

Ozonreactionen geben, welche aber beim Zufügen von „Ozonüberträgern“ (wie Hämatoglobin, Diastase, Eisenoxydul, Platinmohr) sich sofort bedeutend verstärken, beim Schütteln mit angesäuertem Wasser ein höchst sonderbares Verhalten zeigen. Unter diesen Umständen geht nämlich der eine Sauerstoffantheil (das „Antozon“ Schönbein's) unter Bildung von $H^2 O^2$ auf das Wasser über, und wenn diese Behandlung so lange fortgesetzt wird, bis das Wasser keine Wasserstoffsperoxyd-Reaktion mehr zeigt, vermag das abgetrennte Oel immerhin noch die obengenannten Reactionen unmittelbar hervorzu- bringen, jedoch ohne dass nun dieselben durch Diastase, resp. durch Malzauszug noch irgendwie verstärkt würden, mit anderen Worten, das „Antozon“ ist an das Wasser getreten, das „Ozon“ im Oele zurückgeblieben. Wenn aber, wie es allerdings einfacher zu lehren wäre, Ozon sich mit Wasser zu Wasserstoffsperoxyd zu verbinden vermöchte, so müsste bei der Behandlung eines „activ-gewordenen“ Terebens mit Wasser doch wohl derjenige Sauerstoff mit Vorliebe an letzteres übergehen, der, am lockersten gebunden, die Reactionen des freien Ozons zeigt, und wir müssen daher schliessen, dass bei der langsamen Oxydation der Kohlenwasserstoffe der Sauerstoff sich in zwei active Modificationen spaltet, von denen die eine (das „Antozon“ Schönbein's) durch die leichte Uebertragbarkeit auf Wasser (nebenbei durch eine auffallende Indifferenz gegen die organische Substanz) charakterisirt ist, während die andere, das „Ozon“, diese Eigenschaft höchst wahrscheinlich nur nach dem Uebergange in den „Antozonzustand“ erlangt.

Es darf vielleicht angenommen werden, dass, wie es auch Schönbein mannigfach äussert, diese Differenzirung des Sauerstoffs bei allen langsamen Verbrennungen, d. h. bei Einwirkung von Luft und Wasser auf organische und unorganische Materien stattfindet, wenn auch selbstverständlich diese Annahme die oft vertheidigte und ebenso oft bekämpfte Existenz freien Antozons noch keineswegs präjudicirt. — Zürich, im März 1873.

124. H. Hübner und P. Hässelbarth; Ueber Bromtoluolabkömmlinge, als Beweismittel für die Natur der Bromtoluole.

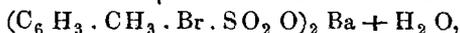
(Eingegangen am 26. März.)

Zur Abrundung der vielen zerstreut veröffentlichten Untersuchungen über die Stellung des Bromatoms zum Methyl in den Bromtoluolen waren noch folgende Versuche auszuführen, die wir hier ganz kurz andeuten wollen ¹⁾ und an dieselben eine Bemerkung anschliessen,

¹⁾ Eine zusammenfassende Darlegung dieser sämtlichen Verhältnisse wird nächstens in den Ann. Chem. Pharm. erscheinen.

über die Art, in welcher der eine von uns den Beweis für die Stellung des Bromatoms im krystallisirten Bromtoluol mit Hülfe dieser Versuche zu vollenden gedenkt.

Zunächst kam es darauf an, noch einmal die Anzahl der aus ganz reinem krystallisirtem Bromtoluol entstehenden Bromsulfotoluolsäuren festzustellen. Es wurde daher reines, noch dreimal aus Alkohol umkrystallisirtes Bromtoluol in die Bariumsalze der Bromtoluolsulfosäuren übergeführt. Die fünf ersten Krystallisationen der Bariumsalze bestanden aus reinem β -Parabromtoluolsulfosauren Barium



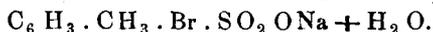
dann schied sich aus der sehr eingeengten Flüssigkeit das α -Salz



(früher γ -Salz genannt) ab, zuletzt neben diesem Salz wieder etwas β -Salz. Es war also nur α - und β -Salz entstanden.

Vom β -Salze wurden noch folgende andere Salze abgeleitet:

1) β -Parabromtoluolsulfosaures Natrium,



Es bildet farblose, vierseitige Säulen.

2) β -Bleisalz, $(C_6 H_3 \cdot CH_3 \cdot Br \cdot SO_2 O)_2 Pb + 3 H_2 O$. Bildet weisse Nadeln.

3) β -Parabromtoluolchlorid, $C_6 H_3 \cdot CH_3 \cdot Br \cdot SO_2 Cl$. Bildet aus Chloroform krystallisirt, stark riechende Tafeln, die bei 35° schmelzen.

β -Parabromnitrotoluolsulfosäure.

Wird die β -Säure in rauchender Salpetersäure gelöst, so erhält man eine zugehörige Nitrosäure, die aus Aether in kleinen Blättchen krystallisirt und einen sehr bitteren Geschmack hat.

1) β -Bariumsalz, $(C_6 H_2 \cdot NO_2 \cdot CH_3 \cdot Br \cdot SO_2 O)_2 Ba + 2 H_2 O$. Das Salz bildet kleine, lösliche, gelbliche Nadeln.

2) β -Bleisalz, $(C_6 H_2 \cdot NO_2 \cdot CH_3 \cdot Br \cdot SO_2 O)_2 Pb + 3 H_2 O$. Die Verbindung ist äusserst löslich und bildet lange Nadeln.

3) β -Kupfersalz, $(C_6 H_2 \cdot NO_2 \cdot CH_3 \cdot Br \cdot SO_2 O)_2 Cu + 6 H_2 O$. Das Salz bildet mikroskopische, vierseitige, hellgrüne Säulen.

4) β -Silbersalz, $(C_6 H_2 \cdot NO_2 \cdot CH_3 \cdot Br \cdot SO_2 O)_2 Ag$. Mikroskopische Nadeln.

5) β -Strontiumsalz, $(C_6 H_2 \cdot NO_2 \cdot CH_3 \cdot Br \cdot SO_2 O)_2 Sr + 7 H_2 O$. Das Salz bildet sehr lösliche, gelbliche Nadeln.

6) Das Natriumsalz der Nitrosäure ist zu löslich um es gut krystallisirt erhalten zu können.

α -Parabromnitrotoluolsulfosäure.

Diese Säure wurde wie die entsprechende β -Säure dargestellt, sie bildet kleine, schwach gelb gefärbte, zerfliessliche Nadeln. Die Salze dieser Säure treten in 2 Gestalten auf, die sich aber wohl nur durch ihren Krystallwassergehalt unterscheiden.

1) α -Bariumsalz, $(C_6H_2.NO_2.CH_3.Br.SO_2O)_2Ba + H_2O$. Das Salz bildet feine Nadeln oder derbe dem Salmiak ähnliche Krystalle.

2) α -Bleisalz, $(C_6H_2.NO_2.CH_3.Br.SO_2O)_2Pb + 2\frac{1}{2}H_2O$ (die Octaeder). Das Salz krystallisirt in glänzenden, farblosen Octaedern oder in dünnen Nadeln.

3) α -Strontiumsalz, $(C_6H_2.NO_2.CH_3.Br.SO_2O)_2Sr + 5H_2O$. Diese Verbindung bildet fächerartig gruppirte Nadeln.

Oxydation des α -Bromsulfotoluols aus krystallisirtem Bromtoluol.

G. Weiss hat die β -Parabromtoluolsulfosäure oxydirt und die entstandene Sulfobenzoesäure untersucht; hier sollen die Salze der entsprechenden α -Parabromtoluolsulfobenzoesäure beschrieben werden.

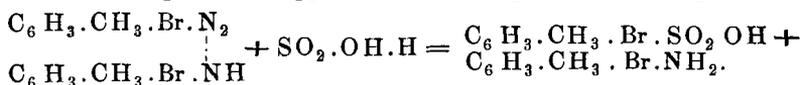
1) Das saure Kaliumsalz, $C_6H_3.Br.(SO_2OK)COOH + H_2O$. Bildet lange, farblose Nadeln.

2) Das neutrale Bariumsalz, $C_6H_3.Br.SO_2O.Ba.COO + \frac{1}{2}H_2O$. Bildet dünne, glänzende, farblose Blätter.

3) Das neutrale Bleisalz, $C_6H_3.Br.SO_2O.Pb.COO + 2H_2O$. Bildet kleine, farblose, glänzende zu Gruppen vereinigte Nadeln.

4) Das Calciumsalz bildet sehr lösliche Nadeln.

Durch die hiermit abgeschlossenen Untersuchungen über die vom krystallisirten Bromtoluol abgeleiteten Sulfosäuren ist es vielleicht wahrscheinlich gemacht, dass das krystallisirte Bromtoluol die Para-Stellung (1.4) hat. Um diesen Theil der Untersuchung, diesen Nachweis der Para-Stellung endgültig festzustellen, bleibt noch übrig zu zeigen, dass wir aus einem der Bromnitrotoluole, die sich vom krystallisirten Bromtoluol ableiten, durch Vertretung der Nitrogruppe durch die $SO_2.OH$ -Gruppe, etwa nach folgender Gleichung:



dieselbe Sulfosäure erhalten können, die wir (vielleicht neben anderen Sulfosäuren) aus demselben zuerst benutzten Bromnitrotoluol durch Einführung der SO_2OH -Gruppe neben die Nitro-Gruppe (oder die in Amido-Gruppe umgewandelte Nitro-Gruppe), und darauf folgende Entfernung der Nitro-Gruppe bilden können.

Kann man auf zwei derartigen Wegen aus einem Methylbenzol, mit einem durch irgend eine Gruppe oder einen Grundstoff vertretenen Benzolwasserstoffatom zu demselben Methylbenzol mit zwei vertretenen Wasserstoffatomen gelangen, so muss das ursprüngliche Methylbenzol in dem ein durch eine Gruppe oder einen Grundstoff vertretenes Wasserstoffatom ist, der Parareihe angehören, da nur bei der Parastellung zwei ganz gleichartig gestellte Wasserstoffatome vorkommen.

Die Ausführbarkeit dieses weitläufigen, aber doch gewiss wichtigen Versuchs wird augenblicklich im hiesigen Laboratorium geprüft. Göttingen, im März 1873.

125. Josef Schreder: Ueber die Oxydationsprodukte des Colophoniums.

(Vorläufige Mittheilung; eingegangen am 27. März.)

Im Anschluss an die Untersuchungen über die Harze von Hlasiwetz und v. Barth, und auf des Ersteren Veranlassung habe ich eine Untersuchung der Oxydationsprodukte der sogenannten Terpenharze begonnen, welche nicht, wie die aromatischen und die Umbelliferenharze von schmelzenden Alkalien angegriffen und zersetzt werden, sich aber mit Salpetersäure zu noch nicht näher studirten Säuren oxydiren lassen.

Aus dieser Versuchsreihe theile ich als vorläufiges Resultat mit, dass das Colophonium neben einer gewissen Menge einer amorphen harzartigen Säure, die ich noch nicht genau charakterisiren kann, wesentlich Isophtalsäure, und, was sehr bemerkenswerth ist, reichlich jene Säure liefert, welche Bayer in seiner classischen Arbeit über die Derivate der Mellithsäure zuerst als „Trimellithsäure“ beschrieben hat.

Ich besitze bereits an 500 Grm. so dargestellter Trimellithsäure, die mir ein erwünschtes Material für weitere Versuche mit dieser Verbindung sein wird.

Wien, Laboratorium des Prof. Hlasiwetz.

126. R. Benedikt: Ueber das einbasische Kalksaccharat.

(Eingegangen am 27. März.)

Französische Chemiker und unter ihnen besonders Peligot¹⁾ beschäftigten sich seit langer Zeit mit den für die Zuckerfabrikation so

¹⁾ Compt. rend. T. LIX. p. 980.