

und Aether; ihre Halogensalze sind unzersetzt flüchtig; gegen Fehling'sche Lösung zeigt sie das Verhalten der aromatischen Hydrazine und unterscheidet sich von diesen nur durch grössere Beständigkeit gegen Alkalien und oxydirende Agentien.

In der Aethylreihe wurden dieselben Erscheinungen beobachtet; das Diäthylhydrazin bildet ein farbloses Liquidum von ähnlichen Eigenschaften und Reactionen, wie die Methylverbindung.

Beim Nitrosoäthylanilin scheint die Hydrazinbildung weniger leicht zu gelingen; nach vorläufigen Versuchen wenigstens erhält man durch Zinn und Salzsäure, Zinkstaub und Essigsäure in alkoholischer Lösung, Eisessig und Magnesium immer nur eine Base, welche Fehling'sche Lösung nicht reducirt und dem äusseren Anschein nach regenerirtes Aethylanilin ist; eine weitere Untersuchung des Productes erscheint jedoch wünschenswerth, da ich aus dem Phenylhydrazin durch Einwirkung von Bromäthyl ebenfalls Substitutionsprodukte erhalten habe, welche, obschon Hydrazinverbindungen, Kupferlösung nicht mehr reduciren, und von den Aethylanilinen schwer zu unterscheiden sind.

Durch vorliegende Synthese der fetten Hydrazine, welche im Allgemeinen als eine glatte Reaction gelten kann, ist einerseits der Nachweis geführt, dass die an Stickstoff gebundene Nitrosogruppe derselben Reduction fähig ist, wie die am Kohlenstoff stehende, wodurch der bisher als charakteristisch aufgestellte Unterschied dieser Verbindungen wegfällt, andererseits ist damit die Aussicht eröffnet, durch fortgesetzte Einführung von Alkoholradicalen, Behandlung mit salpetriger Säure etc. eine weitere Verkettung von Stickstoffatomen zu erreichen.

Zunächst beabsichtige ich, die Gültigkeit der Reaction für eine grössere Zahl von Imidbasen zu constatiren.

---

## Correspondenzen.

459. A. Henninger, aus Paris, 24. November 1875.

Akademie, Sitzung vom 24. November.

Hr. A. Commaille beschreibt folgendes Verfahren zur Bestimmung des Caffëins im Caffë. 5 Grm. pulverisirten Caffës werden mit 1 Grm. calcinirter Magnesia innig gemischt und die Masse noch 24 Stunden auf dem Wasserbade getrocknet. Das grüne Pulver wird dreimal mit kochendem Chloroform ausgezogen (100 Grm. Chloroform genügen dazu), welches Caffëin und Fett auflöst und sie nach Destillation zurücklässt. In das Destillationsgefäss bringt man 10 Grm. gestossenes Glas und Wasser, und erhitzt zum Sieden, filtrirt und behandelt den Rückstand noch zweimal mit siedendem Wasser. Die

wässrigen Lösungen hinterlassen nach dem Verdampfen reines, krystallisiertes Caffein.

Hr. Commaille hat ferner die Löslichkeit des Caffeins in verschiedenen Lösungsmitteln bestimmt und folgende Zahlen gefunden:

	100 Grm. Flüssigkeit lösen bei 15—17°	100 Grm. Flüssigkeit lösen beim Siedepunkt
Chloroform . . . .	12.97 Caffein (wasserfrei)	19.02 Caffein (wasserfrei)
Alkohol (85 pCt.)	2.30 -	— -
Wasser . . . . .	1.35 -	45.55 - (Wasserv. 65°)
Alkohol (absoluter)	0.61 -	3.12 -
Aether (käuflicher)	0.19 -	— -
Aether (absoluter)	0.0437 -	0.36 -
Schwefelkohlenstoff	0.0585 -	0.454 -
Petroleumessenz .	0.025 -	— -

Endlich schlägt Hr. Commaille vor, zur Trennung von Fetten und Cholesterin, die ersteren durch kaustisches Natron zu verseifen, die Masse mit Wasser zu behandeln und mit Aether das Cholesterin ausziehen.

Hr. Oré zeigt durch eine Reihe von Versuchen, dass man in die Venen des Hundes verdünnte Essigsäure, Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure oder Alkohol einspritzen kann, ohne die Coagulation des Blutes hervorzurufen. Die verdünnten Säuren enthielten 4 pCt.  $\text{S H}_2 \text{O}_4$ ; 3.5 pCt.  $\text{H Cl}$ ; 5 pCt.  $\text{P H}_3 \text{O}_4$ ; 3.5 pCt.  $\text{N H O}_3$  und wurden in der Dosis von 45—120 Grm. eingespritzt.

Akademie, Sitzung vom 15. November.

Die HH. H. St. Claire Deville und H. Debray haben das spec. Gewicht des reinen Platins und Iridiums und einiger Legirungen der beiden Metalle bestimmt.

Platin. Dichte bei 17° = 21.48—21.50.

Iridium. - - 17° = 22.42.

Legirung. 90 pCt. Pt, und 10 pCt. Ir,

Dichte bei 17° = 21.615.

Legirung. 85 pCt. Pt, und 15 pCt. Ir,

Dichte bei 17° = 21.618.

Legirung. 66.67 pCt. Pt, und 33.33 pCt. Ir,

Dichte bei 16° = 21.874.

Legirung. 5 pCt. Pt, und 95 pCt. Ir,

Dichte bei 13° = 22.384.

Hr. Berthelot fasst in einer interessanten Abhandlung die Resultate seiner thermochemischen Untersuchungen über die Constitution der Salze in Lösung zusammen. Er zeigt, wie die Thermochemie den Bezeichnungen starker und schwacher Säuren und Basen einen bestimmten Sinn verleiht. Starke Säuren und Basen bilden

Salze, welche beim Verdünnen ihrer Lösungen nicht zersetzt werden oder vielmehr nur eine unmerkliche Zersetzung erleiden; bei ihrer Vereinigung setzen sie eine constante, von der Verdünnung unabhängige Wärmemenge in Freiheit. Schwache Säuren und Basen sind solche, deren Salze durch Wasser progressiv, theilweise oder vollständig zerlegt werden; ihre Vereinigung entwickelt daher eine mit der Verdünnung veränderliche Wärmemenge.

Es scheint nicht unwahrscheinlich, dass die Stabilität der Alkalisalze der starken Säuren dadurch bedingt ist, dass die Bildung der bestimmten Hydrate, welche die Säure und die Basis mit Wasser eingehen, von einer kleineren Wärmeentwicklung begleitet ist, als die Bildung des Salzes selbst. Wenn umgekehrt die Alkalisalze schwacher Säuren durch Wasser gespalten werden, so könnte der Grund darin liegen, dass die bei der Bildung der Hydrate der Säure und der Basis frei werdende Wärmemenge die Bildungswärme des Salzes selbst überschreite.

Bei den dazwischenliegenden Fällen, d. h. wenn die Zerlegung des Salzes durch Wasser unvollständig bleibt, befinden sich die Hydrate in theilweise dissociirtem Zustande. Diese Erklärung, welche Hr. Berthelot uns als Hypothese aufstellt, würde die Statik der gelösten Salze auf das dritte Princip der Thermochemie, auf das Princip der Maximalarbeit zurückführen.

Hr. Berthelot zeigt endlich, welche Schlüsse man aus dem Vorstehenden in Bezug auf die Zusammensetzung der Niederschläge, über das Verdampfen der Salzlösungen und über die Anwendung der Lakmusreaction in der Alkalimetrie ziehen kann.

Die HH. Ch. Friedel und J. Guérin legen der Akademie eine Arbeit über die Chlorverbindungen des Titans vor; sie beschreiben das Dititanhexachlorid, dessen ich schon früher erwähnt habe (Diese Berichte VII, p. 189) und zeigen, dass der Körper, den Ebelmen für Titandichlorid gehalten hatte, ein Oxychlorid ist (siehe diese Berichte VII, p. 265 und 1646).

Es ist ihnen jetzt gelungen das wirkliche Dichlorid zu bereiten, indem sie das Hexachlorid in einem geeigneten Apparate im Sandbade zur Dunkelrothgluth erhitzten und einen Strom reinen Wasserstoffs darüber leiteten. Es entweicht im Anfange reichlich Titantetrachlorid, aber die Entwicklung hört bald auf; man verdrängt alsdann den Wasserstoff des Apparates durch trockene Kohlensäure und lässt im Kohlensäurestrom erkalten. Es ist nothwendig diese Vorsichtsmaassregel anzuwenden, denn das Dichlorid absorbirt in der Kälte Wasserstoff und entzündet sich alsdann an der Luft, indem es wie Zunder brennt.

Das Titandichlorid  $TiCl_2$  bildet einen schwarzen Körper, der begierig Feuchtigkeit anzieht, und sich beim Aufspritzen von wenig

Wasser entzündet. Es zerlegt Wasser unter Wasserstoffentwicklung und Bildung einer gelben Lösung. Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff lösen es nicht; von Alkohol wird es zersetzt. Im Wasserstoffstrom verflüchtigt es sich bei Rothgluth, ohne vorher zu schmelzen. Mit Brom zusammengebracht wird es rothglühend und erzeugt ein bei 176° siedende Flüssigkeit, wahrscheinlich  $TiCl_2Br_2$ .

Hr. A. Scheurer-Kestner hat durch eine Reihe industrieller Versuche den Verlust an Platin bestimmt, welche die zur Concentration der Schwefelsäure angewendeten Platinapparate erleiden. Die Gewichtsabnahme dieser Apparate ist nicht durch eine einfache mechanische Wirkung der siedenden Schwefelsäure bedingt. Wenn die Säure von Stickstoffoxyden frei ist und auf 94 pCt.  $SH_2O_4$  concentrirt wird, so löst sie ungefähr 1 Grm. Platin per 1000 Kilogr.; wird die Concentration auf 98 pCt. getrieben, so beträgt der Verlust 6 bis 7 Grm. Platin per 1000 Kilogr. Säure; erreicht endlich die Säure 99.5 pCt.  $SH_2O_4$ , so lösen sich 9 Grm. Platin per 1000 Kilogr. Säure. Enthält endlich die Säure, mit der man den Apparat beschickt. Stickstoffverbindungen, so löst sich das Metall in viel bedeutenderer Menge.

Hr. Ch. Tanret hat in dem Mutterkorn ein neues festes Alkaloïd entdeckt, dem er den Namen Ergotin in giebt; er beschreibt die Darstellungsweise des neuen Körpers und führt folgende Reactionen an. Das Ergotin in ist alkalisch, verbindet sich mit Säuren und fällt die bekannten Reagentien der Alkaloïde; es löst sich in Alkohol, Chloroform und Aether; an der Luft verändert es sich leicht. Mit mässig concentrirter Schwefelsäure färbt es sich zuerst gelbroth und sodann intensiv blau; an der Luft verschwindet die Färbung nach Kurzem.

Mathieu und Urbain haben vor einiger Zeit eine Theorie der Coagulation des Blutes aufgestellt, wonach die Ausscheidung des Fibrins durch die Kohlensäure hervorgerufen werde; so lange das Blut in dem Organismus ist, soll die Kohlensäure durch die Blutkörperchen gebunden sein, aber nach dem Austritt des Blutes aus den Gefässen in Freiheit gesetzt werden und sich alsdann mit dem gelösten Fibrin zu festem Fibrin vereinigen können. Hr. F. Glénard hat nun einen schönen Versuch angestellt, welcher diese ingeniöse Theorie umstösst. Er unterbindet die Jugularvene eines Esels an zwei Stellen, nimmt das dazwischenliegende 32.5 Grm. wiegende Segment heraus und überlässt es in verticaler Stellung  $\frac{3}{4}$  Stunden sich selbst. Nach dieser Zeit haben sich die Blutkörperchen zu Boden gesetzt und man kann mittelst einer dritten Ligatur die letzteren von dem darüberstehenden klaren Plasma trennen. Man öffnet alsdann die untere Ligatur, lässt die Blutkörperchen (13 Grm.) ausfliessen, wäscht den offener Theil des Segmentes mit destillirtem Wasser, füllt ihn mit

Kohlensäure, unterbindet wieder und öffnet endlich die mittlere Ligatur. In dem Segmente befindet sich jetzt farbloses Plasma mit Kohlensäure in directer Berührung und dennoch findet keine Coagulation statt, selbst nicht nach einer Stunde; wurde das Segment geöffnet und das Plasma auf ein Filter gegossen, so filtrirte es vollständig ohne einen Rückstand zu lassen und die filtrirte Flüssigkeit coagulirte sich bald.

Dieser Versuch, sowie die früheren Versuche des Hrn. A. Gautier, wonach Plasma, welches 5 pCt. Na Cl enthält sich nicht coagulirt, sondern eingedampft, gepulvert und selbst bei 100° getrocknet werden kann, ohne seine Coagulirbarkeit beim Lösen in viel Wasser einzubüssen, sind der Theorie von Mathieu und Urbain durchaus ungünstig. Das getrocknete Plasma kann in der That keine Kohlensäure mehr enthalten und dennoch coagulirt es sich beim Lösen in kohlensäurefreiem Wasser; andererseits kann das Plasma, welches 5 pCt. Na Cl enthält, mit Kohlensäure behandelt werden, ohne sich zu coaguliren, obschon es alsdann mehr Kohlensäure aufnimmt, als die Coagulation des gelösten Fibrins erfordern würde.

Chemische Gesellschaft, Sitzung vom 19. November.

Aus der vorigen Sitzung habe ich noch zweier Arbeiten zu erwähnen, die eine von Hrn. E. Hardy und die zweite von Hrn. Bremer.

Hr. Hardy hat in den Blättern und Stielen des Jaborandi (*Pilocarpus pinnatus*), welche bei einer Dosis von 4 Grm. bei dem Menschen bedeutend den Schweiss und die Speichelsecretion vermehren, und in der Therapie Anwendung gefunden haben, ein Alkaloïd und eine Essenz aufgefunden.

Das erste, das Pilocarpin, bildet eine farblose, dicke Substanz, welche sich in Wasser, Alkohol und Chloroform löst, und mit HCl, NO<sub>3</sub> H und SO<sub>4</sub> H<sub>2</sub> krystallisirbare Salze bildet; es besitzt dieselben physiologischen Eigenschaften wie die Pflanze.

Die Essenz gehört zu den terpenartigen Kohlenwasserstoffen; sie siedet grösstentheils bei 178°, enthält jedoch ein bei 250° übergehendes Ditereben. Der flüchtigere Theil ergab bei der Analyse der Formel C<sub>10</sub> H<sub>16</sub> entsprechende Zahlen; er besitzt bei 18° Dichte 0.852 und das Rotationsvermögen  $[\alpha]_d = 1^{\circ}.21$ .

Mit Salzsäure bildet dieser Kohlenwasserstoff ein festes und ein flüssiges Dichlorhydrat C<sub>10</sub> H<sub>16</sub>, 2HCl; ein Monochlorhydrat konnte nicht erhalten werden.

Die Arbeit des Hrn. W. Bremer bezieht sich auf die optisch wirksamen Aepfelsäuren. Die rechtsdrehende aus rechtsdrehender Weinsäure mittelst Jodwasserstoff bereitete Aepfelsäure besitzt das Rotationsvermögen + 3° 157, eine Zahl von gleicher Grösse aber entgegengesetztem Zeichen wie das Rotationsvermögen der Aepfelsäure

aus Vogelbeeren — 3<sup>o</sup>.299. Die aus Traubensäure durch Reduction bereitete Aepfelsäure ist inactiv; sie besteht wahrscheinlich aus einer Verbindung von rechts- und linksdrehender Aepfelsäure.

Das saure Ammoniumsalz der rechtsdrehenden Aepfelsäure besitzt das Rotationsvermögen + 7<sup>o</sup>.912, und merkwürdiger Weise zeigt das direct dargestellte entsprechende Salz der linksdrehenden Aepfelsäure eine kleinere spezifische Drehung, nämlich — 5<sup>o</sup>.93. Diese beiden Salze besitzen daher nicht dieselbe Constitution, und da theoretisch zwei isomere saure Ammoniumsalze der Aepfelsäure existiren können, so ist es wahrscheinlich, dass die folgenden Formeln die Constitution derselben ausdrücken.



In der That ist es Hr. Bremer gelungen ein zweites Ammoniumsalz der linksdrehenden Aepfelsäure zu erhalten, indem er die Säure zuerst in das saure Calciumsalz überführte, dieses mit Ammoniak neutralisirte und dann den Kalk genau mit Oxalsäure ausfällte; das so erhaltene saure Ammoniumsalz zeigt nun das Rotationsvermögen — 7<sup>o</sup>.816, von gleicher Grösse aber entgegengesetztem Zeichen wie die oben für das Salz der rechtsdrehenden Aepfelsäure angeführte Zahl.

Hr. Willm legt der Gesellschaft eine Arbeit des Hrn. Scheurer-Kestner über den Gewichtsverlust der Platinkessel bei der Schwefelsäureconcentration und Hr. Cazeneuve eine Notiz des Hrn. Glenard über die Theorie der Blutcoagulation vor (siehe oben).

Hr. Petit hat die Hydratation der Stärke durch Diastase näher untersucht und giebt darüber Folgendes an. Erhitzt man 1000 Grm. Stärkekleister ( $\frac{1}{10}$  Stärke enthaltend) mit 1 Grm. Diastase 12 Stunden lang auf 50<sup>o</sup>, so bleiben 8—10 pCt. unlösliche Bestandtheile zurück, während die Lösung ungefähr 5 pCt. Dextrin und zwei Zuckerarten enthält. Der eine Zucker reducirt alkalische Kupferlösung (Glucose), der andere dagegen ist auf dieses Reagens ohne Einwirkung, selbst nachdem er 5 Minuten lang mit 1-procentiger Schwefelsäure gekocht worden; er ist aber gährungsfähig. Dieser nicht reducirende Zucker bildet ungefähr  $\frac{2}{3}$  der entstehenden Glucose.

Hr. Ph. de Clermont hat ein genaues Studium des Phenylsulfobarnstoffs



begonnen und theilt heute vorläufig folgende Resultate mit.

Er bereitet den Monophenylsulfoharnstoff durch Erhitzen von Anilinchlorhydrat und Ammoniumsulfocyanat in wässriger Lösung auf  $100^{\circ}$  und erzielt so eine sehr gute Ausbeute. Bleioxyd verwandelt diesen Sulfoharnstoff in Phenylcyanamid, wie Hr. Hofmann früher beobachtet. Salzsäure, Jod und Anilin geben Derivate, deren Untersuchung noch nicht vollendet ist. Sulfoharnstoff bleibt bei  $120^{\circ}$  unverändert, regnerirt aber bei  $180^{\circ}$  Ammoniumsulfocyanat. Mit Ammoniak giebt er Anilin und Ammoniumsulfocyanat.

Nach Versuchen von Hrn. Berthelot wird Acetylen durch Kaliumpermanganat vollkommen oxydirt, wenn man das Gas zuerst durch eine alkalische Permanganatlösung absorbiren lässt (es entsteht dabei Oxalsäure neben etwas Koblensäure) und sodann die Flüssigkeit stark sauer macht. Acetylen kann daher durch Kaliumpermanganat bestimmt werden, wenn das Gasgemenge kein anderes durch dieses Reagens oxydirbares Gas enthält.

Isopropylalkohol wird durch Kaliumpermanganat nur sehr unvollständig verbrannt, selbst nach mehreren Stunden.

Aldehyd wird in saurerer Lösung nach 10 Minuten zu Essigsäure oxydirt; dabei muss ein grosser Ueberschuss an Schwefelsäure (circa 50 Aequivalente) und an Permanganat (ungefähr die dreifache theoretische Menge) angewendet werden; bei dieser Oxydation bildet sich nicht schwefelsaures Manganoxydul, sondern höhere Oxydationsstufen, die durch Aldehyd in der Kälte nicht reducirt werden, daher der Ueberschuss an dem Oxydationsmittel, welches gegenwärtig sein muss.

Die HH. Ch. Friedel und J. Guérin haben die verschiedenen Stickstofftitanen dargestellt und diesen Theil der Geschichte des Titans bedeutend vereinfacht.

Das Stickstofftitan  $Ti_3N_4$  kann leicht nach der Methode von Deville durch Behandeln von Salmiak mit Titanchlorid bereitet werden; es entspricht dem Tetrachlorid.

Die von Wöhler beschriebene Substanz  $TiN_2$ , welche bei der Einwirkung von Ammoniak auf Titansäure entstehen soll, ist keine einheitliche Substanz, sie enthält noch Sauerstoff; erhitzt man Titansäure einige Stunden lang in trockenem Ammoniakgas zur hellen Rothgluth, so gelingt es, allen Sauerstoff zu entfernen und man erhält das dem Sesquioxid entsprechende Stickstofftitan  $TiN$  oder  $Ti_2N_2$  (Cyan der Titanreihe).

Die Operation nimmt weniger Zeit in Anspruch, wenn man die Titansäure durch Titansesquioxid ersetzt. Das neue Stickstofftitan bildet ein messinggelbes Pulver, welches mit Kalihydrat Ammoniak entwickelt und an der Luft erhitzt, Titansäure hinterlässt.

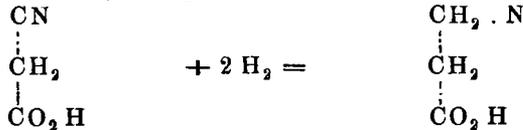
Seine Bildung ist schon früher beobachtet worden; Ebelmen zum Beispiel hatte es als goldgelben Anflug erhalten und als metallisches Titan betrachtet.

Erhitzt man das Azotin  $Ti_3 N_4$  in Wasserstoffstrom zur Dunkelrothgluth, so bildet sich dasselbe Stickstofftitan  $Ti_2 N_2$ .

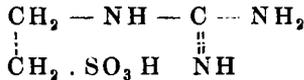
Lässt man Titandichlorid auf Ammoniak einwirken, so entsteht  $Ti_3 N_4$ , und es entwickelt sich Wasserstoff.

Hr. R. Engel hat im Anfange des Monats zur Erlangung der Doctorwürde der wissenschaftlichen Facultät der Sorbonne eine These über die Glycolle und ihre Derivate vorgelegt; ich habe schon mehrmals die Gelegenheit gehabt, die Arbeit des Hrn. Engel zu erwähnen und will hier nur einige noch nicht veröffentlichte Punkte berühren.

Durch Einwirkung von nascirendem Wasserstoff (Zink und verdünnte Schwefelsäure) auf Cyanessigsäure hat Hr. Engel Alanin erhalten.



Taurin verbindet sich mit Cyanamid, wenn man die beiden Körper in wässriger Lösung 5—6 Tage lang auf  $100^\circ$  erhitzt; die neue Substanz, das Taurocreatin oder vielmehr Tauroglycocyamin



scheidet sich beim Erkalten ab und wird durch ein oder zweimaliges Umkrystallisiren gereinigt. Durch freiwilliges Verdunsten seiner Lösungen krystallisirt das Tauroglycocyamin in verworrenen Krystallblättchen, welche in trockner Luft trübe werden und in ein weisses Pulver zerfallen; dieselben enthalten ein Molekül Krystallwasser. Aus heisser Lösung scheidet es sich in harten, undurchsichtigen Krystallen ab, welche kein Wasser enthalten. Das Tauroglycocyamin löst sich bei  $21^\circ$  in 25.6 Th. Wasser, es ist dagegen unlöslich in Alkohol und Aether. Es schmilzt gegen  $260^\circ$ . Kali- und Barythydrat zerlegen es in Kohlensäure, Ammoniak und Taurin.

Mit Silber und Quecksilberoxyd geht es, ähnlich wie das Creatin, Verbindungen ein.

#### 460. R. Gerstl, aus London, den 3. December.

In der vorletzten Sitzung hatten wir die folgenden Mittheilungen:

„Ueber Aethylphenylacetylen“, von T. M. Morgan. Behandelt man das von Glaser zuerst dargestellte Natriumderivat des Phenylacetylen mit Jodäthyl, so erhält man ein Produkt, aus welchem durch sorgfältiges Fractioniren eine farblose, bei  $201^\circ \text{C}$ . siedende Flüssigkeit, Aethylphenylacetylen, abgeschieden werden kann. Das Monobromid dieses Körpers giebt beim Digeriren mit Natriumacetat