

von 20 Millimeter. Die Constitution der neuen Säure kann durch die Formel

$\text{CH}_3 \text{--- CH.OH --- CH}_2 \text{--- CH} = \text{CH --- CH.OH --- CH}_2 \text{--- CO}_2\text{H}$   
ausgedrückt werden. Sie bildet mit Silber, Natrium, Barium und Calcium krystallisirbare Salze.

Hr. G. Bouchardat hat das Studium der Destillationsprodukte des Caoutchouc's wieder aufgenommen und im Allgemeinen die Angaben von Gr. Williams bestätigt.

Es entstehen dabei 1) leicht flüssiges Isopren; 2) ein bei 177° bis 179° siedender Kohlenwasserstoff  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ ; 3) ein gegen 255° bis 265° siedender Kohlenwasserstoff  $\text{C}_{15}\text{H}_{24}$ ; 4) höher siedende, nicht untersuchte Körper.

Das Isopren polymerisirt sich unter dem Einfluss einer Temperatur von 280—290° und geht, wie ich in meiner letzten Correspondenz schon erwähnt habe, in einen Kohlenwasserstoff  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$  der Terebinthreihe über.

Der bei 177 — 179° siedende Kohlenwasserstoff  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ , das Caoutchin, verbindet sich direct mit trockener Salzsäure und liefert ein Gemenge von Chlorhydraten, welche man durch Destillation im luftverdünnten Raume trennen kann. Das eine  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ ,  $\text{HCl}$  ist flüssig und destillirt gegen 140°; das zweite siedet noch nicht bei 170°, es krystallisirt und enthält  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ , 2  $\text{HCl}$ . Behandelt man das Caoutchin mit Schwefelsäure, so entsteht Cymol und ein oberhalb 170° siedender, von dem Terebinth verschiedene Kohlenwasserstoff.

### 355. H. Schiff, aus Florenz, den 18. Juli 1875.

Der Oleander ist in Italien sehr verbreitet und erreicht eine fast baumartige Grösse. Obwohl in der Volkssprache dem Unschädlichsten aller Heiligen geweiht (*mazzo di S. Giuseppe*), steht das Gewächs doch seiner Giftigkeit wegen in üblem Ruf. Die Furcht wird derart übertrieben, dass man selbst die Ausdünstung für giftig hält und der italiänische Arbeiter es wohl vermeidet, seinen Mittagsschlaf dem Schutz des Heiligen resp. dem Schatten des Baumes anzuvertrauen. Giftige Wirkung auf Thiere, deren Futter Oleanderblätter beigemischt waren, ist mehrfach beobachtet worden, und in der Nähe von Modena hat ein solcher Umstand den Tod von 7 Rindern verursacht. Eine als Oleandrin bezeichnete giftige Substanz (begleitet von einer zweiten, Pseudocurarin) ist bereits 1861 von Lukowski beschrieben worden. Im Verfolg seiner toxikologisch-chemischen Arbeiten hat F. Selmi diesen Gegenstand durch C. Bettelli (*Bulletino medico die Bologna XIX, p. 321*) auf's Neue vornehmen lassen. Bettelli hat nach den Angaben Lukowski's das Oleandrin als heilgelbe, kaum krystalli-

nische Substanz erhalten. Sie ist löslich in Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform, Amylalkohol und Olivenöl; erweicht bei 56°, ist bei 70 bis 75° ein grünliches Oel und bräunt sich oberhalb 170°. Bis 240° erhitzt verliert das Oleandrin seine Löslichkeit in Wasser und seine Giftigkeit, aber die Lösung in verdünntem Alkohol zeigt noch die Reactionen des Alkaloids. Das Chlorhydrat erhielt Bettelli krystallisirt. Bezüglich des physiol. und chemischen Verhaltens bestätigt Bettelli, bis auf kleine Abweichungen, die früheren Angaben und erweitert erstere durch Mittheilung neuerer Versuche, letztere durch Angabe verschiedener Farbenreactionen. Analysen sind vorerst nicht mitgetheilt. — Das Pseudourarin von Lukowski hält Bettelli für ein Gemenge verschiedener, normaler Pflanzenbestandtheile, vielleicht mit ein wenig Oleandrin.

Als Reagentien auf Alkaloide empfiehlt F. Selmi Jod in Jodwasserstoff, Goldbromid, Natriumgoldhyposulfit, ferner als Reagentien mit allmählig gesteigerter Oxydationswirkung: Kaliumgoldjodid, Kaliumplatinjodid, Bleitetrachlorid<sup>1)</sup> und Mangansuperoxydhydrat in Schwefelsäure. Er benutzt diese Reagentien in systematischer Folge zur Unterscheidung von Nicotin und Coniin, einiger Opiumalkaloide, von Methylamin, Trimethylamin und Propylamin, zur Erkennung von Solanin, Solanidin, Brucin etc. Ich muss darauf verzichten, hier die zahlreichen Reactionen und die auf jede derselben sich beziehenden Specialangaben einzeln aufzuführen.

Als Beweis dafür, dass der Schwefel sich direkt durch den Sauerstoff der Luft zu Schwefelsäure oxydirt, theilt E. Pollacci (*Gazz. chim.*) Versuche mit, welche ergeben, dass mit Wasser befeuchteter Schwefel, der Luft ausgesetzt, nach einiger Zeit Schwefelsäure enthält. Wird der Schwefel nicht befeuchtet, so muss jedenfalls feuchte Luft angewandt werden. Es ist der gedachte Beweis nicht streng ge-

<sup>1)</sup> Mit Chlornatrium, Chlorblei und Chlor gesättigtes Wasser enthält die Bestandtheile nach Sobrero und Selmi (1850) im Verhältniss  $PbCl^4 + 9NaCl$ , und mit Chlorcalciumlösung gelangte Nickles (1866) zu dem Verhältniss  $PbCl^4 + 16CaCl^2$ ; letzterer macht auch bereits darauf aufmerksam, dass diese Lösungen zur Erkennung und Unterscheidung von Alkaloiden benutzt werden können. Die Lösungen jener Bleiverbindungen verhalten sich wie solche von Superchloriden und es scheint mir, als hätten jene Verbindungen ein bisher nicht hervorgehobenes Interesse bezüglich der Tetravalenz des Bleis. Hierher gehört auch die Verbindung  $PbJ^2$ , H J. Bei der Zersetzung dieser Verbindungen in der Wärme hat man anzunehmen, dass 2 Mol.  $PbCl^4$  sich zu  $2Cl^2$  und  $Cl^2 = = Pb = = Pb = = Cl^2$  umsetzen. Betrachtet

man das Bleisulfat als  $SO^4 \begin{array}{c} \diagup \\ \text{Pb} \\ \diagdown \end{array} O^4 S$  und will man in den isomorphen Sulfaten der bivalenten Erdmetalle Ba, Sr, Ca eine gleiche Anzahl von Atomen annehmen, so

kann man diese als  $SO^4 \begin{array}{c} \text{R} \\ \diagup \\ \text{R} \\ \diagdown \end{array} O^4 S$  betrachten; letztere Formel kann auch noch durch andere Gründe gestützt werden. Will man dann aber in consequenter Weise

liefert und der Verdacht nicht ausgeschlossen, dass die Oxydation in Folge einer Wasserzersetzung oder doch gleichzeitig mit einer solchen statthabe (vgl. diese Ber. VIII, 71). — Pollacci hat gefunden, dass bei gleichen Mengen und nach gleichen Versuchszeiten sublimirte und gewaschene Schwefelblumen, der feuchten Luft ausgesetzt, mehr Schwefelsäure enthalten als geschmolzener und gepulverter Schwefel. Er sucht den Grund darin, dass die Schwefelblumen mehr Luft in sich einschliessen als gepulverter Schwefel, aber es ist damit noch nicht bewiesen, dass auch die Oxydation durch diese Luft erfolge, denn zugleich mit der Luft schliessen sie auch mehr Wasserdampf ein. Eigentlich ist es nur ein neues Beispiel für die bekannte Thatsache, dass für dieselbe Substanz die chemische Wirkung unter sonst gleichen Verhältnissen bei grösserer Oberfläche sich in gleichen Zeiten auf grössere Substanzmenge erstreckt, ohne dass in diesem speciellen Fall ein Schluss auf die Ursache der Umwandlung berechtigt wäre. — Pollacci führt noch an, dass die an den Erdspalten von San Filippo in Toscana sich bildenden Krusten von Gyps und Schwefel, öfters von freier Schwefelsäure durchtränkt seien. — In den Badesälen von Aix in Savoyen verwandeln sich die Kalksteinwände und die eisernen Beschläge an Thüren und Fenstern allmähig in Sulfate und selbst die leinenen Vorhänge werden sehr rasch durch einen Gehalt an freier Schwefelsäure zerstört. Pollacci will den Beweis liefern, dass es sich auch in solchen Fällen um Oxydation von Schwefelwasserstoff handle.

J. Guareschi (*Gazz. chim.*) ist bereits seit einiger Zeit damit beschäftigt, die Einwirkung geschmolzenen Harnstoffs auf Asparagin zu studiren. Die betreffenden Mittheilungen von Grimaux (vergl. diese Ber. VIII, 545) veranlassen Guareschi zu einigen vorläufigen Angaben. Er schmolz gleiche Theile beider Substanzen bei 130—140° eine halbe Stunde lang und löste die Schmelze in wenig warmen Wassers. Nach 24 Stunden krystallisirt eine farblose Substanz, welche kein Asparagin ist, bei 190° Ammoniak verliert, dann bei 220—230° schmilzt. Diese Substanz zeigt sich in ihrem Verhalten verschieden von der von Grimaux beschriebenen. Wird die Mutterlauge einige Stunden auf 100° erhitzt, so entweicht viel Ammoniak und es krystallisirt dann eine von der ersten verschiedene Substanz. Asparaginsäure verhält sich wie das Asparagin. Analysen sind noch nicht mit-

---

auch in den mit den Bleisalzen isomorphen Nitraten und Bromaten der Erdmetalle das Molekül als durch eine gleiche Anzahl von Atomen constituirt betrachten, so müsste man für die Erdmetalle die Hypothese hinzufügen, dass je zwei Salpetersäure- oder Bromsäureresidua unter sich verkettet seien und bezüglich der Bromate müsste sich diese Hypothese auf die weitere Hypothese stützen, dass das Brom mehrwerthig auftreten könne; letztere Hypothese hat aber bis jetzt nur sehr wenige Anhänger gefunden.

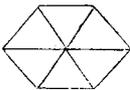
H. S.

getheilt. — Nach dem Schmelzen von Harnstoff mit Oxalsäure konnte Guareschi durch Wasser eine krystallisirte Substanz ausziehen, welche keine Parabansäure ist, aber Oxalursäure zu sein scheint.

M. Mercadante (*Gazz. chim.*) liess *Oxalis acetosella* und *Rumex*-arten bei Abschluss von Kalisalzen in Schwefel wachsen, welchem im Ganzen etwa 11 per mille an Eisenoxyd und verschiedenen Nitraten, Phosphaten, Sulfaten und Silicaten von Natron, Kalk und Magnesia zugesetzt war. Die Pflanzen gelangten nicht zur Fructification. Der Saft enthielt nur etwa den achten Theil an freier Säure gegenüber dem Saft normal gewachsener Pflanzen. Die Säure bestand gleichwohl aus Oxalsäure, aber neben Weinsäure, beide gebunden an Kalk. Stärkemehl und Zucker zeigten sich bedeutend vermindert und ersteres zuweilen gar nicht vorhanden.

Anlässlich der Notiz von H. Hübner über die Vertretung des Wasserstoffs im Benzol (Berichte VIII, 873) mache ich darauf aufmerksam, dass W. Körner den orientirenden Einfluss, welchen eine im Benzol enthaltene Gruppe auf die Bildung weiterer Substitutionsprodukte ausübt, bereits im vorigen Jahre in eingehender Weise besprochen hat (*Gazz. chim.* 1874, 437—445). W. Körner giebt zugleich eine tabellarische Uebersicht über die zu erwartenden Substitutionsprodukte und begleitet dieselbe zum Theil mit der Angabe der quantitativen Verhältnisse der wirklich erhaltenen Produkte. Auch der lockern Einfluss einer Gruppe auf andere, gleichzeitig vorhandene, wird in Betracht gezogen. Auf Grund dieser Erörterungen empfiehlt Körner, wie jetzt Hübner, ein Benzolschema, worin jedes Kohleatom mit drei anderen verkettet ist. Das von Körner befürwortete Benzolschema lässt sich in der Zeichnung nicht leicht zur Anschauung bringen. Körperlich präsentirt es sich in sehr harmonischer und gleichförmiger Ausbildung der einzelnen Theile, nahezu etwa in der Form zweier in einander verschränkter Bierzeichen.

Die eigentliche Bedeutung der Benzolformeln mit dreifacher Bindung eines jeden Kohleatom kann in allgemeiner Weise recht wohl durch das bekannte Schema angedeutet werden, und ich glaube, dass einem solchen Schema in nächster Zeit sehr viele Stimmen zufallen werden. Frühere Einwände gegen dieses Schema haben jetzt ohne Zweifel an Kraft verloren. Auch für Naphtalin, Anthracen, Phenanthren etc. lassen sich in dieser Weise sehr hübsche Formeln in linearer, besonders aber in geometrischer Zeichnung entwerfen. Es empfiehlt sich diese Formel besonders auch dann, wenn wir von der figürlichen Anschauung absehen und ihre Bedeutung bezüglich der Molekularmechanik in Betracht ziehen. Ich glaube, dass es sich analytisch beweisen lässt, dass unter den im Benzol gegebenen Bedingungen jedes Kohleatom, unter der Anziehung von fünf anderen zu ihm symmetrisch gestellten Kohleatomen,



ausser gegen die zwei benachbarten Kohle- und gegen das Wasserstoffatom, auch in einer Richtung schwingen muss, welche zwei gegenüber liegende Kohleatome (1.4 Para) verbindet. Für sechs als elastische Kugeln gedachte Atome lassen sich dann auch Bedingungen ersehen, unter welchen stets drei symmetrisch gestellte Kugeln zu wirklicher Berührung (unmessbare Entfernung) gelangen, Bedingungen, welche vielleicht mit den von Körner und Hübner hervor gehobenen Regelmässigkeiten in innigere Beziehung gebracht werden können.

Zur Vervollständigung der von Oppenheim und Pfaff (Berichte VIII, 888) gegebenen Zusammenstellung von Siedepunkten von Kresolverbindungen, führe ich eine Beobachtung an, welche ich mit  $\frac{1}{2}$  Kilogr. farblosen Parakresols zu machen Gelegenheit hatte. Das Kresol war aus völlig constant siedendem Toluol dargestellt, erstarrte in Eiswasser vollständig zu einer weissen, strahligen Masse, welche sich bei hiesiger Sommertemperatur sehr langsam wieder verflüssigte. Mit Platin in der Flüssigkeit fing die Masse bei  $197^{\circ}$  zu sieden an. Ueber 350 Gr. gingen bei  $198$ — $199^{\circ}$  über und für die letzten Antheile stieg der Siedepunkt nicht über  $200^{\circ}$ , bei welcher Temperatur sich noch etwa 15 Gr. gefärbter Substanz im Siedegefäss befanden. Es scheint hiernach, dass die Angabe von Fuchs ( $198^{\circ}$ ) und von Barth ( $197^{\circ}$ ) etwas zu niedrig, diejenige von A. Wurtz (gegen  $202^{\circ}$ ) etwas zu hoch ist, während sich meine Erfahrung den Angaben von Engelhard und Latschinoff ( $198$ — $200^{\circ}$ ) am meisten nähert.

### 356. Titelübersicht der in den neuesten Zeitschriften veröffentlichten chemischen Aufsätze.

#### I. Dingler's polytechnisches Journal.

(Band 217, Heft 1.)

- Greiner, A. Ueber phosphorhaltigen Stahl. S. 33.  
 Hasenclever, R. Fabrikation der Schwefelsäure. (Fortsetzung.) S. 41.  
 Krause, G. Ueber das Abstüssen des Chlorkaliums in den chemischen Fabriken von Stassfurt und Leopoldshall. S. 44.  
 Aron, J. Ueber die Wirkung des Quarzsandes und des Kalkes auf die Thone beim Brennprocess. (Schluss.) S. 47.  
 Witz, G. Ueber die Sporflecken auf bedruckter Baumwolle. S. 58.  
 Siemens, W. Elektrisches Photometer. S. 61.  
 Wagner, A. Der Werth von Petroleum und Steinkohlentheer zur Gaserzeugung. S. 64.  
 Versuche in Prevali zur directen Darstellung von Stabeisen und Stahl aus Erzen und zur Verwendung von Braunkohlen bei der Darstellung von Roheisen. S. 69.  
 Viedt. Ueber schwarze Schreibtinten. (Fortsetzung.) S. 78.  
 Ueber die dunklen Punkte im Papiere. S. 77.