

No. 3451. Th. Reissig, Manchester: „Farbstoff“. — Datirt vom 29. November 1869.

Diese Erfindung besteht in der Darstellung einer neuen Amidverbindung aus Carbonsäure, die auf das Zeug gebracht, und auf passende Weise oxydirt, verschiedene Schattirungen von Braun oder Schwarz liefert. Der Patentinhaber bereitet zuerst Binitrophenol und führt dieses durch nascirenden Wasserstoff in die neue Amidverbindung über.

No. 3675. A. C. Girard und G. E. C. de Laire, Paris: „Farbstoffe“. — Datirt vom 18. December 1869.

Dies Patent bezieht sich erstens auf die Darstellung neuer farbloser Substanzen, die erhalten werden durch Einführung von aromatischen Alkoholradicalen, wie Benzyl, Tolyll etc. in secundäre Monamine, wie Methylanilin, Methyltoluidin, Diphenylamin, Ditoluyllamin oder deren Homologe.

Der zweite Theil dieser Erfindung hat zum Zweck die Ueberführung dieser farblosen Körper in Farbstoffe mit Hülfe von Oxydationsmitteln.

230. O. Meister: Auszug aus dem Protocoll der Chemischen Gesellschaft in Zürich*).

(Eingegangen am 20. August.)

Sitzung vom 4. Juli.

Hr. Prof. Merz hielt einen Vortrag über Darstellung der Naphtoesäure im Grossen; eine ausführliche Abhandlung darüber ist der Redaction Ihrer Gesellschaft bereits zugeschiedt worden.

Sodann machte Hr. Prof. Bolley Mittheilung von zwei ihm kürzlich bekannt gewordenen groben Verfälschungen: a) Ein in England fabricirtes Baumwolltuch, dessen Verkaufspreis kaum den des dazu verwendeten Garns erreicht, enthält Kettfäden, die so stark geschlichtet sind, dass das Gewicht der Schlichte etwa 25% vom Gewichte des Tuches beträgt. Die hauptsächlich aus Stärkemehlekleister bestehende Schlichte enthält aber eine thonige Substanz, die beim Einäschern des Tuches im Gewicht von ungefähr 5% zurückbleibt. Die Einschlagfäden sind frei von diesen Beimengungen. b) Eine in eine schweizerische Appreturanstalt gelieferte Stärke-

*) Die bisher in Zürich bestehende „Chemische Harmonika“ hat sich Anfangs des Sommers aufgelöst. An ihre Stelle ist eine „Chemische Gesellschaft“ getreten; der Präsident derselben, Hr. Prof. Wislicenus, kündigt an, dass die Gesellschaft regelmässig durch ihren Schriftführer das officielle Protocoll ihrer Sitzungen, soweit dasselbe neue wissenschaftliche Mittheilungen enthält, zur Veröffentlichung in den „Berichten“ einsenden werde.

mehlsorte enthält nach der im chemisch-technischen Laboratorium des Polytechnicums vorgenommenen Untersuchung 16,9% Gyps.

2) Derselbe giebt vorläufigen Bericht von einer neu aufgefundenen Methode der Nitrirung gewisser aromatischer Substanzen in weingeistiger Lösung, welches Verfahren, wenn auch nur auf eine beschränkte Zahl von Körpern anwendbar, zu Producten führt, die sich viel leichter und schneller reinigen lassen, als die der gebräuchlichen Methoden, und zugleich in reichlicherer Menge erhalten werden.

Unter denselben sind einige Nitroproducte des Phenols und ein Nitroanthracen, welche besondere Aufmerksamkeit zu verdienen scheinen, und über welche, sowie über einzelne Derivate derselben in der nächsten Versammlung ausführlicher berichtet werden soll.

Sitzung vom 1. August.

1) Hr. Prof. Wislicenus gab neue, hier nur in ihren Hauptzügen referirbare Mittheilungen über die aus der β Jodpropionsäure entstehende Oxypropionsäure. Um seine früher (Zeitschr. f. Chem. 1868, S. 683) ausgesprochene Meinung, die Beilstein'sche Hydracrylsäure $C_{12}H_{22}O_{11}$ existire überhaupt nicht, völlig sicherzustellen, unterwarf der Vorsitzende die genau nach Beilstein's Vorschrift wiederholt dargestellte Hydracrylsäure, welche mit grösster Vorsicht in ihr neutrales Natriumsalz übergeführt wurde, einer eingehenden Untersuchung. Neben dem Hauptproducte, dem aus heissem absoluten Alkohol leicht krystallinisch gewinnbaren früher beschriebenen Natriumsalze $C_3H_5NaO_3$, resultirt ein geringer, in starkem Weingeist sehr schwer löslicher Rückstand, dessen Natriumgehalt zu etwa 23% gefunden wurde ($C_{12}H_{19}Na_3O_{11}$ würde 17,29% verlangen). Derselbe besteht aus den Natriumsalzen dreier Säuren, welche zum Theil sehr schwierig von einander trennbar sind.

Das Natriumsalz der einen ist selbst in verdünntem Alkohol vollständig unlöslich, sehr zerfliesslich und giebt mit den Lösungen der Salze von Ca, Ba, Zn, Fe, Cu, Pb, Ag etc. amorphe, absolut unlösliche Niederschläge. Das Kupfer-, Silber-, Blei- und Bariumsalz führten übereinstimmend zu der Formel $C_6H_8M_2O_5$. Die Säure ist zweibasisch und der Adipinäpfelsäure isomer, wahrscheinlich eine Paradipimalsäure.

Die Natriumsalze der beiden andern Säuren sind in verdünntem Alkohol leicht, in absolutem Alkohol sehr schwer, aber doch in verschiedenem Grade löslich. Das eine von Alkohol noch am leichtesten aufgenommene ist Natriumacrylat, und zwar, wie das Blei- und das Silbersalz auswies, das Salz der gewöhnlichen Acrylsäure; — das andere hat die Formel $C_6H_8Na_2O_5$, ist also mit der oben vorläufig als Paradipimalsäure bezeichneten Säure isomer, indessen luftbeständiger und giebt mit Barium- und Calciumsalzen keine Fällung,

wohl aber mit Bleisalzen — indessen wird der Niederschlag durch einen Ueberschuss des Fällungsmittels wieder gelöst. Indem der Vortragende für die β Oxypropionsäure den Namen Hydracrylsäure beibehält, da sie es ist, die für sich oder als Bleisalz bei der trockenen Destillation Acrylsäure liefert, und weil sie mit der Aethylenmilchsäure nicht in allen Punkten übereinstimmt, bezeichnet er die des letzterwähnten Natriumsalzes als Dihydracrylsäure. Mit Jodwasserstoff von 1,6 spec. Gewicht auf 120° erhitzt, wird sie ebenso wie die Hydracrylsäure und Acrylsäure in β Jodpropionsäure zurückverwandelt. Auch die aus Acrolein dargestellte Acrylsäure lässt sich so leicht in β Jodpropionsäure überführen, die Paradipimalsäure dagegen nicht. Letztere sollte sich, wenn die vom Vortragenden gemachte Voraussetzung richtig ist, durch Erhitzen mit rauchender Jodwasserstofflösung in Adipinsäure überführen lassen; Hr. Wislicenus ist mit diesen Versuchen beschäftigt.

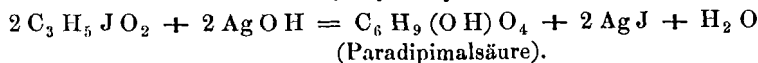
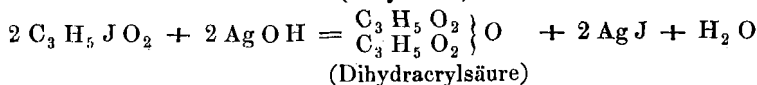
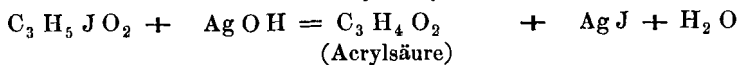
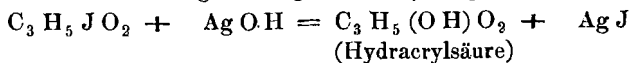
Die Angaben von Socoloff über das Calciumsalz der als Hauptproduct auftretenden Hydracrylsäure $C_3H_6O_3$ fand der Vortragende bestätigt, kann sich aber immer weniger der Ansicht von Socoloff, es liege in ihr der Aldehyd der Glycerinsäure vor, anschliessen. Das eine von Socoloff angeführte Argument für diese Interpretation, die Bildung eines Niederschlages beim Vermischen des Kalksalzes mit saurem Calciumsulfit, beruht auf einem vollständigen Irrthum. Der Niederschlag entsteht zwar, ist aber nichts anderes als das fast unlösliche Calciumsulfit; auch Calciumacetat giebt ihn mit saurem Calciumsulfit neben freier Essigsäure.

Seine früher den Beobachtungen von Wichelhaus und von Richter beistimmende Angabe über die sehr geringe Krystallisations-tendenz des Zinksalzes corrigirt der Vortragende jetzt durch den Nachweis, dass dieselbe ebenso wie bei dem Calciumsalz im Gegentheil ausserordentlich gross ist. Die Ursache des bisherigen Uebersehens dieses Verhaltens ist einfach die, dass die Lösungen stets bis zum Syrup, d. h. bis zum fast völligen Mangel an Krystallwasser verdampft wurden. Es wurden vom Vortragenden in der That prachtvolle Krystallisationen des ausserordentlich löslichen Salzes $(C_3H_5O_3)_2Zn + 4H_2O$ vorgelegt. Das Salz schmilzt schon unter 60° im Krystallwasser und krystallisirt nicht mehr, sobald ein wesentlicher Theil desselben ausgetrieben wird, wohl aber sehr leicht, wenn man denselben wieder zusetzt; ebenso verhält sich das Calciumsalz.

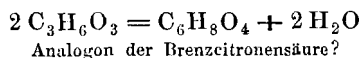
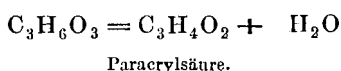
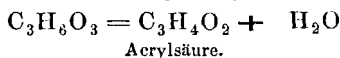
Auch über das früher schon mitgetheilte Verhalten des Natriumsalzes der Hydracrylsäure bei höherer Temperatur (Corresp. vom 1. März a. c. S. 243) machte der Vortragende weitere Mittheilungen. Das durch Erhitzen desselben entstehende rohe Paracrylat muss ein Gemisch von drei Salzen sein, denn nach dem Behandeln mit Wasser lässt sich das unter starker Erwärmung entstehende Product zerlegen

in gewöhnliches Acrylat, das Natriumsalz der Dihydracrylsäure und das der vorläufig als Paradipimalsäure bezeichneten Säure. Das über die studirten Vorgänge gewonnene Resultat lässt sich also durch folgende Gleichungen ausdrücken:

Bei Einwirkung von Ag O H auf β Jodpropionsäure hat man

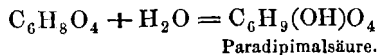
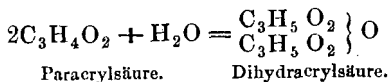


Beim Erhitzen von
Natriumhydracrylat



Bei Einwirkung von Wasser
auf das Product

keine Aenderung



Seine theoretischen Ansichten über diesen Gegenstand wird der Vortragende später darlegen, sobald seine Arbeiten über die drei Modificationen der Milchsäure, welche er jetzt annehmen muss, sichereres Material ergeben.

2) Hr. Prof. Bolley gab einige weitere Resultate aus seiner angefangenen Untersuchung über Nitrirung aromatischer Körper in weingeistiger Lösung.

Nach mehrstündigem Erhitzen von 1 Mol. Phenol mit 2—3 Mol. Salpetersäure am Rückflusskühler scheidet sich beim Eingiessen in Wasser ein braunrothes Oel aus, das nach einigem Stehen gelbe Krystalle absetzt, die, vom Oel befreit und durch Krystallisation aus Wasser gereinigt, sich nach Analyse und Eigenschaften als Dinitrophenol erwiesen; Schmelzpunkt 105° (Laurent 104°). — Das Oel scheint, der Analyse zufolge, ein Gemenge von Mono- und Dinitrophenolen zu sein.

Erhitzt man in Weingeist gelöstes Anthracen mit Salpetersäure (gleiche Molecüle), so färbt sich die Flüssigkeit roth und nach längerem Erhitzen scheidet sich allmählig ein rother krystallinischer Körper aus (80 pCt. des angewandten Anthracens), der schwer löslich in heissem, unlöslich in kaltem Alkohol und Benzol ist. Zwischen zwei

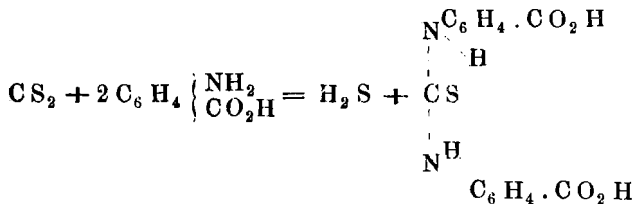
Uhrgläsern erhitzt, sublimirt er in rothen Nadeln, die dem sublimirten Alizarin täuschend ähnlich sehen; aus heisser alkoholischer Lösung schießt er in sternförmig gruppirten Nadeln an. Die auf beiderlei Art dargestellten Krystalle stimmen genau zu der Formel des Mononitroanthracens $C_{14}H_9(NO_2)$. Es ist diese Thatsache um so interessanter, als bei directer Einwirkung von Salpetersäure auf Anthracen nicht die reinen Nitroproducte entstehen (Ann. d. Chem. S. 264).

Aus diesem Nitroproduct wird voraussichtlich durch Reduction ein dem Anilin entsprechendes Amidoderivat des Anthracens zu erhalten sein. Mit Zink und Kalilauge längere Zeit erhitzt, färbt sich die Flüssigkeit anfangs dunkelroth, später gelb, und es lässt sich durch Ausziehen mit heissem Weingeist und Füllen mit Wasser und Salzsäure ein Körper erhalten, der unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Benzol ist und durch Sublimation farblose Blättchen liefert.

Neben dem erwähnten Mononitroanthracen entsteht gleichzeitig, namentlich bei Anwendung eines Ueberschusses von Salpetersäure, ein in heissem Alkohol und Benzol ziemlich leicht löslicher Körper, der in farblosen Blättchen sublimirt und dessen Stickstoffgehalt genau zu der Formel eines Dinitroanthracens stimmt.

Diese Untersuchung, von Hrn. Prof. Bolley in Gemeinschaft mit seinem Assistenten, Hrn. Dr. Tuchschnid, begonnen, ist in beklagenswerther Weise durch den plötzlichen Tod des hochverdienten Chemikers unterbrochen worden; Hr. Dr. Tuchschnid theilt mir mit, dass er gesonnen ist, die Arbeit fortzusetzen und sich weitere Versuche darüber vorbehält.

3) Die HH. V. Merz und W. Weith haben in Verlauf ihrer Versuche über saure Schwefelharnstoffe Schwefelkohlenstoff und Amidobenzoensäure in weingeistiger Lösung auf einander wirken lassen. Die Reaction erfolgt glatt und analog wie zwischen Schwefelkohlenstoff und Anilin, liefert also neben Schwefelwasserstoff Dicarboxylsulfcarbanilid, das in feinen weissen Nadeln anschießt:



Dieser Körper ist in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln, wie Weingeist, Aether, Benzol fast unlöslich, dagegen leicht löslich in Alkalien und Alkalicarbonaten. Wird er mit Wasser und Bariumcarbonat erhitzt, so entsteht ein Bariumsalz, welches aus der stark

concentrirten Lösung in körnigen Massen anschießt und scharf getrocknet der Formel $C_{15}H_{10}BaN_2SO_4$ entspricht.

Der saure Harnstoff schmilzt erst über 300^0 und zwar unter lebhafter Schwefelwasserstoffentwicklung. Sein Schwefel ist überhaupt nur locker gebunden und wird ihm von verschiedenen Oxyden schon bei gewöhnlicher Temperatur entzogen.

Nekrolog.

Alexander Pompejus Bolley.

Am 3. August um 11 Uhr Vormittags ist Dr. Alexander Pompejus Bolley, Professor der technischen Chemie am schweizerischen Polytechnicum, mitten in seiner Laufbahn, mitten in seinem thätigsten Wirken, im besten Mannesalter, im vollen Genuss seiner so vielseitigen und ausgezeichneten Geisteskräfte, anscheinend einer guten Gesundheit sich erfreuend, ohne Ahnung, ohne Bangen, ohne Schmerz, auf einem Spaziergang plötzlich vom Tode überrascht worden.

Am Montag vorher hatte er noch Abends der neu gegründeten Zürcher Chemischen Gesellschaft, deren Präsident er war, einen äusserst interessanten Vortrag über eine neue Nitrirungsmethode und über die Nitroanthracene und deren Derivate vorgetragen.

Den Dienstag Abend hatte er heiter und fröhlich in der Tonhalle im Kreise alter, biederer und bewährter Freunde zugebracht.

Am Mittwoch Morgen von 7—10 Uhr hielt er wie an den vorhergehenden Tagen im Polytechnicum seine nun zu Ende gehenden Vorlesungen. Er fühlte sich ein wenig ermüdet, ruhte zu Hause eine halbe Stunde aus und verliess nach einiger Zeit die Seinigen, um vor dem Mittagessen noch einen Spaziergang zu machen. Es war sein letzter Gang. Von einem Herzschlag getroffen wurde er einige Stunden später als Leiche in sein Haus, zu den von unbeschreiblichem Schrecken und Jammer erfüllten Seinigen zurückgebracht.

Mit Bolley hat die Wissenschaft und insbesondere die technische Chemie einen ihrer eifrigsten Förderer — die schweizerische Polytechnische Schule einen ihrer ausgezeichnetsten Directoren und Professoren — die Schweiz einen ihrer thätigsten und hervorragendsten Bürger — seine Freunde einen treuen, theilnehmenden, stets dienst- und opferwilligen Freund — seine zahlreichen Schüler einen hochge-