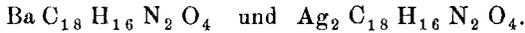
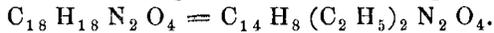


Er krystallisirt in Nadeln, schmilzt bei  $102.5^{\circ}$  und giebt bei Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid Chlorphenylsenföhl.

Hr. A. Borodin berichtet über Versuche des Hrn. P. Golubeff. Bei der Behandlung des azobenzoësauren Silbers mit Jodäthyl bilden sich zwei Verbindungen. Die eine ist eine Säure, krystallisirt in fast weissen Nadeln und giebt gut krystallisirende Salze. Die Analyse lässt folgende Formeln annehmen:



Die Säure muss darnach folgende Zusammensetzung haben:



Der zweite Körper, der sich bei dieser Reaction bildet, krystallisirt in unregelmässigen Krystallen, die bei  $74 - 76^{\circ}$  schmelzen. Diese Verbindung unterscheidet sich von dem von Strecker erhaltenen Aether der Azobenzoësaure, der bei  $90 - 92^{\circ}$  schmilzt. Beide Verbindungen geben, mit alkoholischer Kalilauge behandelt, eine und dieselbe Säure  $\text{C}_{16} \text{H}_{14} \text{N}_2 \text{O}_4$  oder  $\text{C}_{14} \text{H}_9 (\text{C}_2 \text{H}_5)_2 \text{N}_2 \text{O}_4$ . Dieser letzteren Formel entsprechen die Analysen der Baryt- und Silbersalze.

Hr. A. Sagumeni hat bei der Reduction des Benzols nicht die Bildung des Benzpinakons Goldenberg's (diese Ber. VII, 286) beobachten können. Die Verbindung, die Goldenberg für Benzpinakon ansieht, ist wahrscheinlich die von Limpricht und Schwannert entdeckte Verbindung  $\text{C}_{28} \text{H}_{26} \text{O}_2$ , die auch Hr. Sagumeni bei der Reduction von Desoxybenzoin mittelst Zink und Aetzkali erhielt.

Petersburg, den 12./24. November 1874.

#### 475. R. Gerstl, aus London, den 4. December.

In der vorletzten Sitzung der chemischen Gesellschaft (19. v. M.) hatten wir die folgenden Mittheilungen:

„Einwirkung organischer Säuren und Wasserstoffsalze derselben auf natürliche Alkaloïde“, von Dr. C. R. A. Wright und G. H. Beckett. Die in dieser Richtung fortgesetzten Untersuchungen <sup>1)</sup> ergaben, dass Codeïn, mit Wasserstoffbutyrat auf  $130^{\circ}$  erhitzt, Dibutyryl-Codeïn,  $\text{C}_{36} \text{H}_{40} (\text{C}_4 \text{H}_7 \text{O})_2 \text{N}_2 \text{O}_6$ , und mit Buttersäure (gewöhnlich Buttersäureanhydrid genannt) die nämliche Verbindung liefert; dass Morphin mit dem Wasserstoffsalze der Buttersäure Dibutyryl-Morphin,  $\text{C}_{34} \text{H}_{36} (\text{C}_4 \text{H}_7 \text{O})_2 \text{N}_2 \text{O}_6$ , bildet, hingegen bei Einwirkung der wasserfreien Buttersäure Tetrabutryl-Morphin,

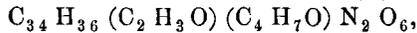


entsteht. Dibutyryl-Codeïn konnte nicht krystallisirt erhalten werden;

<sup>1)</sup> Diese Berichte VII, S. 1550.

seine Lösungen trocknen rasch zu einer firnissartigen Masse; die Salzsäureverbindung krystallisirt aber recht gut mit 6 aq. Das Dibutyryl-Morphin und sein Hydrochlorat sind leicht in Krystallen zu erhalten; aber die Tetra- und die Trisäureverbindung und deren Hydrochlorat gelangen nicht über das Firnisstadium hinaus.

Ein Gemisch gleicher Aequivalentmengen von Essig- und Buttersäure verbindet sich mit Morphin zu Acetyl-Butyryl-Morphin,



dessen Salzsäuresalz mit 8 aq. krystallisirt.

Benzoësäure (wasserfrei) liefert mit den oben genannten Basen bezüglich Dibenzoyl-Codëin,  $\text{C}_{36} \text{H}_{40} (\text{C}_7 \text{H}_5 \text{O})_2 \text{N}_2 \text{O}_6$ , und Tetrabenzoyl-Morphin,  $\text{C}_{34} \text{H}_{34} (\text{C}_7 \text{H}_5 \text{O})_4 \text{N}_2 \text{O}_6$ ; beide Basen, sowie deren Chlorwasserstoffsalze, sind krystallisirt zu erhalten. Das Wasserstoffsalz der Benzoësäure wirkt auf Morphin bei  $150^\circ$  nur langsam ein und erzeugt bloss eine sehr geringe Menge von Dibenzoyl-Morphin,  $\text{C}_{34} \text{H}_{36} (\text{C}_7 \text{H}_5 \text{O})_2 \text{N}_2 \text{O}_6$ , von dem nur das Hydrochlorat krystallisirbar ist. Das  $\alpha$ -Diacetyl-Morphin giebt mit Benzoësäureanhydrid eine der vorherigen analoge Verbindung.

Tetrabutyryl-Morphin und Tetrabenzoyl-Morphin werden, wenn mit Wasser oder verdünntem Alkohol gekocht, zu bezüglich Dibutyryl- und Dibenzoyl-Morphin reducirt, die allem Anscheine nach mit den vorher angeführten gleichnamigen Verbindungen identisch sind; die Tetrabenzoylbase wird übrigens weniger leicht angegriffen, als die Tetrabutyrylbase und diese noch viel weniger leicht, als Tetracetyl-Morphin.

Bei Behandlung der letztgenannten Verbindung mit Benzoësäure und des Tetrabenzoyl-Morphins mit Essigsäureanhydrid zeigt sich keine Tendenz zur Ersetzung des Acetyls durch Benzoyl, oder des Letzteren durch Acetyl.

„Allgemeine Gleichungen für chemische Reactionen“, von Prof. W. K. Clifford<sup>1)</sup>. Der Verfasser bemühte sich, in dieser Mittheilung nachzuweisen, dass selbst, wenn man mit Sir Benjamin Brodie die Zusammengesetztheit des Chlors aus Chlor und Wasserstoff annähme, man nichts desto weniger die Verbindungsreaction von Chlor und Wasserstoff in einer Weise ausdrücken kann, die sich leicht in die übliche ( $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 = 2\text{HCl}$ ) überführen lasse.

In analoger Weise können solche beiden Ansichten Genüge leistende Gleichungen für die Reactionen zwischen Sauerstoff und Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff u. s. w. aufgestellt werden. Der geistreiche Verfasser zeigte aber nicht, dass, wenigstens gegenwärtig, auch nur der geringste Grund für eine die heterogene Beschaffenheit unserer Elemente bedingende Hypothese existire.

<sup>1)</sup> Prof. Clifford ist einer der hervorragenden Mathematiker Englands.

„Propioncumarin und dessen Abkömmlinge“, von W. H. Perkin. Die Verbindung entsteht durch Einwirkung von Propionsäureanhydrid auf Natriumsalicylwasserstoff und kann, nach Waschen und Destilliren, aus Alkohol krystallisirt werden. Es bildet durchsichtige Prismen, schmilzt bei  $190^{\circ}$ , und seine Zusammensetzung ist durch die Formel  $C_{10}H_8O_2$  ausgedrückt. Wird in vorstehender Reaction der Natriumsalicylwasserstoff durch Natriumbromsalicylwasserstoff ersetzt, oder setzt man Brom im Ueberschusse zu Propioncumarin, so erhält man  $\beta$ -Brompropioncumarin,  $C_{10}H_7BrO_2$ , worin das Brom an die  $C_6$ -Gruppe gebunden ist. Erhitzt man Propioncumarin mit seinem doppelten Gewichte Brom in Schwefelkohlenstoff auf  $150^{\circ}$ , so entsteht  $\beta$ -Dibrompropioncumarin,  $C_{10}H_6Br_2O_2$ . Mit rauchender Schwefelsäure bildet sich Sulfopropioncumarilsäure,  $C_{20}H_{16}O_4S_7O_6$ .

„Zusammensetzung des Autunits“, von Prof. A. H. Church. Des Verfassers Analysen der unveränderten Krystalle geben die Formel:  $U_2O_3 \cdot CuO \cdot P_2O_5 + 10 aq$  und die der im Vacuo getrockneten Substanz:  $U_2O_3 \cdot CuO \cdot P_2O_5 + 2 aq$ . Autunit ist somit verschieden vom Torberit, der die Formel  $U_2O_3 \cdot CuO \cdot P_2O_5 + 8 aq$  besitzt.

„Einwirkung von Brom auf Protocatechusäure, Gallussäure und Tannin“, von Dr. Stehhouse. Während Einwirkung bei gewöhnlicher Temperatur von Brom im Ueberschuss auf Protocatechusäure bloss das Monobromderivat der Letzteren,  $C_7H_5BrO_3$ , ergibt, bildet sich unter ähnlichen Umständen bei  $100^{\circ}$  unter Kohlensäureelimination Tetrabrompyrocatechin,  $C_6H_2Br_4O_2$ . Analog liefert Gallussäure bei gewöhnlicher Temperatur Dibromgallussäure, bei  $100^{\circ}$  aber Tribrompyrogallussäure,  $C_6H_3Br_3O_3$ , diese letztere gleichfalls unter Entwicklung von Kohlensäure. Durch Erhitzen von käuflichem Brom im Ueberschuss mit gewöhnlichem Tannin, wird Bromopyrogallol erhalten; die in den Materialien befindliche kleine Menge von Wasser genügt, das Tannin in Gallussäure, auf die dann das Brom weiter einwirkt, zu verwandeln.

In der gestrigen Sitzung hatten wir die folgenden Mittheilungen:

„Formel der Alaune“, von S. Leepton. Aus dem Umstande, dass Kali- und Ammonalaune bei gewissen höheren Temperaturen 23 aq. verlieren und nur 1 aq. zurückbleibt, wird gefolgert, dass die Formeln jener Salze nicht halbirt werden können.

„Farbe des Kupferchlorides“, von W. N. Hartley. Die Farbe der Krystalle dieser Verbindung,  $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ , ist, wenn im Vacuum getrocknet, blassblau und nicht, wie gewöhnlich angegeben wird, grün. Dies ist nur der Fall, wenn die Krystalle mit einem dünnen Feuchtigkeitshäutchen überzogen sind. Dichroistisch untersucht, zeigen die Krystalle der Hauptaxe nach ein azurblaues und ein zweites smaragdgrünes Bild.

„Oxydation aetherischer Oele“, von C. T. Kingzett. Verfasser

hat vor einiger Zeit seine Zweifel darüber ausgedrückt, ob denn bei der Berührung atmosphärischen Sauerstoffs mit Terpentinöl wirklich Ozon sich bilde,<sup>1)</sup> und theilt nun mit, dass der sich erzeugende, heftig oxydierend wirkende Körper ein organisches Peroxyd von der Zusammensetzung  $C_{10}H_{14}O_4$  sei, welches mit Wasser erhitzt, in Wasserstoffperoxyd und Kamphersäure,  $C_{10}H_{16}O_4$ , zerfalle, unter gleichzeitiger Bildung von Essig- und Ameisensäure.

„Reinigung von Methyl-Hexyl-Carbinol“, von E. Neison. Es wird angegeben, dass die einzig sichere Methode, die obige Substanz von dem sie begleitenden Keton zu befreien, längere Zeit fortgesetztes Digeriren mit Kalihydrat ist; der Siedepunkt so gereinigten Methyl-Hexyl-Carbinols ist  $181^{\circ}C$ .

Dr. Schorlemmer hatte eine kleine Notiz über denselben Gegenstand. Er findet, dass Methyl-Hexyl-Carbinol, erst über Kalihydrat, nachher über metallischem Natrium destillirt, bei  $179.5^{\circ}$  siedet.

Das diesmonatliche Heft des Philosoph. Mag. enthält ein längeres Memoir von Dr. Wright über die Beziehungen zwischen Affinität und Structurformeln. Verfasser bewegt sich in dieser Abhandlung auf den von L. Hermann, Berthelot, Favre und Silberman, Julius Thomsen und Andern angebahnten Wegen und bedient sich der namentlich von Hermann angedeuteten Berechnungsmethoden. Die in zahlreichen Reihen und Tabellen zusammengestellten reducirten Affinitätswerte verschiedener Verbindungen veranlassen Verfasser, die folgenden allgemeinen Schlüsse zu ziehen:

1. Olefin- und Wasserbildung aus einem Alkohol ist bei den niedrigeren Gliedern der Reihen mit Wärmeabsorption, bei Cetylalkohol mit Wärmeentwicklung verbunden.
2. Aether- und Wasserdampfbildung aus Alkohol finden unter Wärmeabsorption statt.
3. Alkohole und Säuren erzeugen Aether und Wasserdampf unter Wärmeabsorption.
4. Oxydation der Alkohole zu Säuren ist von Wärmeentwicklung begleitet.
5. Bei Substitution einer Methylgruppe für den einer Kohlenwasserstoffgruppe angehörigen Wasserstoff wird stets Wärme entbunden; hingegen wird immer Wärme gebunden, wenn die Methylgruppe für den einer Hydroxylgruppe angehörigen Wasserstoff eintritt.
6. Das Verdrängen zweier Wasserstoffatome durch ein Sauerstoffatom geht stets unter Wärmeentwicklung vor sich.
7. Für alle hier angeführten Fälle wird vom Verfasser der folgende wichtige Satz über die Relation des Siedepunktes zur „Wärmetönung“ (*heat disturbarce*)<sup>2)</sup> aufgestellt:

<sup>1)</sup> Diese Ber. VII, 599.

<sup>2)</sup> So ist in dieser Abhandlung Thomsen's „Wärmetönung“ bezeichnet. R. G.

Findet eine Reaction unter Wärmeentwicklung statt, so ist der Siedepunkt des sich ergebenden Productes höher, als der des ursprünglichen Körpers, und umgekehrt. Diese Regel hält aber nicht Stich in jenen Fällen, wo eine auf einander folgende Reihe von Reactionen statthat, von denen einige mit Wärmeabsorption, andere mit Wärmeentwicklung verbunden sind.

8. Lassen sich Körper in Isomeride und Polymeride überführen, so ist der Siedepunkt des geänderten Körpers höher, als der des ursprünglichen, wenn im Umwandlungsprocesse Wärme freigesetzt wurde, und umgekehrt.

9. Addition eines Kohlenstoffatoms zu einer Molekülgruppe verursacht in den meisten Fällen Wärmeabsorption, jene von Sauerstoff oder Wasserstoff aber Wärmeentwicklung.

#### 476. Specificationen von Patenten für Grossbritannien und Irland.

682. A. M. Clark, London. (Für L. J. F. Margueritte, Paris.)  
„Syrup-Raffination.“

Datirt 22. Februar 1873.

Das Reinigungsverfahren ist ein zweifaches, je nach dem Zwecke, zu welchem das gereinigte Product bestimmt ist. Wird Syrup für Consumption oder für Fermentation gewünscht, so setzt man dem Rohsaft Phosphorsäure (als zweifachphosphorsaurer Kalk) zu, im Verhältnisse von 3 — 10 Theilen auf 1000 fixer Bestandtheile, kocht dann im Vacuum, verdünnt mit Wasser, setzt Thierkohle zu, kocht wieder (diesmal mittelst eingeführten Dampfes) und neutralisirt, wenn erforderlich, mit Kalk.

Handelt es sich darum, aus dem zu reinigenden Syrup krystallisirbaren Zucker darzustellen, so wird der Rohsaft zuerst in der üblichen Weise gereinigt und saturirt und, wenn er auf 27 — 30° B. gebracht worden ist, in einem besondern Gefässe mit Salzsäure — 1 Pfund commerzieller Säure auf 100 trockener Bestandtheile des Syrups — versetzt, dann wieder in die Vacuumpfannen gebracht und concentrirt bei 50 — 55° C.

Die durch den Zusatz von Salzsäure sich bildenden Chloride werden mittelst Dialyse fortgeschafft.

Die Benützung von Salzsäure wird insbesondere für Rübensyrup angerathen; für Zuckerrohrsyrop soll Schwefelsäure vortheilhafter sein.

684. S. Rowbotham und G. Richardson, London. „Künstlicher Marmor.“

Datirt 24. Februar 1873. P. P.

Gyps und irgend ein Cement werden mit Eiweiss (und Wasser) angerührt; der Brei wird nach Belieben gefärbt oder marmorirt und dann der Temperatur des siedenden Wassers ausgesetzt, um das Eiweiss zu coaguliren. Dies Letztere mag auch durch Zusatz von Gerbsäure und dergl. erreicht werden.

686. F. J. Bolton und C. E. Webber, London. „Photometrische Vorrichtung.“

Datirt 24. Februar 1873. P. P.

Die unter verändertem Lichteinflusse stattfindende Zu- oder Abnahme in der  
Berichte d. D. Chem. Gesellschaft. Jahrg. VII.