

Auffallend bleibt es, dass bei den bestimmten Molybdän- und Wolframchloriden und -acichloriden allemal im Dampfmoecül ein Atom Metall gefunden wurde und ist diese Thatsache unvereinbarlich mit den bis jetzt für diese Verbindungen aufgestellten Formeln, so lässt sich z. B. die von Hrn. Blomstrand angenommene Formel  $\text{MoCl}_3 + 2\text{MoO}_3$  ( $\text{Mo} = 48$ ) nicht mit  $\frac{2}{3}$  multipliciren, was nöthig wäre, um zur gefundenen Molybdänmenge = 96 zu kommen. Ich werde später in diesen Verbindungen das Verhältniss des Chlors zum Metall genau zu ermitteln suchen. Aus denjenigen Verbindungen aber, aus welchen sich schon jetzt mit Sicherheit ein Schluss ziehen lässt, nämlich den Quecksilber- und besonders den Zinnverbindungen, geht mit Nothwendigkeit hervor, dass die verschiedene Werthigkeit dieser Elemente nicht durch die Theorie der partiellen Bindung gleichartiger Atome erklärt werden kann, sondern dass nur noch die Wahl bleibt zwischen der Theorie der wechselnden Valenz und der Theorie der ungesättigten Verwandtschaften, welche Wahl deshalb nicht schwer zu Gunsten der letzten Ansicht fällt, weil wir schon mehrere Analoge in CO, NO, Cd, Hg besitzen.

Dass die gefundene Constitution nur den Gasmolecülen zukömmt, ist selbstredend, da sie ja auch nur für solche gesucht wurde und dass die Molecüle in fester und flüssiger Form dennoch grösser sind, als die Gasmolecüle, ist um so mehr wahrscheinlich, als nur dann bei den zweiwerthigen Metallen die Existenz der Doppelsalze der Theorie nach möglich wird.

Bonn, Juni 1870.

### 189. H. Limpricht: Ueber Abkömmlinge der Muconsäure.

(Eingegangen am 4. Juli.)

In dem 11. Hefte dieser Berichte findet sich auf S. 619 eine kurze Mittheilung über die Adipinäpfelsäure und Adipinweinsäure, welche die HH. Gal und J. Gay-Lussac aus der Mono- und Bibromadipinsäure dargestellt haben. L. Marquardt beschäftigt sich im hiesigen Laboratorium schon seit einiger Zeit mit ganz ähnlichen Untersuchungen, und obgleich dieselben noch nicht abgeschlossen sind, halte ich die Veröffentlichung einiger Resultate doch jetzt für geboten.

Es wurden aus der Muconsäure,  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4$ , deren Umwandlung in Adipinsäure durch Behandlung der wässrigen Lösung mit Natriumamalgam Marquardt schon früher\*) bewerkstelligt hatte, verschiedene Bromverbindungen dargestellt, und in ihnen durch Behandlung mit feuchtem Silberoxyd oder Barytwasser das Brom durch HO er-

\*) Diese Berichte 1869, S. 385.

setzt. Die Bromverbindungen, welche in zur Analyse geeigneter Form erhalten wurden, waren:

Brommuconsäure,  $C_6H_7BrO_4$ ,  $H_2O$ , bei  $183^\circ$  schmelzende, glänzende Nadeln.

Tribromadipinsäure,  $C_6H_7Br_3O_4$ , bei  $177^\circ - 180^\circ$  schmelzende Nadeln.

Tetrabromadipinsäure,  $C_6H_6Br_4O_4$ , bei  $210^\circ$  (unter Zersetzung) schmelzende Krystalle.

Die bromfreien Säuren sind alle leicht löslich und schwierig zur Krystallisation zu bringen; zur Analyse wurden deshalb ihre Bariumsalze genommen.

Oxyumuconsäure,  $C_6H_8O_5$ . In Alkohol und Wasser leicht lösliche, zähflüssige Masse. Das aus der wässrigen Lösung mit Weingeist gefällte Bariumsalz ist  $C_6H_6BaO_5, 2H_2O$  zusammengesetzt.

Adipinweinsäure,  $C_6H_{10}O_6$ . Das Bariumsalz besass die Zusammensetzung  $C_6H_8BaO_6, 4H_2O$ , wenn es aus wässriger Lösung mit Weingeist gefällt wurde, und verlor beim Trocknen über Schwefelsäure  $2H_2O$ .

Trioxyadipinsäure,  $C_6H_{10}O_7$ . Die freie Säure zeigt nach langem Stehen einzelne krystallinische Ausscheidungen. Das mit Weingeist gefällte Bariumsalz ist  $2(C_6H_8BaO_7), H_2O$  zusammengesetzt.

Ein Blick auf die folgende Zusammenstellung

$C_6H_8O_4$	$C_6H_{10}O_4$	$C_6H_{10}O_5$
Muconsäure.	Adipinsäure.	Adipinäpfelsäure.
$C_6H_{10}O_6$	$C_6H_{10}O_7$	$C_6H_{10}O_8$
Adipinweinsäure.	Trioxyadipinsäure.	Schleimsäure.

zeigt, dass von der Muconsäure oder Adipinsäure mit 4O ausgehend, die Säuren bis zu der mit 7O dargestellt sind. Die Schleimsäure konnte nach derselben Methode aus der Tetrabromadipinsäure bis jetzt nicht gewonnen werden, vielleicht weil der Versuch in zu kleinem Maasstabe angestellt werden musste. Auch bei den anderen Versuchen zeigte sich derselbe Uebelstand und liess bald erkennen, dass die Wahl der Muconsäure als Ausgangsmaterial eine nicht sehr glückliche gewesen war, weil die Beschaffung grösserer Mengen derselben sehr zeitraubend und kostspielig ist.

Um die erzielten Resultate zu bestätigen, resp. zu berichtigen und zu vervollständigen, ist jetzt eine neue Versuchsreihe von der Adipinsäure ausgehend, unternommen, und ausserdem eine damit parallel laufende in der Brenzweinsäurereihe.

Ich halte es für überflüssig, hier auf die ziemlich nahe liegenden theoretischen Ansichten, welche bei diesen Arbeiten als Führer dienen, näher einzugehen; diese Notiz bezweckt nur, andere Chemiker damit bekannt zu machen, dass mit den genannten Verbindungen im

hiesigen Laboratorium schon längere Zeit gearbeitet ist und noch gearbeitet werden wird.

Greifswald, den 4. Juli.

### 190. V. Wartha. Vorläufige Mittheilung.

(Eingegangen am 29. Juni.)

Mit Untersuchungen über die Vorgänge bei der Türkischrothfärberei beschäftigt, konnte ich bis jetzt Folgendes constatiren:

Das eigenthümliche Feuer, welches die Türkischroth gefärbten Krapp-Artikel auszeichnet, rührt von einer eigenthümlichen Fettsäure-Alizarinverbindung her, welche der Faser nicht stark anhaftet und derselben mit Ligroin und Aether entzogen werden kann. Verdunstet man diese Lösung, so erhält man ein prächtig feurig scharlachrothes Fett, das nur mit starker Kalilauge behandelt oder mit Kali geschmolzen zersetzt wird, und alsdann die charakteristische Alizarinreaction zeigt. Der extrahirte Stoff hat alles Feuer verloren, der Ton zieht mehr ins Kirschrothe und ähnelt ganz den bloß mit Zinnbeizen erzeugten Krappfarben. Mit dem Studium dieser Verbindung bin ich beschäftigt und behalte mir weitere Mittheilungen darüber vor.

Zu meiner letzthin angegebenen\*) Methode der Darstellung von Pflanzenalizarin kann ich noch hinzufügen, dass die vorher mit Ligroin behandelten Stoffe mit Alkohol-Salzsäure ausgezogen und das Pflanzenalizarin aus dieser Lösung schon durch blosses Verdünnen mit viel Wasser in Form orangegelber Flocken und fast chemisch rein gefällt werden können; dadurch wird das Verfahren noch viel einfacher. Ebenso kann ich mittheilen, dass nach sorgfältiger Vergleichung das Pflanzenalizarin schon zwischen 130—140°, das synthetische aber erst zwischen 280—300° vollständig sublimirt.

Ofen, den 25. Juni 1870.

Technisches Laboratorium.

### 191. M. Ballo: Ueber die Darstellung des Naphtylamins.

(Eingegangen am 29. Juni.)

Die vorzüglichsten bis jetzt zu diesem Zwecke empfohlenen Methoden sind mehr oder weniger mit Umständen verbunden, welche sie zur Anwendung im Grossen nichts weniger als sehr geeignet machen. So überraschend sich auch unter diesen Methoden beispielsweise jene von Roussin\*\*) auf dem Papiere ausnimmt, praktisch ausgeführt bietet sie das Naphtylamin in der unangenehmen Form eines Zinndoppelsalzes, aus welchem das Zinn zunächst mit Schwefelwasserstoff oder Schwefelnatrium, dann die Base selbst mit Ammoniak ausgefällt werden muss.

\*) Diese Ber. 1870. p. 545.

\*\*) Wagner's Jahresberichte für 1861. S. 545.