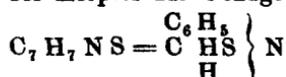


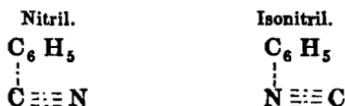
Die Zusammensetzung der Thioverbindung ist durch Bildungs- und Zersetzungsweise des Körpers zur Genüge gegeben. Die Formel



ist aber auch durch die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz festgestellt worden.

	Theorie.		Versuch.			
			I. 1)	II.	III.	IV.
C <sub>7</sub>	84	61.31	61.91	60.96	61.23	—
H <sub>7</sub>	7	5.11	5.45	5.46	5.46	—
N	14	10.22	—	—	—	—
S	32	23.36	—	—	—	23.70
	137	100.00.				

Was die Beziehung des Thioformanilids zu dem isomeren Thiobenzamid anlangt, so braucht kaum darauf hingewiesen zu werden, dass sie dieselbe ist, wie die zwischen den beiden Nitrilen, aus denen sie entstehen. Wenn man die beiden letzteren durch die Formeln



darstellt, so ist die Construction der denselben entsprechenden Thioverbindungen:



Diese Formeln deuten denn auch die Spaltungen der beiden Körper an. Während das Thiobenzamid durch Kochen mit den Alkalien in Schwefelwasserstoff, Benzoësäure (Phenylameisensäure) und Ammoniak zerlegt wird, liefert das Thioformanilid, wie bereits bemerkt wurde, Schwefelwasserstoff, Ameisensäure und Anilin (Phenylammoniak).

Ich beabsichtige, diese Untersuchung weiter fortzusetzen und hoffe demnächst im Stande zu sein, einerseits Mittheilungen über die Umbildungen des Thioformanilids zu machen, andererseits einige Thioformamide der übrigen Reihen zu beschreiben.

## Correspondenzen.

285. H. Schiff, aus Turin, 19. Mai 1877.

Nach einer Mittheilung von Parodi und Mascazzini (Gazz. chim.) kann Zink, behufs quantitativer Bestimmung desselben, auf elektrolytischem Wege in compakter Form auf einem Platindraht ab-

1) Nur einmal umkrystallisirt.

geschieden werden, wenn das Metall sich als Sulfat in Lösung befindet und letztere einen Ueberschuss von Ammoniumacetat enthält. Eisen und Blei müssen zuerst aus der Lösung entfernt werden. Eine sehr geringe Menge von Blei befördere übrigens die compacte Abscheidung des Zinks. Die Versuche wurden direct mit Zinkrzen angestellt und die Resultate zeigten mit anderen, auf gewichtsanalytischem Wege erhaltenen, genügende Uebereinstimmung. Aus derselben Lösung kann zuerst das Kupfer und dann, nach Zusatz von Ammoniak und Essigsäure, das Zink elektrolytisch abgeschieden werden. — Nach vorläufigen Versuchen ist es den Verfassern auch gelungen, das Blei in compacter Form abzuscheiden wenn es, bei Gegenwart von essigsauerm Alkali, sich als Tartrat in alkalischer Lösung befindet. Weitere Mittheilungen hierüber werden in Aussicht gestellt.

Mittelst eines aus zwei dünnen Drähten bestehenden Zinkplatin-elemente wird das Kupfer aus sehr verdünnten Lösungen seiner Salze als schwärzlicher Ueberzug auf dem Platindraht abgeschieden. Setzt man den mit Wasser gewaschenen aber nicht getrockneten Ueberzug nach L. Cresti (Gazz. chim.) einige Augenblicke einem Gemenge von Bromwasserstoff- und Bromdampf aus, wie man es durch Zersetzung von Bromkalium mittelst mässig concentrirter Schwefelsäure erhält, so nimmt der Kupferüberzug eine tief violette Farbe an, welche namentlich dann zu erkennen ist, wenn man den Platindraht auf einer Porzellanplatte abstreicht. Verfasser hält die violette Flüssigkeit für eine Lösung von Kupferbromür in Bromwasserstoff. Die Reaction ist sehr empfindlich und es genügen einige Cc. einer ein Milliontheil Kupfer enthaltenen Lösung, wenn man das Zinkplatinelement zwölf Stunden lang einwirken lässt.

Nach Versuchen von Cossa und Pecile zersetzt sich das Fluormagnesium schon bei mittlerer Temperatur mit den Sulfaten des Aluminiums und Berylliums unter Bildung der Fluorüre dieser beiden Metalle.

G. Cugini (Gazz. chim.) hat einige Versuche mit dem auf frischen Schnittflächen sich blau färbenden *Boletus luridus* angestellt, namentlich in Bezug auf die Angabe von Phipson, jene Färbung beruhe auf der Bildung eines Anilinfarbstoffs. Versuche, welche mit dem ausgepressten sauren Saft angestellt wurden, ergaben auch nicht eine einzige Reaction, welche etwa auf einen Anilinfarbstoff hindeutete, wohl aber sprechen sie gegen das Vorhandensein von Anilin oder eines seiner blau gefärbten Derivate. — Ich hebe hervor, dass die Blaufärbung auch durch eine geringe Menge von Ammoniak hervorgerufen, durch einen Ueberschuss desselben aber wieder zerstört wird. Jodlösung bewirkt eine braungrüne Färbung des Saftes.

A. und G. de Negri, nach deren früheren Angabe der Farbstoff der Purpurschnecke Indigotin und Indigroth enthalten soll, haben

nun auch den blauen Farbstoff der *Veillea limbosa* untersucht. Er verändert sich rasch nach dem Tode des Thieres, ist unlöslich in Aether, Chloroform, Benzin und Schwefelkohlenstoff, löst sich aber in Wasser zu einer beim Erhitzen gelb werdenden Flüssigkeit, welche durch Säuren roth, durch Alkalien amethystfarben gefärbt wird. Neutralisation des Alkohols durch eine Säure stellt die blaue Farbe nicht wieder her. Der Farbstoff sei gänzlich verschieden von demjenigen der Purpurschnecke und der Aplysien und unterscheide sich auch spectroscopisch von jenen durch den Mangel jeglichen Absorptionsbandes.

Durch continuirliche Extraction mittelst kochenden Aethers haben Paternò und Oglialoro aus *Lecanora atra* eine gelbe, krystallinische Substanz und ein Harz ausgezogen, welches letztere durch kalten Aether entfernt wird. Durch Chloroform wird die krystallinische Substanz in zwei Antheile zerlegt. Der in kaltem Chloroform lösliche Antheil bildet gelbliche Krystalle, welche in Zusammensetzung und Verhalten mit der Usninsäure übereinstimmen, deren Schmelzpunkt aber, vielleicht in Folge irgend einer Verunreinigung zu nur 175° statt 195° gefunden wurde. — Der nur in heissem Chloroform lösliche Theil scheidet sich beim Erkalten in farblosen Krystallen ab, welche sich in Benzol und in heissem Alkohol leicht lösen, bei 190° schmelzen und eine der Formel  $C_{19}H_{18}O_8$  entsprechende Zusammensetzung zeigen. Die als „Atranorsäure“ bezeichnete Verbindung reagirt nicht auf Lakmus, verbindet sich aber mit den Alkalien zu leicht löslichen, gelben Salzen, deren Lösungen sich beim Erhitzen unter Zersetzung braun färben. Beim Erwärmen der alkoholischen Lösung auf 150° entsteht ein in heissem Alkohol sehr löslicher, krystallinischer, bei 115° schmelzender Körper, der noch nicht näher untersucht ist. Kochendes Anilin erzeugt ein bei 156° schmelzendes krystallisirtes Derivat. — Auch aus Usninsäure werde durch Kochen mit überschüssigem Anilin ein bei 170° schmelzendes Anilid erhalten.

Paternò und Oglialoro ( *Gazz. chim.*) liessen auf in Aether vertheiltes Pikrotoxin Brom einwirken, bis die Flüssigkeit sich auch nach längerem Erwärmen nicht entfärbte. Es entsteht ein gelbliches Pulver, welches sich in heissem Alkohol löst und beim Erkalten der Lösung eine bromhaltige Substanz auskrystallisiren lässt, welche oberhalb 240° sich ohne zu schmelzen zersetzt und deren Zusammensetzung der Formel  $C_{15}H_{15}BrO_6$  (mit 21.5 pCt. Br) entspricht. In heissem Wasser ist dieser Körper fast unlöslich. — Der im Alkohol gelöst bleibende und auch in kochendem Wasser lösliche Körper schmilzt unter Zersetzung bei 246—248°, hat die Zusammensetzung  $C_{16}H_{18}O_7$  und besitzt die Eigenschaften einer schwachen Säure. Giebt man statt der früher von den Autoren für das Pikrotoxin vorgeschlagenen Formel demselben nunmehr die Formel  $C_{15}H_{16}O_6$ , so

hat man für Brompikrotoxid  $C_{15}H_{15}BrO_6$  und für Pikrotoxidhydrat  $C_{15}H_{16}O_6, H_2O$  entsprechend den beiden oben beschriebenen Verbindungen. Lässt man Pikrotoxidhydrat eine Stunde lang mit Acetylchlorür kochen, so entweicht Chlorwasserstoff, und nach dem Abdestilliren des überschüssigen Chlorürs bleibt eine harzige Masse, welche mit kochendem Alkohol behandelt, eine Substanz von den Eigenschaften des Pikrotoxids zurücklässt, während aus der Lösung beim Erkalten glänzende Blättchen eines bei  $202^\circ$  schmelzenden Diacetylderivats des Pikrotoxidhydrats  $(C_{15}H_{16}(C_2H_3O)_2O_7)$  auskrystallisiren. Die bei der Bereitung des Pikrotoxids, mittelst Einwirkung von Salzsäure auf in Aether suspendirtes Pikrotoxin, in der ätherischen Lösung verbleibende Substanz scheint ebenralls Pikrotoxidhydrat zu sein. — Bei Einwirkung von Brom auf eine heiss gesättigte wässrige Pikrotoxinlösung entstehen dieselben zwei Produkte, welche aus der Suspension in Aether erhalten wurden. Aus der vom ausgeschiedenen Bromderivat heiss abfiltrirten Lösung krystallisirt beim Erkalten das Pikrotoxidhydrat.

An den südwestlich von Padua sich hinziehenden Euganeischen Hügeln entspringen mehrere Thermalquellen, von welchen die nördlich gelegenen eine Temperatur von  $30-40^\circ$ , die südlicheren eine solche von  $80-90^\circ$  zeigen. G. Bizio theilt die Analyse von fünf dieser Quellen mit; es ergaben dieselben nichts besonders Bemerkenswerthes, oder etwa die medizinischen Wirkungen dieser Quellen Erklärendes. Geringe Mengen von Brom, Jod, Lithium und von Borsäure wurden nachgewiesen. Die Wasser besitzen schwach bituminösen Geruch und bei der Analyse zweier Quellengase wurden 3.8 und 11.9 Volumprocente Kohlenwasserstoff (als Methan berechnet) gefunden, während die Kohlensäure etwa  $\frac{1}{2}$  mehr beträgt. Auch die Analyse eines zu Schlambädern dienenden Absatzes wird mitge heilt.

286. G. Wagner, aus St. Petersburg, d. 12./24. Mai 1877.

Sitzung der russischen chemischen Gesellschaft  
am 5./17. Mai 1877.

Hr. A. Butlerow berichtet 1) für Hrn. G. Gustavson über Fortsetzung der in der vorigen Correspondenz besprochenen Untersuchungen, welche die Einwirkung von Aluminiumbromid haltigem Brom auf aromatische Kohlenwasserstoffe zum Gegenstande haben. Cymol (aus der Fabrik von Kahlbaum; Siedep.  $174-175^\circ$ ) zerfällt, wenn es zum überschüssigen Brom, in welchem etwas Aluminiumbromid gelöst ist, bei  $0^\circ$  hinzugesetzt wird, gemäss der Gleichung:



in Pentabromtoluol (krystallisirt aus warmem Benzol in langen