

Erhitzen auf 150° , 4) HgCl_2 , RbCl . Mit AuCl_3 erhielt Hr. Goddeffroy $\text{AuCl}_3 \cdot \text{RbCl}$ und $\text{AuCl}_3 \cdot \text{CsCl}$.

Hr. F. A. Flückiger hat aus dem Gurjunbalsam ein indifferentes Harz in krystallisirter Form isolirt, welches die Zusammensetzung $\text{C}_{28}\text{H}_{46}\text{O}_2$ besass.

In den *Annal. d. Physik u. Chemie* (Bd. III, 1) beschreiben die HH. J. J. Mackenzie und E. L. Nichols Beobachtungen über die Volumvermehrung der Flüssigkeiten durch Absorption von Gasen. Sie haben vorläufig nur die Absorption der Kohlensäure durch Wasser studirt und die Volumzunahme in eigens construirten und beschriebenen Apparaten bei verschiedenen Temperaturen gemessen. Aus ihren Versuchen leiten sie das Gesetz ab: Die Ausdehnung der absorbirenden Flüssigkeit ist direct proportional der absorbirten Gasmenge.

80. H. Schiff, aus Turin, 10. Februar 1878.

Im Anschluss an seine Untersuchungen über die Reduction des Kaliumchlorats theilt D. Tommasi (*Istituto lombardo* [2] Vol. X) noch mit, dass auch in den verdünnten wässerigen Lösungen der Chlorate von Kupfer, Blei, Natrium und Barium durch Natriumamalgam keine Reduction zu Chlorür erfolge. Eine vollständige Reduction der Chlorsäure wird dagegen durch Zink und Schwefelsäure bewirkt; durch Zink allein nur eine theilweise. Beim Kupferchlorat wächst die durch Zink allein reducirte Menge von Chlorsäure mit Zunahme der Temperatur oder auch, wenn man der Lösung Kupfersulfat zufügt, wo dann durch die Zersetzung des Sulfats Wärme frei wird. In den Lösungen von Kupferchlorat wird auch durch Cadmium, Aluminium und Eisen eine theilweise Reduction bewirkt. Aluminium wirkt auch reducirend auf Bleichlorat, während Cadmium und Eisen auf dasselbe ohne Wirkung sind. Quecksilberchlorat wird weder durch Zink oder Natriumamalgam, noch durch Zinn, Aluminium oder Kupfer zu Chlorid reducirt. Auch auf Lösungen von Chlorsäure wirkt Natriumamalgam nicht reducirend, aber durch Zink und Schwefelsäure wird sie vollständig reducirt. Mit Zink allein betrug der reducirte Antheil nach hundertstündiger Einwirkung etwa 14 pCt. Nach sechsständiger Einwirkung von Aluminium auf Lösungen von Chlorsäure enthielt das Filtrat nur eine Spur von Chlorür. Bei den Lösungen des Kupferchlorats ist der Grad der Verdünnung ohne Einfluss auf die Menge der durch Zink zu reducirenden Chlorsäure.

T. Brugnatelli (*Gazz. chim.* p. 16) empfiehlt seitlich tubulirte Kolben zur raschen Verdampfung von grösseren Flüssigkeitsmengen. Der durch den Tubulus eintretende Luftstrom bewirkt zwar eine Ab-

kühlung der Flüssigkeit bis unterhalb des Siedepunkts, da aber die sich entbindenden Dämpfe beständig durch den Luftstrom fortgeführt werden, so wird die Verdampfung beträchtlich begünstigt. Bei gleicher Wärmequelle und in derselben Zeit und aus demselben Kolben konnte bei offener Tubulatur etwa 30 pCt. mehr Wasser verdampft werden als bei geschlossener. Bei zwei diametral gegenüber stehenden Tubulaturen wurde etwa 50 pCt. Wasser mehr verdampft. Die Kolben sind durch eine Zufussvorrichtung beständig bis in die Nähe der Tubuli gefüllt zu erhalten.

P. Froda (Gazz. chim. p. 9) setzt verdünnten Lösungen von käuflichem Tannin, von Salicin und von Amygdalin grössere Mengen von Glycose und etwas Hefe zu und findet, dass ein Theil der Glycose abgehoren werden kann. Da nun in Tanninlösung eben so wenig durch Hefe Gährung eintrete, wie in Lösungen von Salicin und Amygdalin und da diese Letzteren unzweifelhaft Glycoside sind, so glaubt der Autor sich zum Schlusse berechtigt (?), auch das Tannin müsse ein Glycosid sein. Er sucht dann den Nachweis zu liefern, dass in den aus diesen drei Körpern zu erhaltenden Gemischen ihrer Spaltungsprodukte durch Hefe Gährung eintrete. Die von ihm zu diesem Zwecke ausgeführten und beschriebenen Operationen mussten aber zu nahezu reinen Zuckerlösungen führen. — In einer Versuchsreihe wird Tannin mit Kali behandelt, dann mit Essigsäure übersättigt und mit Hefe versetzt. Wie zu erwarten, ist in diesem Falle keine Gährung eingetreten. In diesem Falle kann aber, nach Behandlung mit Kali und Essigsäure, die Digallussäure nicht mehr als Glycoseverbindung vorhanden sein und es ist von dem Verfasser, gegen seine Absicht, der Beweis geliefert worden, dass auch in einem Gemische von Digallussäure mit wenig Glycose, letztere nicht durch Hefe in Gährung versetzt wird. Allerdings nimmt der Verfasser an, Glycoside könnten sich schon bilden, wenn ihre Constituenten in wässriger Lösung zusammenträfen, und in dieser Weise glaubt er sogar, die Zusammensetzung des Digallussäureglycosids, mittelst Ausgährung des überschüssig zugesetzten Zuckers, quantitativ feststellen zu können. Ein irgendwie folgerichtiger Schluss auf die Constitution des Tannins scheint aus den hier besprochenen Versuchen nicht gezogen werden zu können, aber trotz derselben hält es Ihr Correspondent immer noch für sehr wahrscheinlich, dass der in den Galläpfeln enthaltene unveränderte Gerbstoff aus einem sehr leicht zersetzbaren Digallussäureglycosid bestehe.

P. Froda giebt ferner an, bei fünfstündigem Kochen einer mit Arsensäure versetzten concentrirten weingeistigen Lösung von Gallussäure nicht Digallussäure, sondern eine krystallinische Substanz erhalten zu haben. Nach (unvollständiger!) Abscheidung der Arsensäure durch Schwefelwasserstoff, Concentration, Zusatz von (nicht

gereinigtem?) Aether und Eindampfen der Lösung erhält er einen amorphen Rückstand, aus welchem die Digallussäure nach einem früher von mir angegebenen Verfahren (Abscheidung durch Kochsalz etc.) leicht rein zu erhalten gewesen wäre. Statt dessen hat Froda den grössten Theil der Digallussäure gewissenhaft fortgereinigt und begnügt sich mit den weniger löslichen Nebenprodukten, welche er zuerst (Privatmittheilung) für ein arsenhaltiges Gallussäurederivat erklärte. „Der Beweis, dass es sich um ein chemisches Individuum handele, sei nicht weiter zu liefern, da die Substanz ja krystallinisch sei“¹⁾.

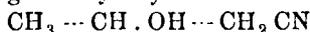
Ueber die Borsäure- und Salmiak-Gewinnung auf der Insel Vulcano habe ich durch verschiedene Freunde Mittheilungen erhalten, zuletzt durch A. Cossa, welcher die Insel im letzten Oktober besuchte. Die Ausbeute an Borsäure beträgt nur 4000 Kgr. jährlich; die betreffenden technischen Notizen habe ich J. Post's Zeitschrift für chemische Industrie zugewiesen, aber einige mir von Cossa gegebene historische Notizen mögen hier eine Stelle finden, um so mehr als dieselben weder in die neueste Ausgabe von Gmelin-Kraut, noch in andere Handbücher übergegangen sind. Es scheint Cossa zweifelhaft, dass die Borsäure auf Vulcano, wie Dana angiebt, durch Dr. Holland entdeckt worden sei. Die erste sichere Nachricht befindet sich in einem am 31. Juli 1819 von Messina aus an Arago gerichteten Brief (Ann. phys. chim. [2] XI, p. 443), worin Lucas anzeigt, dass er in Gemeinschaft mit dem Apotheker Goacchino Arrosto aus Messina, Borsäure in den Salzkrusten entdeckt habe, welche die Innenwände des Kraters von Vulcano bekleiden. Dieselbe ist 1822 zuerst von Stromeyer analysirt worden (Poggendorf Vol. I.) und fand sich nur durch eine Spur Schwefel verunreinigt. Es war ferner die Borsäure von Vulcano, worin R. Warington Stickstoffbor auffand (Chemical Gazette 1854, pag 417) und die Aufmerksamkeit der Chemiker auf die Hypothese lenkte, dass etwa das gleichzeitige

¹⁾ Der Verfasser hatte die Güte, mir ein Präparat seines Produkts zur Untersuchung zuzusenden. Aus der getrockneten Substanz konnte durch absoluten Aether Gallussäureäther und eine geringe Menge eines anderen Körpers (wahrscheinlich Pyrogallol) ausgezogen werden. Dem mit Aether behandelten Rückstand entzog Wasser viel Digallussäure und Arsensäure und es hinterblieb Gallussäure mit wenig Ellagsäure und etwas Schwefelarsen. Ausserdem war noch ein Körper von starkem Merkaptangeruch vorhanden. Die Ellagsäure wurde durch die Rothfärbung mit rother Salpetersäure und Wasser nachgewiesen. Der Gallussäureäther wurde durch Erwärmen mit Sodalösung in Ellagsäure ungewandelt und diese wie vorstehend erkannt. Die der Gallussäure beigemengte Spur von Ellagsäure ist wahrscheinlich beim Eintrocknen der Gallussäure in Gegenwart von Arsensäure entstanden. Der von Froda constant bei 210° gefundene Schmelzpunkt seiner „einheitlichen“ Substanz bezieht sich ohne Zweifel auf Gallussäure, da der Gallussäureäther wasserfrei bei 150° und die Gallussäure gegen 210° schmilzt. — Diese Resultate meiner Prüfung habe ich Hrn. Froda bereits im Oktober, drei Monate vor seiner Veröffentlichung, mittheilen lassen.

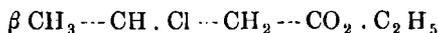
H. S.

Auftreten von Borsäure und Ammoniaksalzen aus der Zersetzung von Stickstoffbor durch Wasserdampf hergeleitet werden könne.

Im hiesigen Laboratorium hat L. Balbiano die Untersuchungen über Chlorbuttersäure fortgesetzt. Wird Chlorbuttersäureäther durch die theoretisch erforderliche Menge von weingeistigem oder wässrigem Kalihydrat bei einer Temperatur von unterhalb 50° , oder auch durch Barytwasser zersetzt, so entsteht feste Crotonsäure vom Schmelzpunkt 71° neben einer geringen Menge von Oxybuttersäure. Zink- und Bariumsalz dieser Letzteren, mittelst der Carbonate dargestellt, sind sehr lösliche, zerfließliche Verbindungen, welche nicht krystallisirt erhalten werden konnten. Das wenig lösliche Silbersalz krystallisirt in verfilzten, feinen Nadeln. Das Natronsalz kann aus absolutem Weingeist in farblosen Krystallkrusten erhalten werden. Wird das Natronsalz durch Schwefelsäure zersetzt und die Lösung mit Aether behandelt, so hinterlässt der Aether beim Verdunsten eine in Wasser und Alkohol sehr lösliche, dickflüssige Masse, welche auch nach längerem Stehen im Exsiccator nicht krystallisirt. Die entstandene Oxybuttersäure scheint identisch zu sein mit der Säure β , welche Wislicenus durch Hydrogenation der Acetylessigsäure und Markownikoff durch Verseifung des Cyanhydrins



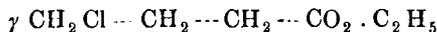
erhielt und der als Ausgangspunkt dienende Chlorbuttersäureäther hätte hiernach die Constitution:



und nicht diejenige



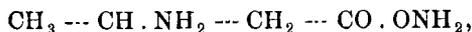
während die Formel



bereits durch die Umwandlung in feste Crotonsäure ausgeschlossen ist.

Für die Formel β spricht auch die Leichtigkeit, womit durch Alkalien und alkalische Erden Crotonsäure gebildet wird, sofern Wislicenus nachgewiesen hat, dass die β Oxybuttersäure schon bei 120° unter Wasserverlust in Crotonsäure übergeht.

Bei Einwirkung von überschüssigem weingeistigen Ammoniak auf Chlorbuttersäureäther erhielt Balbiano das Amid der β -Amidobuttersäure



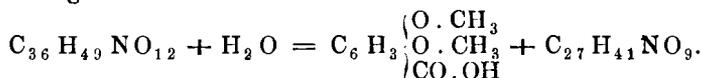
welches als in orangefarbenen Tafeln krystallisirendes Chloroplatinat abgeschieden wurde. Letzteres ist kaum in Alkohol und Aether löslich, aber es kann aus heissem Wasser umkrystallisirt werden. Es soll daraus die β -Amidobuttersäure dargestellt werden. — Die Isochlorbuttersäure soll in ganz derselben Richtung hin untersucht werden. Tritt das Chlor etwa in die Gruppe CH der Isobuttersäure ein,

so kann die Bildung einer mit der Acetonsäure von Städeler und mit der Isooxybuttersäure von Markownikoff identischer Oxyssäure erwartet werden, welche dann in ähnlicher Weise zu entsprechenden Amidosäure gelangen lassen wird.

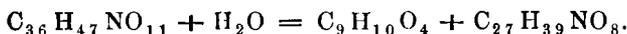
81. R. Gerstl, aus London, den 13. Februar.

In der Sitzung der Chemischen Gesellschaft am 7. d. M. hatten wir die folgenden Mittheilungen:

„Alkaloide des *Aconitum ferox*“ von C. R. Alder Wright und A. P. Luff. Verfasser fanden, dass Pseudaconitin, die wirksame krystallinische Base vorgenannter Pflanze, in reinem Zustande durch die Formel $C_{36}H_{49}NO_{12}$ ausgedrückt wird. Sie kann durch Berührung mit dünner Salzsäure leicht entwässert werden, wobei sie in Apopseudaconitin $C_{36}H_{47}NO_{11}$ übergeht; aus diesem Grunde ist Vorsicht beim Ansäuern des Alkohols, der zum Ausziehen des Pseudaconitins aus den Wurzeln gebraucht wird, nöthig, weil sonst diese Base mehr oder weniger in Apopseudaconitin übergeführt wird. Die aus früheren Experimenten abgeleitete Formel $C_{36}H_{49}NO_{11}$ ¹⁾ ist somit unrichtig; das in denselben benutzte Material war eine Mischung beider Basen. Pseudaconitin bildet ein gut krystallisirbares Nitrat; mit Aetzalkalien in alkoholischer Lösung auf 100° erhitzt, zerfällt es in Dimethylprotocatechusäure und eine neue, von den Verfasser „Pseudaconin“ genannte Base



Geht die Einwirkung in zugeschmolzenen Röhren bei 140° vor sich, so bildet sich durch Elimination von Wasser und darauffolgender Verseifung des entstandenen Apopseudaconitins, Apopseudaconin, $C_{27}H_{39}NO_8$, nach der Gleichung



Die Reactionen wurden quantitativ controllirt und die Säure wurde mit aus andern Quellen gewonnener Dimethylprotocatechusäure verglichen. Pseudaconitin verseift sich mit Mineralsäuren, doch nicht so gut wie mit Alkalien; mit organischen Säuren (Essig-, Weinsäure) verseift es sich nicht, erleidet aber anderweitige Veränderungen.

Die Abkömmlinge, Pseudaconin und Apopseudaconin, sind nicht krystallisirbar, ebenso wenig sind es ihre Salze; ihre Lösungen in Wasser schmecken bitter, besitzen aber nicht die physiologischen Wirkungen der Aconitwurzel.

¹⁾ Diese Berichte VIII, 1466.