

Methylsalicylsäure und die Methoxy-Benzoësäure in den Kreis meiner Versuche gezogen, von der Voraussetzung ausgehend, dass vielleicht schon die Anwesenheit einer Carboxylgruppe die Gruppe  $\text{OCH}_3$  geneigt mache, bei Einwirkung von Ammoniak der Amidogruppe den Platz zu räumen. Diese Voraussetzung stützt sich auf die Beobachtung, dass die gleichzeitige Anwesenheit der Gruppe  $\text{COOH}$  neben Nitrogruppen jedenfalls die erwähnte Zersetzung befördert, dass z. B. die Dinitranissäure von Ammoniak leichter angegriffen wird, als das Dinitranisol. Der Versuch hat sie indessen nicht bestätigt, Bei Anwendung von wässrigem Ammoniak von 0,93 (bei stärkerem explodiren die Röhren in der Regel) bleibt bei 9—10stündigem Erhitzen auf  $200^\circ$  der grösste Theil der Säuren unangegriffen, erst bei höherer Temperatur ( $250^\circ$ ) erfolgt eine, meist nur partielle Reaktion, deren Produkt jedoch nicht die entsprechende Amidosäure ist, sondern die Oxysäure nebst geringen Mengen Phenol, vielleicht auch etwas Anisol. Bei noch höherer Temperatur ( $280^\circ$ ) entsteht wesentlich Phenol (dieser Versuch ist nur mit Anissäure ausgeführt). Bei Anwendung von alkoholischem Ammoniak und Erhitzung auf  $200^\circ$  scheinen ausser den obigen Produkten auch ätherartige Verbindungen zu entstehen.

Als Resultat der ganzen Versuchsreihe ergibt sich also, dass es ausschliesslich die Nitrogruppe ist, welche die Ersetzbarkeit der ätherbildenden Gruppe in den  $\text{OCH}_3$  oder  $\text{OC}_2\text{H}_5$  im Kern enthaltenden Derivaten des Benzols oder der Benzoësäure durch  $\text{NH}_2$  bewirkt, in der Weise, dass diese Ersetzung um so leichter stattfindet, je mehr Nitrogruppen in die Verbindung eintreten.

Königsberg i. P., Universitäts-Laboratorium, d. 16. Febr. 1873.

## Correspondenzen.

### 48. H. Schiff, aus Florenz 9. Febr. 1873.

In den Akten der Akademie zu Bologna theilt F. Selmi eine weitere Reihe von toxikologisch-chemischen Beobachtungen mit. Als förderliche Methode zur Zerstörung der organischen Substanz in den noch auf Metalle zu untersuchenden Rückständen gibt er die folgende: Man verflüssigt jene Rückstände durch Erwärmen mit concentr. Schwefelsäure, versetzt dann mit überschüssigen Natriumcarbonat und trocknet die Masse in einer Schale ein. Die trockne Masse wird in einem beschlagenen langhalsigen Kolben im Sandbade bis zum Glühen erhitzt. Die organische Substanz verbrennt leicht auf Kosten des Sauerstoffs des sich reducirenden Sulfates, und die geschmolzene Masse

enthält die Metalle zum Theil als unlösliche, zum Theil als in dem Schwefelnatrium lösliche Schwefelmetalle. Schwefelquecksilber sublimirt in den Hals des Kolbens. Die Operation erfordert etwa zwei Stunden.

Bei Behandlung sowohl von gefaulten als auch von frischen Eingeweiden nach dem von Otto modificirten Verfahren von Stas zur Aufsuchung von Alkaloiden, erhielt Selmi einige Male eine Substanz, welche sich gegen jodirtes Jodkalium, Goldchlorid, Platinchlorid, Nessler'sches Reagens, Phosphormolybdänsäure etc. wie Alkaloide verhält und leicht zu Irrthümern Veranlassung geben könnte. Ausgezeichnet ist jene Substanz durch stark reducirende Eigenschaften und durch eine violettrothe Reaction mit warmer Schwefelsäure. Selmi hat sich überzeugt, dass jene Reactionen weder von Tyrosin noch von Leucin, Glycin, Kreatin oder Kreatinin herrühren. Er setzt seine Untersuchungen über diesen Körper fort. — Weitere Mittheilungen von Selmi über Auffindung von Phosphor in Fällen, in welchen das Mitscherlich'sche Verfahren versagt, sowie über Unterscheidung von Pikrotoxin und Colocynthin, erlauben keinen kürzeren Auszug.

Das Gewand des vor einem Jahrtausend begrabenen S. Ambrosius giebt heute noch den Gelehrten Stoff zur Controverse. Gegenüber der Behauptung der Mailänder Chemiker, das Gewand sei mit Indigo gefärbt gewesen, sucht G. Bizio (Gazz. chim. 1872 p. 433) darzuthun, dass sämmtliche zu Gunsten des Indigo angeführten Reactionen ebensogut auf den orientalischen Purpur passen und dass ausserdem das Purpurgewand viel mehr Wahrscheinlichkeit für sich habe.

Als neue Methode zur Synthese aromatischer Säuren hat E. Paternò (Gazz. chim.) die Umwandlung des Acetylnylbenzins in Phenylpropioisäure mittelst Kohlensäure und Natrium beschrieben. Diese Synthese ist bereits 1869 von Glaser ausgeführt worden.

Die wesentliche Verbesserung des Gesundheitszustandes, welche durch die Baumcultur in den mit Sumpffiebern behafteten Gegenden bewirkt wird, hat man durch die Annahme zu erklären gesucht, die Blätter erzeugten Ozon, welches die Miasmen zerstöre. Nach G. Bellucci (Perugia) ist jedoch diese Erklärung nicht zulässig. Er hat sich durch frühere und neuere Versuche überzeugt, dass der von den grünen Pflanzentheilen ansgehauchte Sauerstoff nicht die Eigenschaften des Ozons habe.

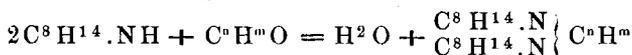
G. Pisati (Palermo) hat, von einer Modification der elektrochemischen Theorie ausgehend, Untersuchungen über die Constitution der Körper und der chemischen Verbindungen veröffentlicht. Die Abhandlung erlaubt keinen Auszug.

G. Grattarola (Florenz) hat Natrolith, Chabasit, Apatit und Chalcit als für die Insel Elba neue Mineralien beschrieben. Der Autor hat diese Mineralien nur qualitativ analysirt.

S. Zavaglia (Bologna) hat eine Vorrichtung construirt, um

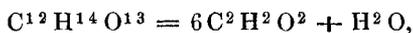
automatisch gewogene Mengen von Flüssigkeit zu verdampfen. Der Apparat besteht im Wesentlichen aus einem Hebel, welcher einerseits auf der Wagschale ruht, andererseits aber ein Schwimmerventil trägt, durch dessen Senkung der Gaszufluss unterbrochen wird. Man bringt Lampe und Gefäss auf einer Tafelwage ins Gleichgewicht, fügt den Apparaten noch soviel an Gewicht zu, als man Flüssigkeit verdampfen will und stellt die eine Seite des Hebels auf die Wagschale ein. Ist die bestimmte Menge Flüssigkeit verdampft, so hebt sich die Wagschale; dadurch senkt sich das Schwimmerventil und die Lampe verlischt in Folge der Unterbrechung des Gaszuflusses.

Ihr Correspondent hat sich in letzter Zeit wieder mit den Reaktionen der Aldehyde auf natürliches Coniin beschäftigt. Die Einwirkung findet nach der allgemeinen Formel:



statt, aber die Reinigung der Produkte wird durch den unerwarteten Umstand erschwert, dass das natürliche Coniin in ausgezeichneter Weise auf die Aldehyde condensirend einwirkt. Mit Acetaldehyd erhielt ich reichliche Mengen von Aldehydharz, und auch andere homologe Aldehyde wurden beim Erwärmen in höhersiedende Körper übergeführt. Die Aldehydderivate des Coniins haben keine oder nur sehr schwach ausgesprochene basische Eigenschaften.

Bei dieser Gelegenheit erwähne ich eines eigenthümlichen Condensationsprodukts des Glyoxals. Es bildet sich, wenn man die essigsäure Lösung des Glyoxals mit etwas Salzsäure in gelinder Wärme stehen lässt. Man erhält dann nach einigen Tagen ein blendend weisses Pulver, ganz vom Aussehen des Stärkmehls. Es entspricht der Zusammensetzung



es ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln kaum löslich und überhaupt durch grosse Widerstandsfähigkeit ausgezeichnet. Die Verbindung scheint nur ein Hydroxyl und keine Aldehydgruppe zu enthalten.

Beim Vermischen von Alkohol und Wasser zeigt sich bekanntlich ein Maximum der Contraction, für eine der Formel  $C^2H^6O + 3H^2O$  entsprechende Mischung. Ich habe durch F. Cintolesi prüfen lassen, wie diese Mischung sich beim Verdampfen verhält. Wie zu erwarten, fand man bei 100° vollkommene Dissociation. Verdampft man aber unter vermindertem Drucke bei etwa 80°, so beobachtet man noch merkliche Contraction im Dampfzustande. Dieselbe entspricht etwa einer Mischung  $C^2H^6O + \frac{1}{2}H^2O$ , also nahezu derjenigen Mischung

von Alkohol und Wasser, welche bei der Destillation des wässrigen Weingeists gegen  $80^{\circ}$  in grosser Menge überdestillirt und einen fast constanten Siedepunkt zeigt.

**49. A. Henninger, aus Paris 10. Februar 1873.**

Academic-Sitzung vom 27. Januar.

Die HH. L. Troost und G. Hautefeuille haben ihre Arbeit über die allotropischen Umwandlungen des Phosphors fortgesetzt und folgende Maximal- und Transformationsspannungen bestimmt:

Temperaturen.	Maximalspannungen.	Transformationsspannungen.
$360^{\circ}$	3.2 Atm.	0.6 Atm.
$440^{\circ}$	7.5 "	1.75 "
$487^{\circ}$	"	6,8 "
$494^{\circ}$	18.0 "	"
$503^{\circ}$	21,9 "	"
$510^{\circ}$	"	10.08 "
$511^{\circ}$	26.2	"
$531^{\circ}$	"	16.0 "
$550^{\circ}$	"	31.0 "
$577^{\circ}$	"	56.0 "

Ueber  $520^{\circ}$  ist es nicht möglich, die Maximalspannungen zu bestimmen, da die Verwandlung in amorphen Phosphor so rasch vor sich geht, dass die Maximalspannung nicht erreicht werden kann.

Ich will nicht auf die Folgerungen, welche die HH. Troost und Hautefeuille aus ihren Versuchen ziehen, näher eingehen, jedoch eines daraus entspringenden Resultats, welches experimentell bestätigt wurde, erwähnen.

Bringt man in ein luftleeres Rohr in die Mitte Phosphor und erhitzt dasselbst auf eine bestimmte Temperatur, und zugleich die beiden Enden auf verschiedene, jedoch niedrigere Temperaturen, so setzt sich an dem heisseren Ende amorpher Phosphor ab, während der kältere Theil fast ganz frei davon bleibt. Beispielsweise waren in einem Versuche die Temperaturen folgende: in der Mitte  $500^{\circ}$  und zu beiden Seiten  $350$  und  $324^{\circ}$ . Nach  $1\frac{1}{2}$  Stunden war der auf  $350^{\circ}$  erhitzte Theil mit rothem Phosphor überzogen, während der kältere keine Spur davon zeigte.

Nach Hrn. L. d'Henri kann man auch Abends alkalimetrische Versuche machen, wenn man sich des monochromatischen Lichtes der Natriumflamme bedient. Die rothe Lakmuslösung erscheint dabei völlig farblos, während die blaue Flüssigkeit eine tintenschwarze Färbung zeigt.