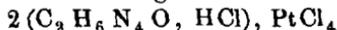


dendem Wasser krystallisirt dieses Salz in büschelförmig vereinigten Nadeln von der Zusammensetzung



Die angeführten Beobachtungen dürften hinreichen, den aus dem normalen Sulfoharnstoff durch Entschwefelung erhaltenen Körper mit dem aus dem Cyanamid durch Polymerisation entstandenen Dicyandiamid zu identificiren.

Nachdem ich gefunden hatte, dass sich der Monoäthylharnstoff auch bei Gegenwart von Ammoniak in Triäthylamin verwandelt, war nur geringe Aussicht vorhanden, dass der normale Schwefelharnstoff, wie ich früher gehofft hatte, bei der Entschwefelung im Beisein von Ammoniak in Guanidin übergehen werde. Ich habe den Versuch gleichwohl angestellt, indessen in der That nichts anderes als Dicyandiamid erhalten, welches durch eine Vergleichung der Eigenschaften und durch eine Schmelzpunktbestimmung identificirt wurde.

Schliesslich sei bemerkt, dass die Untersuchung der Producte, welche sich bei der Entschwefelung des normalen Sulfoharnstoffs in Gegenwart von substituirtten Ammoniaken bilden, noch nicht zu einem endgültigen Abschluss gekommen ist.

Bei Anstellung der im Vorstehenden beschriebenen Versuche bin ich von den HHr. R. Bensemann und Fr. Hobrecker mit ebenso grossem Eifer als Geschick unterstützt worden.

## Correspondenzen.

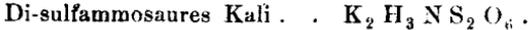
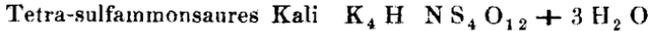
### 203. Die Chemie auf der 43. Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte in Innsbruck.

(Fortsetzung.)

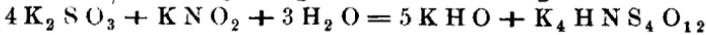
Die Berichterstattung über die Thätigkeit einer Wanderversammlung hat mancherlei Schwierigkeiten und bietet stets eine gewisse Gefahr. Wer auf derartigen Versammlungen etwas Neues vorbringt, hat gewöhnlich eine schriftliche Mittheilung bereits irgend einer Zeitschrift eingesandt, oder thut dies wenigstens so bald als möglich. Bis dann der Berichterstatter von seiner Wanderung heimgekehrt ist und seinen Bericht zum Druck gebracht hat, ist unvermeidlich schon Manches auf anderem Wege dem grösseren Publikum bekannt geworden.

In der zweiten Sectionssitzung, welche Dienstag den 21. Sept. unter dem Vorsitz von Hrn. Prof. Kekulé stattfand, brachte zunächst Hr. Prof. Claus ausnehmend interessante Mittheilungen über

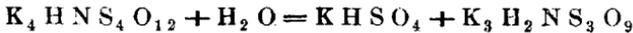
die sogenannten Schwefelstickstoffkörper über jene merkwürdigen Verbindungen, die Hr. Fremy vor langer Zeit dargestellt und als Corps sulfazotés beschrieben hatte und die auffallender Weise seitdem nicht wieder bearbeitet worden sind. Hr. Prof. Claus hat, zum Theil in Gemeinschaft mit Hrn. S. Koch, den Gegenstand wieder aufgenommen und bis jetzt wesentlich die Salze von drei Schwefelstickstoffsäuren näher untersucht:



Das erstere Salz wird im reinen Zustande nur erhalten, wenn ein bedeutender Ueberschuss einer Lösung von neutralem schwefligsaurem Kali mit einer Lösung von salpétrigsaurem Kali vermischt wird. Seine Entstehung erfolgt nach der Gleichung:



Es geht bei Einwirkung von Wasser in trisulfammonsäures Salz über:



aus welchem dann beim Kochen mit Wasser Disulfammonsäures Salz entsteht:



Gestützt auf die beobachteten Thatsachen und namentlich weil bei den erwähnten Umwandlungen die Gruppe  $S O_3 K$  durch  $H$  ersetzt wird, während sie mit dem Wasserrest ( $O H$ ) saures schwefelsaures Salz erzeugt, leitet Hr. Prof. Claus die sulfammonsäuren Salze von dem fünfwerthigen Stickstoff ab und drückt sie durch folgende Formeln aus:



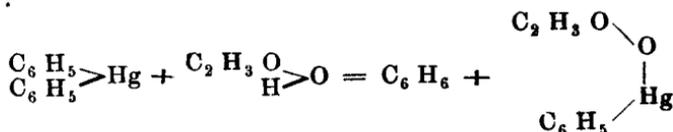
Ihr Berichterstatter hat zwar gegen diese Auffassung gewisse Bedenken, aber er hält es für ungeeignet, eine andere Interpretation hier beizufügen.

Hr. Prof. Claus erwähnt ausserdem noch einer anderen Gruppe von Schwefelstickstoffsäuren (Hrn. Fremy's Sulfazinsäure und Sulfazotinsäure?), deren Untersuchung noch nicht beendigt ist. Sie sind jedenfalls von den Sulfammonsäuren wesentlich verschieden, können successive aus einander dargestellt werden und scheinen als letztes Umwandlungsproduct die wahre Sulfaminsäure zu liefern.

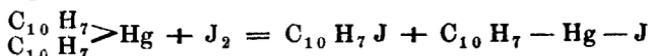
Eine Mittheilung von Hrn. Dr. Petersen über Anthracen und daraus erzeugte Farbstoffe enthält nichts von wissenschaftlichem Interesse.

Hr. Dr. Otto bespricht verschiedene Reaktionen der von ihm entdeckten organischen Quecksilberverbindungen. Durch anorganische

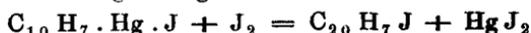
Säuren werden diese Verbindungen in anorganische Quecksilbersalze und die ursprünglichen Kohlenwasserstoffe zerlegt. Organische Säuren dagegen z. B. Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Myristinsäure u. s. w. bilden, unter Abscheidung von nur einem Molekül des betreffenden Kohlenwasserstoffs, Salze organischer Quecksilberradikale, z. B.:



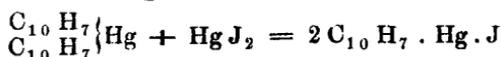
Die Haloide: Chlor, Brom und Jod wirken anfangs ähnlich wie diese organischen Säuren, z. B.:



bei weiterer Einwirkung des Haloids wird dann eine unorganische Quecksilberverbindung erzeugt:



Die zuerst gebildeten organischen Jodide oder Bromide können auch durch Einwirkung von Quecksilberjodid und resp. -bromid auf die Quecksilberverbindungen selbst erhalten werden; offenbar so:



Bei Anwendung von Quecksilbercyanid bilden sich entsprechende Cyanverbindungen. Schwefel erzeugt mit den Kohlenwasserstoffquecksilberderivaten Quecksilbersulfid und von den Kohlenwasserstoffen sich herleitende Sulfüre. Zink liefert Zinkamalgam neben zinkorganischen Verbindungen. — Auch die Quecksilberverbindungen der einatomigen Alkoholradikale, z. B. Methyl, zeigen im Allgemeinen dasselbe Verhalten.

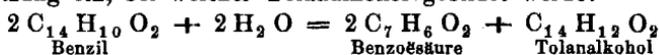
Den Schluss der Sitzung bildeten einige von Hrn. Prof. Böttger ausgeführte Versuche; „sie erfreuten sich“, wie das Tagblatt sagt, „des Beifalls der zahlreich versammelten Mitglieder.“ Das Wissenswertheste von diesen Versuchen ist Folgendes:

Wird zu Hrn. Graham's merkwürdigem Versuche ein langer Streifen von sehr dünnem Palladiumblech verwendet, so rollt sich derselbe fast momentan zusammen. Kehrt man den Strom um, so dreht er sich zunächst wieder auf und rollt sich bald nach der anderen Seite. — Wird mit sogenanntem Palladiumschwarz (auf galvanischem Wege) überzogenes Palladium mit Wasserstoff gesättigt, dann rasch abgetrocknet und mit Schiessbaumwolle umgeben, so erglüht nach wenig Augenblicken das Metall und bringt die Schiessbaumwolle zum Verpuffen. Ein derartiges mit Wasserstoff gesättigtes, durch Palladiumschwarz mattes Palladiumblech (nicht das blanke) entwickelt in Aether

reichlich Wasserstoff. Die Beobachtung, dass dieser Wasserstoff von dem Aether allmählig — durch Hydrogonisirung — aufgenommen werde, bedarf wohl weiterer Bestätigung, oder beruht vielleicht einfach auf Absorption. — Schliesslich wird das schon mehrfach producirte explosive Antimon nochmals vorgeführt und mephistophehische Dünste erfüllen den sich leerenden Raum.

Die dritte Sectionssitzung, Mittwoch den 22., war vom Wetter ausnehmend begünstigt; weit mehr als die vorige. Ein kalter Regen kam dem noch nicht erlahmten Wissensdrang zu Hülfe. Wohl hatten Manche verrätherische Pläne zu Excursionen in die reizende Umgebung geschmiedet; aber die Umgebung war heute nicht sichtbar; sie reizte Niemand; Alle waren froh das Nützliche mit dem Angenehmen verbinden und im trocknen Sitzungssaal einen Vormittag ausfüllen zu können. Die Sitzung bot übrigens des Interessanten so viel, dass sie Wetter und fehlgeschlagene Pläne vergessen liess.

Der Vorsitzende, Hr. Prof. Limpricht, theilt zunächst die Resultate einiger Versuche über Pyroschleimsäure mit, die in der Zwischenzeit in der Zeitschrift für Chemie (V., 599) veröffentlicht worden sind. Er sprach dann, unter Vorzeigung zahlreicher Präparate, von verschiedenen Körpern aus der Toluylengruppe, die in neuester Zeit theils von ihm selbst, theils von einzelnen seiner Schüler untersucht wurden. Er erwähnt, dass es zwei Modificationen des Toluylenalkohols gebe, von welchen die eine bei etwa 120° schmilzt und klinorhombisch krystallisirt, während die andere orthorhombische Tafeln mit Winkeln von 120° und 60° bildet und erst bei 132—133° schmilzt. Die erstere entsteht bei Zersetzung des essigsäuren Toluylenäthers mit Kali; die zweite bei Zersetzung des oxalsäuren Toluylenäthers mit Ammoniak. Aus Bittermandelöl werde mit Natriumamalgam die klinorhombische, mit Zink und Salzsäure die orthorhombische Modification erhalten. Eine Umwandlung der einen Modification in die andere sei bis jetzt nicht gelungen. — Das Benzoin schmelze nicht, wie überall angegeben, bei 120° sondern erst bei 136°. Die Umwandlung in Benzilsäure vermittelt weingeistigen Kalis sei mit grossen Schwierigkeiten verknüpft; man erhalte häufig andere Producte, deren Untersuchung indess noch nicht vollendet sei. — Das Benzil verwandle sich mit weingeistigem Kali durch Wasseraufnahme direkt in Benzilsäure; häufig, und wie es scheine besonders bei Anwendung von sehr concentrirter Kalilösung, trete indess eine andere Zersetzung ein, bei welcher Tolanalkohol gebildet werde:



Der Tolanalkohol bilde schöne bei etwa 200° schmelzende Krystalle; ob aber die Verbindung den Namen Tolanalkohol wirklich verdiene, müsse noch ermittelt werden.

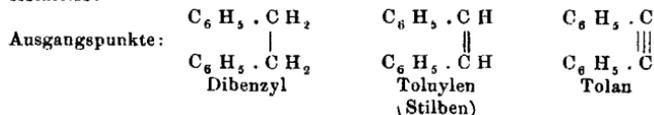
Die Angaben des Vortragenden über Benzilsäure sind zum grössten Theil durch No. 13 dieser Berichte bereits bekannt. Das über Oxytoliden Mitgetheilte ist inzwischen in der Zeitschrift für Chemie (V., 596) veröffentlicht worden; ebenso das über Thionessal, Tolallylsulfür, Lepiden und Oxylepiden bemerkte (ibid. 597.)

Die Strukturformeln, welche der Vortragende mittheilt, und namentlich die für die Benzilsäure vorgeschlagene Formel veranlassen eine Discussion, an der sich die HH. Kekulé, Gräbe, Lieben und Wislicenus beteiligten. Von den beiden Ersteren wird namentlich hervorgehoben, in allen Körpern der Benzoingruppe sei wohl eine eigenthümliche Bindung des Sauerstoffs anzuerkennen, so wie es die erste der zwei folgenden Formeln ausdrückt; der Benzilsäure selbst komme wohl die zweite Formel zu:

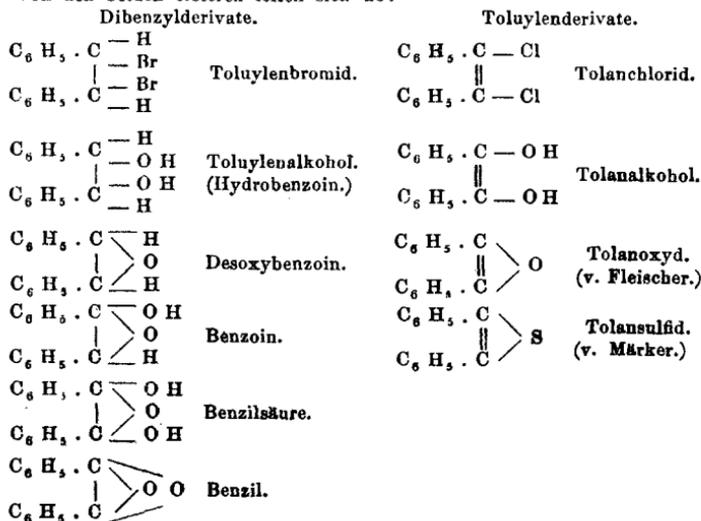


Die saure Natur der Benzilsäure könne bei dieser Auffassung nicht überraschen, denn der durch Metalle vertretene Wasserstoff sei, wenn auch nicht in derselben Weise, so doch ganz ähnlich gestellt, wie der vertretbare Wasserstoff der wahren Carbonsäuren\*).

\*) In dieser Auffassung hätte man, nach einem alten Notizblatte Ihres Berichterstatters:



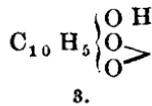
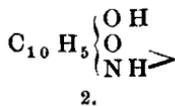
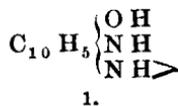
Von den beiden ersteren leiten sich ab:



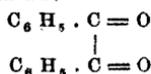
Die neuen Strukturformeln räumten jetzt wieder der unterhaltenden Chemie das Feld. Hr. Prof. Böttger zeigt, wie man mittelst Platinchlorid und Lavendelöl Porzellan oder Glas mit einer dünnen, spiegelnden Platinschicht überziehen kann, und wie sich durch Salzsäure und einen Zinkstab das Platin „blitzschnell“ wieder ablösen lässt. — Nachdem dann das bekannte Arzneiglas — bis zu  $\frac{3}{4}$  mit Wasserstoff gefüllt — seine Töne von sich gegeben, wurde eine neue chemische Harmonika producirt, die Ihrem Berichterstatter bislang unbekannt geblieben war, die aber mit Chemie ebensowenig zu thun hat, wie alle übrigen tönenden Röhren. In eine etwa  $1\frac{1}{2}$  Fuss lange, 2 Zoll weite Glasröhre wird ein Drahtnetz bis zu  $\frac{1}{3}$  eingeschoben. Erhitzt man das Drahtnetz zum Glühen, indem man die Röhre senkrecht, mit der  $\frac{1}{3}$ -Seite nach unten, über eine Gasflamme hält, so tönt die Röhre sobald man sie von der Flamme entfernt. Wird die Röhre umgekehrt mit der  $\frac{2}{3}$ -Seite über die Flamme geschoben, so findet das Tönen direkt statt; entfernt man sie von der Flamme und dreht sie um, so tritt wieder der frühere Ton auf. — Es wird weiter berichtet, der sogenannte Ozonäther sei nichts anderes als wasserstoffsperoxydhaltiger Aether. Man erhalte ihn leicht, indem man Bariumsuperoxydhydrat mit Aether übergiesse und langsam Salzsäure zufließen lasse. Das Präparat lasse sich beliebig lange aufbewahren und sei ein zweckmässiges Reagens, indem es die geringsten Mengen freier Chromsäure direkt durch die bekannte intensiv blaue Färbung der Aetherschicht anzeige. — Eine schwarze Pharaoschlange (mit ätherischer Lösung von Damarharz getränkt) bildet den Schluss; aber trotz des mephistophelischen Geruches theilte Hr. Prof. Hlasiwetz Hrn. Weselsky's Resultate „über einige Succinylderivate“ mit, die seitdem in No. 15 der „Berichte“ veröffentlicht worden sind.

Eine Mittheilung von Hrn. Dr. Gräbe betraf die Resultate einer in Gemeinschaft mit Hrn. Dr. Ludwig angestellten Untersuchung über Naphtalinderivate.

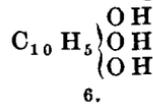
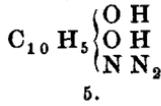
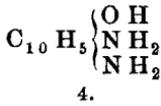
Dem Chinon analog sind folgende Körper:



Mit dem Toluylalkohol, einem aromatischen Glycol, könnte eine Substanz isomer sein, die die beiden OH an Einem C hätte; neben dem Desoxybenzoin, einem aromatischen Aethylenoxyd könnte ein entsprechender Aldehyd existiren; ebenso wäre eine mit Benzoin isomere Substanz denkbar, ein Acetonalkohol u. s. w. Hrn. Limpricht's Oxylepiden (von dem indess das betreffende Notizblatt noch nichts wusste), wäre vielleicht aufzufassen als:

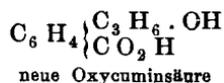
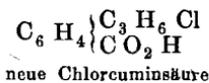
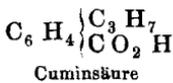


Diesen entsprechen die dem Hydrochinon analogen Verbindungen:



Bi-imidonaphtol (1) ist die von den HH. Martius und Griess aus Bi-amidonaphtol (4) durch Oxydation erhaltene Base; sie liefert bei Reduction wieder Bi-amidonaphtol. Durch weitere Oxydation entsteht aus Bi-imidonaphtol, wie schon die HH. Martius und Griess fanden, ein gefärbtes Produkt; es hat die Zusammensetzung 2 und steht demnach in der Mitte zwischen einem Chinon und einer Bi-imidoverbindung. Es liefert bei Reduktion die farblose Verbindung 5 (Amido-oxynaphtol oder Amido-dioxynaphtalin). Der zuletzt entstehende stickstofffreie Körper hat die Formel 3; er wird als Naphtalin-säure bezeichnet und liefert mit nascirenden Wasserstoff die Substanz 6 (Trioxynaphtalin), mit Zinkstaub dagegen Naphtalin.

Hr. Prof. Kekulé machte hierauf eine vorläufige Mittheilung über einige Versuche, die Hr. Dr. Czumpelik im Bonner Laboratorium angestellt hat. Die Theorie deutet in sehr naheliegender Weise die Existenz neuer Kategorien von Verbindungen aus der aromatischen Gruppe an. Es ist nämlich einleuchtend, dass dieselben Umwandlungen, die vom Toluol zum Benzylalkohol, zum Benzaldehyd und zur Benzoëssäure führen, auch gleichzeitig an den zwei Seitenketten des Xylols, Cymols und ähnlicher Kohlenwasserstoffe müssen hervorgebracht werden können; so zwar, dass die Umwandlung an beiden Ketten bisweilen dieselbe ist, bisweilen nicht. Von zahlreichen in dieser Richtung angestellten Versuchen haben bis jetzt nur diejenigen einigermaßen abgerundete Resultate gegeben, die Hr. Dr. Czumpelik mit Cuminsäure unternommen hat. Aus dem Chlorid der Cuminsäure entsteht bei geeigneter Behandlung mit Chlor oder Brom und nachheriger Zerlegung mit Wasser eine chlor- oder bromhaltige Cuminsäure, die das Haloid nicht im Benzolrest, sondern in der Propylgruppe enthält. Das Chlor oder Brom kann leicht gegen den Wasserrest ausgetauscht werden, und es entsteht so eine eigenthümliche Oxycuminsäure, die gleichzeitig ein aromatischer Alkohol und eine aromatische Säure ist, also eine Glycolsäure der aromatischen Reihe:



Hr. Prof. Ludwig theilt dann mit, dass es ihm in Gemeinschaft mit Hrn. Dr. Klein gelungen sei, das von Hrn. Lossen entdeckte Hydroxylamin synthetisch aus Stickoxydgas darzustellen. Man leitet zweckmässig das Stickoxyd durch eine Reihe von Cylindern, die mit granulirtem Zinn und verdünnter Salzsäure beschickt sind. Die re-

sultirende Flüssigkeit wird durch Schwefelwasserstoff vom Zinn befreit und eingedampft. Die Salzmasse besteht zur Hälfte aus salzsaurem Hydroxylamin, welches durch absoluten Alkohol ausgezogen werden kann.

Den Schluss der Sitzung bildet ein Vortrag von Hrn. Prof. Lieben. Die früher besprochene Jodoformreaktion gab Veranlassung, die immer noch offene Frage wieder aufzugreifen, ob bei Genuss spirituöser Getränke der Alkohol in den Harn übergehe oder nicht. Es fand sich zunächst, dass sowohl Menschen- als Thierharn stets eine flüchtige Substanz enthält, welche die Jodoformreaktion hervorbringt. Durch sorgfältige, aber auch mühevollte Versuche gelang es indessen doch aus Harn, der nach dem Genuss geistiger Getränke aufgesammelt war, den Alkohol rein abzuscheiden, so dass er an seinen chemischen und physikalischen Eigenschaften mit voller Sicherheit erkannt werden konnte. Selbst nach dem Genuss von nur  $\frac{1}{4}$  Liter Wein konnte der Alkohol mit Sicherheit nachgewiesen werden, aber die in den Harn übergehende Alkoholmenge ist stets eine unverhältnissmässig kleine.

(Schluss folgt.)

#### 204. Ch. Friedel, aus Paris am 6. November 1869.

In den Sitzungen der Academie der Wissenschaften vom 16. August, vom 6., 12. und 13. September hat Hr. Lecoq de Boisbaudran eine Theorie über die Bildung von Licht-Spectren entwickelt, welche die Chemie zu nah angeht, um nicht wenigstens eine theilweise Erwähnung zu verdienen. Nach der Ansicht des Verfassers sind alle hellen Linien und Streifen der Spectren durch die Molekularbewegung bedingt. Er vergleicht das Molekul mit einem sich im Raum bewegendem Planeten und bezieht die Linien nebst ihren verschiedenen Erscheinungsformen auf die verschiedenen Bewegungen, die man bei der planetarischen Bewegung unterscheiden kann. Die allereinfachste von diesen Bewegungen ist die Drehung des Molekuls um sich selbst. Wenn man diese als von einem Drehungsellipsoïd ausgeführt annimmt, das sich um seine Axe dreht, so kann diese Bewegung keine vibrirende Wirkung auf den umgebenden Aether ausüben. Wenn dagegen das Molekul Unebenheiten (Rauhigkeiten) darbietet, so wird es jedes Mal, wenn eine von diesen Unebenheiten vor einer Meridianebene, die man als fest annimmt, vorbeigeht, eine Welle hervorrufen. Je nachdem nun die Zeit zwischen dem Vorbeigang einer solchen Unebenheit und der darauf folgenden zweiten gröfser oder weniger grofs gewesen ist, wird dadurch die Wellenlänge des ausge-