrathe zu verhandelnde Gegenstände oder neue Erscheinungen der chemischen Literatur vor, für die er noch immer das regste Interesse bewährt hatte und schrieben, auf seine Worte lauschend, die Referate nieder. Doch mit raschen Schritten schreitet die Krankheit weiter; am 13. Juni wurde Barth während eines Examens von einem Unwohlsein befallen; mit Mühe erreichte er von Freunden gestützt, seine Wohnung, die er lebend nicht mehr verlassen sollte. Von Tag zu Tag verschlimmerte sich sein Zustand, bis er am 3. August 1890 um $10^1/_2$ Uhr Nachts durch den Tod von seinem qualvollen Leiden erlöst wurde.

Ein unerbittliches Schicksal hat der Wissenschaft einen begeisterten Forscher, der Universität eine ihrer Zierden, zahlreichen Schülern den hochverehrten Lehrer, Vielen den besten der Freunde, der achtzigjährigen, nun allein in der Welt stehenden Mutter den einzigen geliebten Sohn mit grausamer Hand in der Vollkraft der Jahre entrissen, ein Leben abschliessend, das der Forschung und dem Unterricht gewidmet war, das beherrscht war von dem Begriffe der Pflicht.

Ueberblicken wir den Antheil, welchen Barth an der Entwicklung unserer Wissenschaft genommen, so finden wir ihn, abgesehen von einigen Erstlingsarbeiten, welche Mineralanalysen zum Gegenstande haben, und von mehreren auch in späterer Zeit noch gelegentlich aus-

geführten Untersuchungen von Mineralwässern, gemäss der von seinem Lehrer Hlasiwetz empfangenen Forschungsrichtung, ausschliesslich auf dem Gebiete der organischen Chemie und vorzugsweise in jener grossen Gruppe von Verbindungen thätig, die man die aromatischen zu nennen pflegt.

Man kann gewiss Barth den Vorwurf der Einseitigkeit nicht machen; er verstand es, jede gebräuchliche Methode mit Geschick zu verwenden und nach Bedarf zu modificiren, zahlreiche Verfahren sind von ihm zuerst angewandt worden, doch wäre das Bild dieses Mannes in Bezug auf seine Experimentirkunst ein unvollständiges, würde nicht speciell auf eine Reaction hingewiesen, deren er sich während der ganzen Dauer seiner Thätigkeit als Forscher mit ganz besonderer Vorliebe und mit grossem Erfolge bedient hat, nämlich die Einwirkung schmelzenden Alkalis auf organische Verbindungen.

Zunächst wurde die Reaction nur zum Zwecke der Spaltung natürlicher Pflanzenstoffe angewandt, wobei bekanntlich glänzende Resultate erzielt wurden. Wer sie je in dieser Absicht benutzt hat, weiss, wie schwierig es ist, die Operation in entsprechender Weise zu leiten, wie sehr es darauf ankommt, dass eine bestimmte untere Grenze der Temperatur erreicht, eine obere, oft nicht weit davon liegende nicht überschritten werde, und von wie grossem Einflusse die Zeitdauer der Einwirkung auf den Erfolg des Versuches ist.

Barth handhabte diese heikle Reaction, welche beinahe in jedem einzelnen Falle einer anderen Behandlung bedarf, mit ganz erstaunlicher Virtuosität, und wusste mit besonderem Scharfblick das Richtige immer zu treffen. Er war sich dessen auch voll bewusst und freute sich dieser durch reiche Erfahrung erworbenen Fertigkeit, stets gerne bereit, dieselbe seinen Schülern zur Verfügung zu stellen.

Später wurde die Reaction vielfach auch in anderem Sinne gebraucht; mit ihrer Hülfe bestimmte man die Constitution aromatischer Verbindungen, und in dieser Richtung ist sie häufig als untauglich bezeichnet worden. Barth stand auf einem anderen Standpunkte. Wohl sei sie brauchbar, sagte er, doch man müsse sie auch zu brauchen verstehen, es komme eben nur darauf an, dass die Operation in für solche Probleme geeigneter Weise ausgeführt werde. Stets vertheidigte er diese seine Ueberzeugung mit Wärme in Wort und Schrift und wies immer wieder darauf hin, dass Umlagerungen, die zu falschen Schlüssen führen können, ziemlich selten sind, und dass in einzelnen solcher Fälle der Nachweis erbracht werden konnte, dass dieselben schon vor der eigentlichen Einwirkung des schmelzenden Kalis stattfinden, dass ferner auch bei anderen Reactionen, die zur Ortsbestimmung herangezogen worden sind, Umlagerungen beobachtet wurden.

Barth's Untersuchungen sind ausgezeichnet durch grosse Gründlichkeit und besonderen Scharfsinn in den Schlussfolgerungen; seine Leistungen werden stets auf das Dankbarste anerkannt werden müssen, sein Name wird erhalten bleiben in der Geschichte der Wissenschaft.

Im December 1891.

C. Senhofer und G. Goldschmiedt.

Zusammenstellung der von v. Barth ausgeführten Untersuchungen.

1857. Analyse des Keromohaliths und Diopsids.
1858. Notiz über die Campholsäure.
1861. Ueber die Einwirkung des Chlors auf den Amylalkohol.
» Ueber die Einwirkung des Broms auf Glycerin.
1862. Ueber eine neue Säure aus dem Milchzucker (mit Hlasiwetz).
1863. Ueber das Pikrotoxin.
1864. Ueber zwei neue Zersetzungsprodukte aus dem Guajakharz (mit Hlasiwetz).
» Ueber einen neuen, dem Orcin homologen Körper (mit Hlasiwetz).
1865. Ueber einige Harze (mit Hlasiwetz).
» Zur Geschichte des Tyrosins.
1866. Ueber einige Harze (mit Hlasiwetz).
» Analyse der Salzsoole und Mutterlauge der k. k. Saline zu Hall in Tirol.
» Ueber die Paraoxybenzoësäure.
1867. Ueber die Protokatechusäure.
1868. Untersuchungen über die Oxybenzoësäure.
1869. Ueber die Produkte der Oxydation der Toluolsulfosäure durch schmelzendes Kali.
» Ueber die Constitution der Phloretinsäure und des Tyrosins.
1870. Ueber isomere Kresole.
» Ueber einige Umwandlungen des Phenols.
1871. Ueber Disulfobenzoësäure und eine neue Dioxybenzoësäure (mit Senhofer).
1871. Ueber die Umwandlung der Oxybenzoësäure in Protokatechusäure und die Constitution der letzteren.
1872. Ueber einige Derivate der Dioxybenzoësäure (mit Senhofer).
» Ueber die Einwirkung von schmelzendem Kali auf Benzoësäure.
1873. Ueber ein Condensationsproduct aus der Oxybenzoësäure (mit Senhofer).
» Analyse der Therme am Brenner (mit Senhofer und Kölle).

1874. Ueber die Constitution der Dioxybenzoësäure (mit Senhofer).
1875. Ueber die Einwirkung rauchender Schwefelsäure auf Benzolsulfosäure und eine neue Benzoldisulfosäure (mit Senhofer).
» Ueber Tetramethylammoniumeisencyanür.
1876. Ueber Phenolmetasulfosäure (mit Senhofer).
1877. Ueber die Einwirkung der Salzsäure auf das Resorcin (mit H. Weidel).
1878. Ueber die Reduktion der Ellagsäure durch Zinkstaub (mit G. Goldschmiedt).
» Ueber Diphenole (mit Schreder).
» Zur Geschichte der Dioxybenzoësäure.
» Ueber Thymooxycuminsäure.
1879. Ueber die Oxydation des Resorcins zu Phloroglucin (mit Schreder).
» Studien über die Ellagsäure (mit Goldschmiedt).
» Ueber die Einwirkung von schmelzendem Aetznatron auf aromatische Säuren (mit Schreder).
» Ueber Derivate der α-Phenoldisulfosäure (mit M. v. Schmidt).
1880. Untersuchungen über das Pikrotoxin (mit Kretschy).
» Ueber Mesitylendisulfosäure (mit Herzig).
» Ueber die Bildung von Carboxytartronsäure aus Brenzkatechin und die Constitutionsformel des Benzols.
» Notiz über Mononitropyrogallol.
1881. Zur Pikrotoxinfrage (mit Kretschy).
1882. Ueber die Einwirkung von schmelzendem Aetznatron auf Orcin und Gallussäure (mit Schreder).
» Analyse der Mineralquellen von Levico bei Trient (mit Weidel).
» Ueber das Verhalten der Benzoësäure in der Kalischmelze (mit Schreder).
1883. Ueber das Oxyhydrochinon, das dritte isomere Trioxybenzol (mit Schreder).
» Ueber die Oxydation des Morphins (mit Weidel).
1884. Ueber die aus Hydrochinon in der Natronschmelze entstehenden Körper (mit Schreder).
» Bemerkungen über das Pikrotoxin (mit Kretschy).
1889. Ueber Bestandtheile der Herniaria (mit Herzig).
1891. Analyse der Mineralquelle von Mitterbad im Ultenthale (Tirol) (mit Wegscheider).

CARL BEYER.

Am 10. Februar des verflossenen Jahres verschied unerwartet schnell zu Frankfurt a. M. nach kaum vierzehntägigem Krankenlager Herr Dr. Carl Beyer, Chemiker der Farbwerke vormals Meister, Lucius & Brüning in Höchst a. M., im 32. Lebensjahre an den Folgen einer Gehirnentzündung.

C. Beyer wurde am 23. Mai 1859 zu Solingen (Rheinprovinz) als Sohn wohlhabender Eltern geboren[1]). Seine Mutter ging ihm schon vor längerer Zeit im Tode voran; der noch rüstige 83jährige Vater trauert mit den Geschwistern an der Bahre des zu früh entrissenen jüngsten Sohnes. Carl war von Geburt an kränklich; schon in früher Jugend erlitt er einen Arm- und Beinbruch, welcher, schlecht verheilt, die Ursache zu langem Siechthum wurde. Nach Absolvirung der Volksschule besuchte er die höhere Bürgerschule in Solingen, welcher Anstalt er bis zur Untertertia angehörte. Eine geringfügige Ursache veranlasste eine Verschlimmerung des Beinübels und unterbrach so in jäher Weise die Schulstunden des talentvollen Knaben. Es folgte ein siebenjähriges fast ununterbrochenes Krankenlager, während dessen ihn zwei Operationen dem Tode nahe brachten. Diese harte Prüfungszeit wurde für Beyer's Charakter entscheidend; der früher sorglose und heitere Knabe reifte vor der Zeit zum nachdenklichen Manne. Zum Stillliegen verurtheilt, beschäftigte er sich unausgesetzt mit ernsten Studien, in deren Bereich er so ziemlich alle Zweige der Wissenschaften einbezog. Aber schon galt seine Hauptneigung neben der Philosophie den Naturwissenschaften, und unter diesen war es in erster Linie die Chemie, die ihn unwiderstehlich anzog. Seit dem Jahre 1876, wo ihm Stöckhardt's »Schule der Chemie« in die Hände fiel, wurde der Theorie die Praxis zugesellt. Im Verein mit einem Jugendfreunde, der ihm mit seltener Hingabe während der langen Krankheitsjahre nicht von der Seite

[1]) Die Angaben über Beyer's Jugendjahre verdanke ich seinen Freunden Dr. Otto und Apotheker Schmolz.

wich, wurde ein unbenutztes Sommerhaus im Garten des väterlichen Hauses zum Laboratorium eingerichtet, in welchem Beide ganze Tage mit Experimentiren zubrachten. Vermochte Beyer sich in seinem leidenden Zustande nicht allein dorthin zu schleppen, dann übernahm der Andere gern die Mühe, ihn zur geliebten Stätte auf den Armen hinzutragen. Dass hier aber nicht lediglich kindische Spielereien getrieben wurden, beweist ein noch erhaltenes und mit Sorgfalt geführtes Laboratoriumsjournal. Hier legte Beyer den ersten Grund zu den gediegenen Kenntnissen, die ihm bei seiner späteren Laufbahn so wohl zu statten kamen.

Mittlerweile war Beyer 20 Jahre alt geworden und sein Uebel hatte sich soweit gebessert, dass er fast ohne Stock gehen konnte. Nicht ohne Mühe und Kampf wusste er es durchzusetzen, dass der praktische Vater, der ihn für den Kaufmannsstand bestimmt hatte, seine Einwilligung zum Studium der Chemie ertheilte. Im Herbst 1880 siedelte er nach Wiesbaden über und verblieb bis Herbst 1882 im Laboratorium des Prof. Fresenius daselbst. Dann bezog er die Universität Leipzig, wo Kolbe bald auf den vielversprechenden jungen Mann aufmerksam wurde; das gleiche Interesse brachten ihm seine übrigen Lehrer in der Chemie, die Professoren Wislicenus und E. v. Meyer entgegen. Bald begann er sich in erfolgreicher Weise mit selbstständigen Arbeiten zu beschäftigen, von denen eine, ein neues synthetisches Verfahren zur Darstellung von Chinolinbasen, seinen Namen in weiten Kreisen bekannt gemacht hat.

Bis zum Sommer 1886 verblieb Beyer in Leipzig; dann siedelte er, nachdem er zuvor in Rostock promovirt, nach München über, um in Prof. v. Baeyer's Laboratorium seine Untersuchungen weiter zu führen. Gewohnt, den Dingen auf den Grund zu gehen, suchte er sich zunächst mit den einfachen Condensationsvorgängen, wie sie primär bei seiner Lepidinsynthese stattfinden sollten, bekannt zu machen. Immer bereit Neues hinzuzulernen, wo sich ihm die Gelegenheit dazu bot, machte er mir alsbald den Vorschlag, sich an der Ausarbeitung eines kurz vorher von mir aufgefundenen synthetischen Verfahrens, der Einführung von Säureradicalen in organische Verbindungen mittelst Natriumäthylat, zu betheiligen. Fast drei Jahre hat er diesen Untersuchungen gewidmet und während dieser Zeit habe ich vollauf Gelegenheit gehabt, die tüchtigen Eigenschaften, welche Beyer als Chemiker kennzeichneten, schätzen zu lernen: sein umfangreiches Wissen und seine erstaunliche Belesenheit in der chemischen Litteratur, sein selbstständiges und kritisches Denken, vor Allem aber sein hervorragendes experimentelles Geschick, das ihn selbst bei Reactionen, die Andere als aussichtslos aufgegeben hatten, noch Neues finden liess; nichts konnte ihm grösseres Vergnügen bereiten, als wenn es ihm gelang, aus einem hoffnungslos

aussehenden Syrup oder Harz schliesslich doch den gewünschten reinen Körper zu isoliren. Von anschliessenden Arbeiten mag noch diejenige über die Constitution einiger gemischter Azoverbindungen erwähnt werden, schon um der liebenswürdigen Bescheidenheit willen, mit welcher Beyer es kategorisch ablehnte, diese experimentell von ihm ganz selbstständig ausgeführte Untersuchung unter seinem Namen allein zu veröffentlichen. Mit neuem Eifer und erweitertem Gesichtskreise kehrte dann Beyer wieder zu seinem Lieblingsproblem, den Pyridin- und Chinolinsynthesen, zurück, zu deren Vervollkommnung ihm jene zwischenzeitlich bearbeiteten Reactionen nur das Mittel abgeben sollten. Dass er Zeit und Mühe nicht vergebens aufgewandt, zeigte sich bald an zwei schönen Arbeiten, welche als eine wesentliche Erweiterung des erwähnten Gebietes betrachtet werden müssen. In der einen lehrte er ein neues Verfahren kennen, aus 1. 3 Diketonen und primären aromatischen Aminen Chinolinbasen aufzubauen und zwar in sehr viel glatterer Weise als dies nach den bisherigen stets von Nebenreactionen begleiteten Methoden möglich war. Die zweite Arbeit bezieht sich auf die Synthese von Pyridinabkömmlingen; in ihr, die sich mit dem Mechanismus der Hantzsch'schen Reaction beschäftigt, liefert Beyer eine tüchtige Probe seines kritischen Vermögens und seines Talentes, einen verwickelten Vorgang in seine einzelnen Theile zu zergliedern. Diese Arbeit zeigt aber zugleich, wie sehr Beyer der Veröffentlichung nicht völlig abgeschlossener Untersuchungen abgeneigt war; fast zwei Jahre hat er die Abhandlung in seinem Pulte ruhen lassen, in der Hoffnung, noch neues Material und weitere Gesichtspunkte zur Beurtheilung der erwähnten Reaction beibringen zu können. Nachdem ihm der Tod die Möglichkeit dazu benommen, dürfte die vor einiger Zeit durch den Unterzeichneten erfolgte Veröffentlichung der erlangten Resultate wohl im Sinne des Verstorbenen gewesen sein.

Die Münchener Jahre mögen für Beyer wohl die glücklichsten seines Lebens gewesen sein. Freudig anerkannt und unterstützt in seinem Schaffen von dem Vorstande des Laboratoriums Professor von Baeyer, in lebhaftem wissenschaftlichem Verkehr mit den jüngeren Lehrkräften und der Münchener chemischen Gesellschaft, beliebt bei den Prakticanten des organischen Saales, denen bei allen Arbeitsschwierigkeiten zu helfen ihm ein Vergnügen war, schwand ihm die Zeit dieses Aufenthaltes nur zu rasch dahin. Besondere Verdienste erwarb er sich um die Pflege des geselligen Lebens unter den Chemikern. In ihm, einem Sohne des bergischen Landes, vereinigte sich die gediegene Tüchtigkeit der Bewohner jenes industriereichen Landstriche mit der fröhlichen Lebensauffassung des Rheinländers. Wenn Beyer Abends in der Runde erschien, konnte man sich alle-

mal auf eine witzige, geistvolle, durchaus nicht fachwissenschaftlich einseitige Unterhaltung gefasst machen, die auch die schwerer beweglichen Geister unwillkürlich mit sich fortriss. Aber andererseits wusste Beyer mit seiner Zeit wohl zu Rathe zu gehen; auf einen in fröhlicher Gesellschaft zugebrachten Abend folgten viele andere, wo er bis tief in die Nacht über seinen Büchern sass und wo seine Studierlampe den zu später Stunde heimwandelnden Freunden als ein stiller Vorwurf entgegenleuchtete. Bezüglich dieser Arbeit mag er sich mehr zugemuthet haben als seine Constitution ertragen konnte; der schwächliche Körper war dem lebhaften geistigen Temperament nicht gewachsen.

Im Herbst 1889 aus den Ferien nach München zurückgekehrt, traf ich meinen Freund nicht mehr an. Einem Anerbieten der Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brünning folgend war er als Chemiker in Höchst eingetreten. Ungern hatte er München verlassen; die Stadt, in welcher jeder Fremde sich nach kurzem Aufenthalt so wohl und behaglich fühlt, war auch ihm eine zweite Heimath geworden. Aber er war verständig genug einzusehen, dass, nachdem er sich einmal für die Praxis bestimmt hatte, ein baldiger Eintritt in dieselbe nothwendig sei, um sich mit den vom wissenschaftlichen Arbeiten doch wesentlich verschiedenen Methoden der Grosstechnik bekannt zu machen. Alles schien sich aufs Beste anzulassen; brieflich gab er mir mehrmals seine volle Zufriedenheit mit den veränderten Verhältnissen zu erkennen, freudig sprach er von den Erstlingserfolgen, die er auf dem neuen Terrain errungen. Auch seine Vorgesetzten sprachen sich in anerkennendster Weise über ihn aus und verhehlten nicht ihre Genugthuung, eine so tüchtige Kraft für die Farbwerke gewonnen zu haben. Aber nicht lange, kaum anderthalb Jahre, sollte Beyer sich der wohlverdienten Früchte seiner Thätigkeit erfreuen; Ende Januar vorigen Jahres erhielt ich die Nachricht, dass er heftig erkrankt und nur wenig Hoffnung auf Wiederherstellung sei; kaum 14 Tage später folgte die betrübende Kunde seines Todes. In seiner Heimathsstadt Solingen schloss sich am 14. Februar 1891 das Grab über einem Manne, dessen vortreffliche Gaben des Geistes und des Herzens ihm überall, wo er wirkte, Freunde erworben hatten, welche sein vorzeitiges Hinscheiden aufrichtig betrauern.

L. Claisen.

Verzeichniss der Publikationen C. Beyer's.

1. Ueber Phenyloxyacetimidoäther und -amidin. (Journ. für prakt. Chem. 28, 190).

2. Ueber ein Homologes des Chinolins. (Ibid. 31, 47.)

3. Ueber Metanitromandelsäure und einige Derivate der Mandelsäure. (Ibid. 31, 382.)

4. Ueber α-γ-Dimethylchinolin und die Synthese des Cincholepidins. (Ibid. 32, 125.)

5. Ueber die Einwirkung von Aceton auf Anilin. (Ibid. 32, 489.)

6. Bemerkungen zu der Erwiderung der Herren C. Engler und P. Riehm die Einwirkung von Aceton auf Anilin betreffend. (Ibid. 33, 97.)

7. Ueber α-γ-Dimethylchinolin und die Synthese des Cincholepidins und des γ-Phenylchinaldins. (Ibid. 33, 393.) (Auch Gegenstand seiner Inaugural-Dissertation, Rostock 1886.)

8. Ueber Chinolinderivate aus β-Diketonen. (Diese Berichte XX, 1767.)

9. Ueber die Einführung von Säureradikalen in Ketone (mit L. Claisen; diese Berichte XX, 2178.)

10. Ein Beitrag zur Kenntniss der gemischten Azoverbindungen (mit L. Claisen; diese Berichte XXI, 1697.)

11. Eine hinterlassene Arbeit »Ueber den Mechanismus der Hantzsch-schen Pyridinsynthesen«.

VICTOR VON RICHTER.

Nach langen schweren Leiden starb am 8. Oktober 1891 Victor von Richter, ausserordentlicher Professor und Director des Technologischen Instituts der Universität Breslau; ein Blutsturz hatte seinem Leben plötzlich ein Ende bereitet, einem Leben, das er voll und ganz seiner Wissenschaft, der Chemie, geweiht, deren Pflege er sich fast bis zu seinem letzten Athemzuge hingegeben hatte.

Victor von Richter wurde am 15. April 1841 zu Doblau in Kurland geboren, wo sein Vater die Stellung eines Predigers bekleidete; die Schule besuchte er in St. Petersburg, wohin der Vater an die Jesus-Gemeinde berufen war; nach der Absolvirung der St. Annenschule, einem klassischen Gymnasium, bezog er die Universität in Dorpat, woselbst er zuerst Physik studirte, dann aber sich ausschliesslich der Chemie widmete. Nach Beendigung seiner Studien wurde ihm von der Universität der gelehrte Grad eines Candidaten der physico-mathematischen Wissenschaften am 16. Januar 1863 zuerkannt auf Grund einer Arbeit: »Ueber die organischen Säuren mit drei Sauerstoffatomen«. Hierauf wurde v. Richter durch Dekret des Kaiserlichen Finanzministeriums am 25. Januar 1864 als Chemiker beim Laboratorium des St. Petersburger Technologischen Instituts angestellt, in welcher Stellung er, auf Grundlage des Rescripts desselben Ministeriums vom 1. September 1871, zum Vortrage der analytischen Chemie an genanntem Institute aufgefordert wurde. Seine Amtsthätigkeit am Technologischen Institute währte vom 25. Januar 1864 bis zu seiner am 6. Mai 1872 erfolgten Berufung zum Professor der allgemeinen und analytischen Chemie am höheren agronomischen Institute in Neu-Alexandria in Polen — einen Ruf als Professor nach Kasan hatte er ausgeschlagen —; in dieser Zeit erwarb sich v. Richter durch Prüfung und öffentliche Vertheidigung seiner wissenschaftlichen Arbeiten: »Ueber die Constitution der Derivate der Propionsäure« und »Ueber die Structur der Benzolderivate« in der Kaiserlichen St. Petersburger Universität von derselben am 1. April 1867 den

gelehrten Grad eines Magisters der Chemie und am 1. Mai 1872 den Grad eines Doctors der Chemie. Während seiner zweijährigen Berufsthätigkeit in Neu-Alexandria wurde v. Richter zweimal vom Ministerium der Volksaufklärung mit wissenschaftlichen Aufträgen betraut, im Jahre 1872 behufs Auswahl und Erwerbung von Lehrmitteln im Auslande zur Vervollständigung der wissenschaftlichen Kabinette und Sammlungen des Instituts und zur Besichtigung der ausländischen landwirthschaftlichen Stationen und Laboratorien und im Jahre 1873 zum Besuche der Weltausstellung in Wien; in diesem Jahre nahm er auch thätigen Antheil an den Arbeiten und Berathungen des vierten Congresses russischer Naturforscher, welche in Kasan versammelt waren. Am 1. Juni 1874 wurde ihm behufs Wiederherstellung seiner Gesundheit auf seine dringende Bitte, zum grossen Leidwesen der Schulobrigkeit, die Entlassung aus seinem Amte vom Ministerium der Volksaufklärung bewilligt. Die Anstalt sah ihn mit grossem Bedauern scheiden; sein gründliches Wissen und sein klarer und anregender Vortrag trug viel dazu bei, unter der studirenden Jugend einen regen Eifer und einen ausserordentlichen Fleiss für praktische Arbeiten im Laboratorium zu wecken. Sein damaliger Zustand machte einen Aufenthalt in einem milderen Klima nöthig, und so bereiste er Frankreich, Italien und die Türkei. — Erst in Bonn nahm er wieder einen festen Wohnsitz; dort liess er sich nieder und gab sich mit frischen Kräften, ohne eine Lehrthätigkeit anzunehmen, dem Studium der Chemie hin. Im Winter 1875 kam V. v. Richter nach Breslau, wo er sich am 17. December d. J. als Privatdocent an der Universität habilitirte, auf Grund einer öffentlichen Vorlesung »Ueber das periodische System der Elemente und das neuentdeckte Element Gallium«, nachdem ihm durch ministerielle Verfügung die Habilitationsleistungen, das vorgeschriebene Colloquium und die öffentliche Disputation erlassen waren. Zu jener Zeit war Loewig Director des chemischen Instituts und ordentlicher Professor der Chemie an der Universität. Dieser, hochbejahrt, hatte alle Freude und Lust, für sein Institut und für seine Vorlesungen zu wirken, verloren; hatte er sich doch nach hartem Kampfe, nach langem Sträuben entschliessen müssen, noch in seinen alten Tagen die modernen Theorien seinem Unterricht zu Grunde zu legen, nachdem er fast sechzig Jahre die alte dualistische Chemie gelehrt hatte. Er übergab an V. v. Richter nur die Vertretung für die organische Abtheilung des Laboratoriums und veranlasste ihn, Vorlesungen über technische Chemie zu halten. Diese untergeordnete Stellung hat er bis nach dem Tode von Loewig, bis Ende des Sommersemesters 1890, mit seltener Pflichttreue unter recht misslichen und schwierigen Verhältnissen wahrgenommen; im Mai 1879 wurde er zum ausserordentlichen Professor ernannt.

Für den Winter 1882 bis 1883 hatte er sich beurlauben lassen, um die Einrichtungen des chemischen Instituts der Akademie der Wissenschaften in München kennen zu lernen. Das rege geistige Leben auf dem Gebiete der Chemie, das dort, wie kaum noch an einem Orte, gehegt und gepflegt wurde, hatte v. Richter, der in Breslau nur wenig Anregung fand, mit neuer Lust und Freude zum Schaffen und Forschen erfüllt; voll Zuversicht und voll von Hoffnung, grosse Gedanken auszuführen, kehrte er zu uns zurück. Aber alle geistvollen Pläne sollten bitter vernichtet werden, schmerzliche Enttäuschungen standen ihm bevor! Ein Lungenleiden, dessen Keime bereits seit längerer Zeit in ihm wucherten, machte von Jahr zu Jahr merkliche Fortschritte. Die Aerzte riethen ihm an, sich zeitweise der Thätigkeit zu enthalten und seinen Aufenthalt in frischer, guter Luft zu nehmen, und so suchte er 1886 zum ersten Mal die Zufluchtsstätte so vieler Leidender, das wunderbar gelegene Görbersdorf in Schlesien auf, um Genesung und frische Kräfte zur Arbeit wiederzuerlangen. Jedes Semester musste er von nun an seine Vorlesungen unterbrechen und in den Bergen Erholung suchen; aber immer kam er freudigen Muthes, voll von Energie und Thatkraft zurück, um seine Pflichten aufzunehmen. Ein Lichtstrahl, der ihn alle Leiden, allen Schwermuth und Kummer vergessen machte, verklärte ihm das Ende seines Lebens: unter den Leidensgenossen in Görbersdorf fand er eine Frau, zu der er sich so hingezogen fühlte, dass er sie im Januar 1887 heirathete. Die kurze Frist, die ihm vergönnt war, an der Seite seiner Gemahlin, einer verwittweten Frau Vogel v. Falkenstein, geb. Glenk, zu verleben, erfüllte ihn mit der grössten Zufriedenheit mit seinem Schicksal. Er fühlte sich wahrhaft glücklich und beneidenswerth, trotzdem beiden von den Aerzten keine Hoffnung auf ein langes Leben gelassen war. Kurz, sehr kurz war die Zeit des Glückes! Abwechselnd waren beide schwer krank, sie musste fern von ihm in Görbersdorf leben; er weilte, oft bis auf den Tod erkrankt, allein in Breslau, um, kaum genesen, die Arbeiten im chemischen Institut aufzunehmen.

Noch eine Freude wurde dem schwergeprüften Manne zu Theil; der sehnlichste Wunsch, den er gehegt, ging in Erfüllung: nach dem Tode von Loewig, welcher im März 1890 eintrat, und nachdem Professor Friedlaender von der Direction des landwirthschaftlich-technologischen Zweig-Institutes entbunden war, wurde v. Richter am 16. Oktober 1890 mit der Direktion dieses beauftragt, nachdem es zu einem selbständigen Institut erhoben war; er wurde verpflichtet, in demselben regelmässige Vorlesungen über chemische Technologie der landwirthschaftlichen Gewerbe zu halten. Aber nur kurze Zeit war es ihm vergönnt, hier zu wirken, nur kurze Zeit durfte er in den freundlichen, hellen Räumen des landwirthschaftlichen Institutes

am Matthiasplatze sich den Arbeiten hingeben, von deren Resultaten er hoffte, dass sie für die Technik nutzbringend sein würden. Der Tod seiner Gattin, der sie im Juni 1891 von allen Leiden erlöste, vernichtete ihm alle Freude, die ihm seine neue Thätigkeit gebracht hatte. Mit bewunderungswürdiger Standhaftigkeit, mit staunenswerther Energie hielt sich der todeswunde Mann aufrecht. Mit dem Aufgebote aller Kräfte besorgte er die Fertigstellung des Druckes seiner letzten Ausgabe der Chemie der Kohlenstoffverbindungen und arbeitete auch noch kurze Zeit in seinem Institut. Als die Sommerferien herankamen, glaubte sich v. Richter noch stark genug, um grössere Reisen unternehmen zu können; der Optimismus, der den meisten Brustkranken in hohem Grade zu eigen ist, hatte besonders ihn nie an den Ernst seines Leidens glauben lassen. Stets, wenn er noch so krank darnieder gelegen hatte, unterschätzte er die Schwere seiner Krankheit, voll bitteren Spottes über die Aerzte, welche seit Jahren bereits das Eintreten des Todes erwarteten. So trat er in der Hoffnung, für sein schwergeprüftes Gemüth Ruhe zu finden und sich Erholung und Zerstreuung zu verschaffen, die Reise nach St. Petersburg an; der Besuch war seinem greisen Vater zugedacht, der als Bischof die höchste geistliche Würde bekleidete, die ein Protestant in Russland erreichen kann. — Alsdann führte ihn die Reise nach London, von wo er eine Einladung der »*British Association for the Advancement of Science*«, deren Mitglied er war, erhalten hatte; nach Deutschland zurückgekehrt, besuchte er daselbst noch einige grössere chemische Fabriken und traf gegen Ende September in Breslau ein.

Wohl mögen die Anstrengungen der Reise zu einem schnellen Ende beigetragen haben. Mühsam schleppte er sich noch wenige Tage umher; von Kummer gepeinigt, von Leiden gequält, sah er sein Ende vor sich. Der Tod ereilte ihn auf einem Besuche, den er einem Freunde abstatten wollte.

Durch sein Ableben hat die Wissenschaft einen grossen, tief beklagenswerten Verlust erlitten; neben seiner Wirksamkeit als Lehrer, während der er eine grosse Zahl Schüler heranbildete, hat v. Richter auf schriftstellerischem Gebiete eine umfangreiche Thätigkeit entwickelt. Seine Arbeiten sind fast alle in den Berichten der Deutschen chemischen Gesellschaft erschienen, zu deren ältesten Mitgliedern er gehörte. Nachdem 1866 ein Lehrbuch der chemischen Titriranalyse in russischer Sprache erschienen war, datiren seine ersten Mitteilungen in diesen Berichten aus dem Jahre 1869, und zwar sind es Correspondenzen in denen er über die in der chemischen Gesellschaft zu St. Petersburg gehaltenen Vorträge referirt; diese folgen bis 1872; 1871 und 1873 berichtet v. Richter über die dritte russische Naturforscher-Versammlung in Kiew und über die vierte in Kasan. Eigene wissenschaftliche

Arbeiten beginnt er 1869 zu veröffentlichen: Dieselben haben wesentlich beigetragen, die Theorie der Atomverkettung, wie sie von Kekulé für das Benzol aufgestellt wurde, zu befestigen. Es erschienen Methoden zur Bromirung organischer Substanzen, Untersuchungen über die Constitution der Benzolderivate, so des Dibrombenzols, der isomeren Bromnitrobenzole, der Brom- und Chlorbenzoësäure, Jodnitrobenzol, Jodbenzoësäure, und der Bromnitrotoluole. Im Verlaufe dieser Arbeiten widmete er ein besonderes Interesse der Einwirkung von Cyankalium auf halogensubstituirte Nitroverbindungen in der Benzolreihe, durch welches Verfahren eine neue Synthese für aromatische Säuren gegeben war. So stellte er schliesslich eine Reihe neuer Substitutionsproducte des Benzols dar, das 1.3-Dibrombenzol, das symmetrische Tribrombenzol 1, 3, 5. Tetrabrombenzol 1, 3, 5, 2 u. a. m. Diese Arbeiten entstammen den Labaratorien von St. Petersburg und Novo-Alexandria. Aus Breslau erschienen 1877 Untersuchungen über Ketonsäuren und später eine Reihe von Arbeiten, die er mit seinen Schülern veröffentlichte.

In München fertigte er eine Arbeit über eine Gruppe von Körpern, die er wegen ihrer Analogie mit dem Chinolin Cinnolinderivate benannte. Es folgen 1866 einige kleinere Arbeiten; die eine, ein neues Verfahren Paranitrobenzaldehyd darzustellen, die andere die Einwirkung von Chromylchlorid auf Nitrotoluol, betreffend. Als letztere grössere Arbeiten sind die 1888 erschienenen zu erwähnen: »Ueber eine neue chromogene Atomgruppirung«, über chromogene Carbine, und daran anschliessend über die Constitution der Rosanilinsalze. Aus ihnen ergab sich, dass in chromogenen Verbindungen, welche zu der Gruppe der Nitrofarbstoffe gehören, Nitroverbindungen, ohne eine spezifische geschlossene, chromophore Gruppe zu enthalten, durch Ersetzung von Carbinwasserstoff blau gefärbte Salze zu bilden vermögen.

Wenn sich V. v. Richter seinen wissenschaftlichen Ruf durch diese zahlreichen, gediegen Arbeiten wohl begründete, so werden diese doch noch weit übertroffen durch seine Lehrbücher, das eine, die anorganische Chemie, das andere die Chemie der Kohlenstoffverbindungen oder die organische Chemie behandelnd. Bücher, welche nicht nur die in Deutschland früher gebräuchlichen fast völlig verdrängt haben, sondern gegenwärtig auch im Auslande, namentlich in Russland, Italien und in Amerika dem chemischen Universitätsunterrichte zu Grunde gelegt werden. Die erste Auflage des anorganischen Theiles erschien im Januar 1875; es sei hervorgehoben, dass in dieser zum ersten Male versucht wird die Beziehungen zwischen Thatsache und Theorie klar zu legen, während in den bis dahin erschienenen Lehrbüchern eine strenge Sonderung von Thatsache und Theorie so vorgenommen wurde, dass die einzelnen chemischen Körper in einem

speziellen Theile rein descriptiv abgehandelt waren, während alle Verallgemeinerungen und Abstractionen in Einleitungen dargelegt wurden. Das in seiner Reichhaltigkeit überwältigende Material suchte v. Richter so zu gruppiren, dass er das auf der Atomgewichtsgrösse beruhende periodische System der Elemente, wie es von Mendelejeff und Lothar Meyer aufgestellt war, als Hülfsmittel benutzte, früher zusammenhanglose Thatsachen zusammen zu fassen. Die günstige Aufnahme, die eine volle Auflage in kurzer Zeit gefunden, machte Ende 1878 das Erscheinen einer zweiten nöthig, welcher ein krystallographischer Abschnitt eingefügt wurde. Wesentlich erweitert wurde die dritte Auflage von 1881 — in der, im Gegensatze zu den früheren, eine mehr deductive Darlegung der chemischen Grundlehren gegeben werden konnte — dadurch, dass die thermochemischen Erscheinungen Aufnahme fanden.

Die weiteren Auflagen von 1884, 1886 und 1889 haben die kolossale Entwicklung der Chemie voll und ganz berücksichtigt; die Aufgabe, die sich v. Richter stellte, es solle das Lehrbuch nicht speziellen technischen oder gewerblichen Interessen dienen, es solle sich nicht zu einem technischen Compendium oder chemischen Receptbuche gestalten, vielmehr die Chemie als Geisteswissenschaft vorführen, sie dem denkenden Verständniss erschliessen, darf als völlig gelöst betrachtet werden. Die russische Uebersetzung des Buches ist von ihm selbst besorgt worden; sie ist ebenfalls in sechs Auflagen in der Zeit von 1874—1887 erschienen. Die amerikanische Uebersetzung des Lehrbuches in drei Auflagen 1883, 1885, 1887 wurde von Professor Edgar F. Smith, an der Universität Philadelphia gefertigt; eine italienische Uebersetzung lieferte Professor A. Piccini in Rom in zwei Auflagen 1885 und 1889. Schliesslich sei noch die holländische Uebersetzung erwähnt, die 1877 durch T. Aronstein edirt wurde.

Das Lehrbuch der organischen Chemie, dessen erste Auflage im Jahr 1876 ebenfalls in Bonn im Verlage von Max Cohen & Sohn erschien, schliesst sich, was die ihm zu Grunde liegenden leitenden Gesichtspunkte anbetrifft, eng an diejenigen an, die ihm bei der Abfassung des Lehrbuchs der anorganischen Chemie maassgebend waren; ersteres Werk hat es gleichfalls zu der stattlichen Anzahl von sechs Auflagen gebracht, die 1875, 1878, 1881, 1884, 1888, 1891 ausgegeben wurden.

Unzweifelhaft überragt der Werth dieses Buches den seiner anorganischen Chemie um ein ganz Bedeutendes, nicht nur, was die Uebersicht anbetrifft, sondern auch in der Fülle des gebotenen Materials: die Chemie der Kohlenstoffverbindungen hat in den letzten Jahren einen so mächtigen Zuwachs erfahren, dass für den Einzelnen eine

Orientirung über die neu erschienenen Arbeiten, welche zerstreut in den verschiedensten Schriften veröffentlicht sind, eine schwer zu bewältigende Aufgabe bildet. Es ist das Bestreben des Verfassers gewesen, in jeder neuen Auflage eine gedrängte Uebersicht des Vorhandenen zu geben, wobei namentlich die allgemeinen Beziehungen und Gesetzmässigkeiten berücksichtigt wurden und fast alle theoretischen Verallgemeinerungen Ausführung fanden. Die erweiterte Aufgabe der organischen Chemie hat auch eine wesentliche Vergrösserung des Umfanges des Lehrbuches nöthig gemacht, so dass dasselbe stets den für ein ernsteres Studium durchaus nothwendigen tieferen wissenschaftlichen Einblick gestattet. Wenn den Bedürfnissen des Laboratoriums und des Studiums weitgehende Rechnung getragen worden ist, so ist das Buch auch dem technischen Chemiker von Nutzen geworden, dadurch, dass zahlreiche der wichtigsten Citate Aufnahme gefunden haben.

v. Richter hat dieses Buch selbst in die russische Sprache übersetzt und hat die russische Ausgabe zwei Auflagen 1874 und 1885 erlebt; eine amerikanische Uebersetzung v. Smith erschien im Jahre 1886 und eine italienische wurde 1883 von Professor Carnelutti in Mailand herausgegeben.

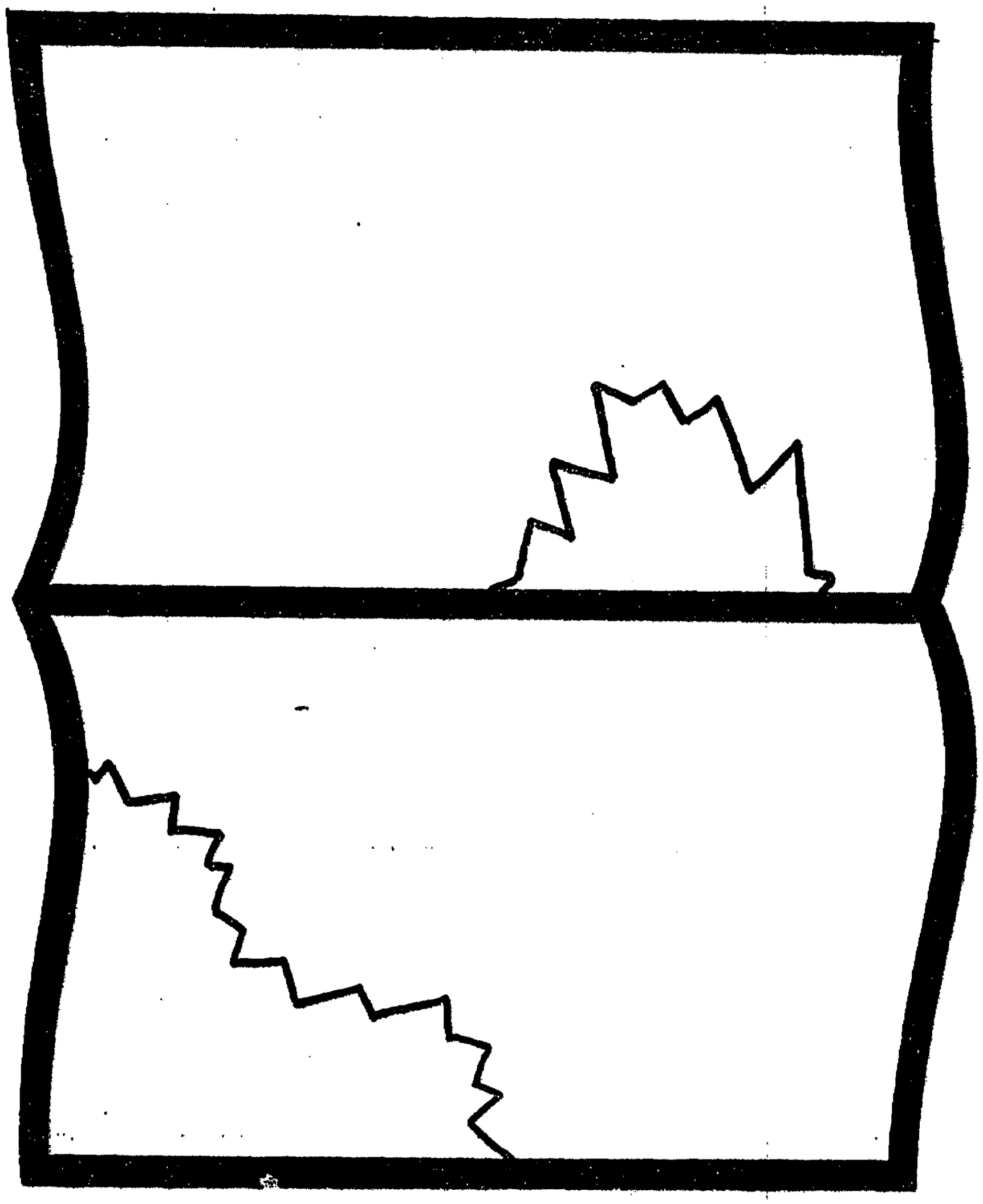
Noch sei hervorzuheben, dass v. Richter auch als Mitarbeiter an dem Handwörterbuch der Chemie von Ladenburg thätig war, für das er verschiedene Artikel geschrieben hat.

Es bedarf wohl keiner Erwähnung, welch' ein enormer Fleiss, welche warme Hingebung für die Sache zur Abfassung so trefflicher und umfangreicher Bücher erforderlich war; es vermag dieses jeder zu schätzen, der dieselben auch nur flüchtig kennen gelernt hat: die Verdienste, die sich v. Richter durch seine Lehrbücher errungen, werden seinen Namen würdig an die Seite der Männer stellen, welche durch ihre Forschungen der Chemie zu der Achtung gebietenden Stellung verholfen haben, welche sie heute unter den Wissenschaften einnimmt.

Wenn das Häuflein derjenigen klein ist, das tieftrauernd und schmerzbewegt an seinem Grabe steht, so ist die Schuld der Eigenartigkeit des Mannes zuzuschreiben, der im Kampfe mit den Widerwärtigkeiten des Lebens schwere, schmerzliche Prüfungen und bittere Erfahrungen erdulden musste. Wer das Glück gehabt hat, mit dem Verstorbenen in einen intimeren Verkehr treten zu dürfen, der wird erfahren haben, welch' seltener Reichthum an wahrer Empfindung, welch' warmes Herz hinter dieser oft so rauhen und bitteren Aussenseite sich offenbarte, ein Herz, empfänglich für alle Liebe und ebenso fähig Anderen Liebes und Freundliches zu erweisen.

Hohe Achtung und Anerkennung wird ihm sicherlich niemand versagen, der den Todten auch nur oberflächlich kannte, Stolz und Wehmuth aber wird die Brust desjenigen erfüllen, der den selbstlosen, hingebenden und so gemüthvollen Mann seinen Freund genannt hat.

G. Prausnitz.



XX.IV

Autorenregister.

a hinter den Seitenzahlen bedeutet Band I,
b » » » » » II,
c » » » » » III.

A.

B.

C.

F.

G.

H.

I.

J.

K.

L.

P.

S.

T.

W.

Y.

Z.

Sachregister.

a hinter den Seitenzahlen bedeutet Band I,
b » » » » » II,
c » » » » » III.

A.

C.

D.

E.

F.

G.

H.

I.

J.

K.

L.

M.

N.

O.

P.

Q.

R.

S.

T.

U.

W.

X.

Y.

Z.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin, Stallschreiberstr. 45-46.