

446. H. Schiff, aus Turin, den 19. Juli 1878.

Die bisher zur Erklärung des Auftretens der Borsäure in den toskanischen Maremmen ersonnenen Hypothesen sind durch E. Bechi (*Atti dei Lincei*, Vol. II) einer kritischen Durchsicht unterworfen worden und es ergibt sich daraus, dass sämtliche Hypothesen unzureichend seien oder sich den zu erklärenden Erscheinungen nicht anschliessen. Bechi verwirft nunmehr auch eine früher von ihm selbst aufgestellte Ansicht bezüglich der Zersetzung von Hayesit (Calciumborat) durch Wasserdampf, sowie eine ähnliche neuere von Dienlafait, eine ähnliche Zersetzung von Boracit betreffend. Neuere Versuche haben Bechi ergeben, dass diese Borate durch überhitzte Wasserdämpfe viel zu rasch zersetzt werden und diese den ganzen Borsäuregehalt in der Art rasch mit sich fortführen, dass die Soffioni sehr viel reicher an Borsäure sein müssten, als sie es wirklich sind. Auch müssten ungeheuer Lager dieser Minerale in der Nähe der Soffioni existiren; es ist aber Bechi trotz aller Nachforschungen und Bohrversuche nicht gelungen, auch nur irgend erhebliche Mengen von Boracit in den Maremmen aufzufinden. — Dagegen sei der ophiolithische Serpentin, dessen Kette in Mittelitalien mit der Längenausdehnung der Soffioni parallel läuft, beständig borsäurehaltig. Diese Säure finde sich darin wahrscheinlich als Magnesiumborosilicat. Ausserdem enthält das Gestein Schwefelkies, Kalkopyrit und etwa 0.1 pro mille Stickstoff. Wird das Gestein in einer kleinen, eisernen Gasretorte in kohlenensäurehaltigem Wasserdampf auf 300° erhitzt, und die Dämpfe in ein grösseres Wasserbassin geleitet, so beobachtet man geradezu dieselben Erscheinungen, wie bei den Soffioni. Das Wasser enthält Borsäure und Ammoniaksalze, es wird durch ausgeschiedenen Schwefel milchig getrübt, während reichlich Schwefelwasserstoff entweicht. Bechi glaubt, dass die Annahme einer sehr langsamen Zersetzung der Serpentine durch Wasserdampf, die zur Erklärung der Phänomene der Borsäure-Soffioni angemessenste Hypothese abgäbe. Bei seiner Durchforschung des Serpentin von Montecatini (bei Volterra) hat Bechi übrigens einmal ein Nest von Datolith (Calciumborosilicat) aufgefunden.

Fr. Sestini. (*Stazioni agrar. ital.* VII, p. 10) legt ausführlich die Methode dar, wonach er aus der Nussholzwurzel Glycyrrhizin im Grossen dar gestellt hat. Die lufttrockene Wurzel ergab ihm 3.3 pCt., die bei 110° getrocknete 6.3 pCt. Nach seinen Versuchen ist das Glykosid in der Wurzel als Kalkverbindung, in geringer Menge auch wohl als Kaliverbindung enthalten. Eine Ammoniakverbindung (Roussin) sei nicht vorhanden. Die beim Erwärmen mit Kalk oder Magnesia sich entwickelnde geringe Menge von Ammoniak rühre von der Zersetzung von Asparagin her. Sestini beschreibt eine Kalkverbindung

$5\text{C}_{24}\text{H}_{36}\text{O}_9$, 3CaO bei 110° und eine Barytverbindung $5\text{C}_{24}\text{H}_{36}\text{O}_9$, 3BaO bei 110° als durchscheinende, amorphe, in Wasser lösliche Massen. Ueber Spaltung und Spaltungsprodukte ist nichts angegeben.

P. Perotti. (Lycealprogramm von Cagliari) beschreibt Vorrichtungen, womit es ihm gelingt die Bestandtheile von explosiven Gasgemischen, ohne Explosion, langsam und in beliebiger Zeitdauer zur Verbindung gelangen zu lassen. Das eine dieser Mittel besteht in dunkeln Entladungen bei allwälig wechselnder Stromintensität. Je nach letzterer können die Bestandtheile von etwa 30ccm Knallgas in 3 Minuten oder auch in 6 Stunden zu Wasser vereinigt werden. Die Einrichtung des Apparates ist ohne die beigegebene Abbildung nicht leicht verständlich. — Ein zweites Mittel besteht in einem kleinen, dünnen Platinblech, welches in die Wölbung der Glasröhre eingelöthet ist. Dasselbe wird in der Nähe des Focus eines durch einen concaven Spiegel oder durch eine Linse gesammelten Strahlenkegels mehr oder minder erwärmt. Chlorwasserstoffknallgas, unter dünneren oder dickeren (mindestens 10 cm) Schichten von concentrirter Alaunlösung dem directen Sonnenlicht ausgesetzt, verbindet sich ohne Explosion zu Salzsäure. Der durch eine mit Alaunlösung gefüllte Gaskugel gesammelte convergirte Strahlenbüschel bewirkt dagegen sofortige Explosion des Chlorknallgases.

F. Selmi (Accad. di Bologna Ser. III, Vol. 8) hat aufs Neue und wiederholt Gelegenheit gehabt zu beobachten, dass in Weingeist aufbewahrte menschliche Leichentheile, namentlich der Eingeweide, bei ihrer Zersetzung eine leicht flüchtige, phosphorhaltige Substanz liefern können. Diese ist in Schwefelkohlenstoff und in Aether löslich, wird durch Silbernitrat braun gefällt und ist, nach den damit angestellten und in der Abhandlung dargelegten Versuche, jedenfalls kein Phosphorwasserstoff. Eine ganz ähnliche Substanz entsteht auch bei langsamer Fäulniss von Eiweis oder von Eidottern. F. Selmi bespricht bei dieser Gelegenheit eine Reihe von Beobachtungen über die sehr viel raschere Gasentwicklung, welche bei Zusatz sehr geringer Phosphormengen zu Zink und sehr verdünnte Schwefelsäure bewirkt wird und in welcher Weise man hieraus beim Nachweis des Phosphors mittelst der Wasserstoffflamme Vortheil ziehen können. Eine Reihe von Einzelbeobachtungen über Nachweis des Arsens (dasselbst Vol. 9) entnehme ich nur einige Bemerkungen über die Flüchtigkeit der arsenigen Säure. Selmi findet, dass sich dieselbe bei viel niedriger Temperatur verflüchtigt, als man gewöhnlich angegeben findet. Ein geringe Menge ward in einem Schälchen mit aufgedecktem Uhrglas erhitzt. Unterhalb 110° zeigt das Uhrglas nach 5 Stunden einen sehr geringen Anflug. Bei 125° genügen $2\frac{1}{2}$ Stunden um einen sehr merklichen Anflug zu erzeugen. Bei 150° ist derselbe in weit kürzerer Zeit bereits beträchtlich. — Um Blutfarbstoff auf gefärb-

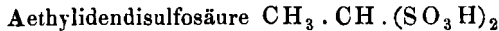
ten Zeugen zu entdecken, empfiehlt Selmi (daselbst Vol. 9) eine genauere beschriebene Modification eines von Sonnenschein angegebenen Verfahrens mittelst Natriumwolframat und ammoniakalischem Ammoniak.

Wird eine stark alkalische Lösung von Blutlaugensalz mit frisch gefälltem Eisenoxydhydrat geschüttelt, so wird nach F. Selmi (*Gazzetta medica di Bologna Ser. VI, Vol. 1*) ein Theil des Ferrocyanürs in Ferrocyanid verwandelt. Es sei deshalb bei der Prüfung auf Blausäure oder auf Stickstoff mittelst Bildung von Berlinerblau der Zusatz von überschüssigem Eisenoxydsalz zu vermeiden.

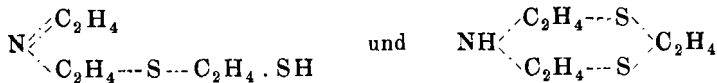
In öfteren Fällen, wenn nach dem Ansäuern mit Salzsäure nur ein geringer blauer Niederschlag oder nur eine blaugrüne Färbung entstehe, konnte durch Zusatz von Eisenoxydulsalz ein reichlicherer Niederschlag erhalten werden. Cyanquecksilber werde zum Nachweis der Blausäure am Besten durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Es sei jedoch die weitere Verarbeitung sogleich vorzunehmen, da im anderen Falle Sulfoeyansäure entstehen könne.

Nach F. Selmi (l. c.) hat das Verhalten der Jodsäure zu Strychnin etwas für dieses Alkaloid Charakteristisches, wenn man eine Lösung der Jodsäure in Schwefelsäure anwendet. Strychnin mit einer geringen Menge dieser Lösung befeuchtet, färbe sich zuerst gelb, später ziegelroth und die Farbe gehe dann sehr langsam in ein lebhaftes Violettroth über.

J. Guareschi (Privatmittheilung) hat von der bei Oxydation des Thialdins und des Thialdehyds mittelst Kaliumpermanganat entstehenden Disulfosäure die Salze von Kalium, Natrium, Barium, Calcium, Magnesium, Zink, Cadmium und Kupfer dargestellt und analysirt. Die Salze sind sämmtlich krystallisirt, löslich in Wasser, unlöslich in Weingeist. Die freie Säure ist syrupös. Die Säure und ihre Salze weichen in ihren Eigenschaften von denjenigen der Aethylen-disulfosäure und ihrer Salze ab und die erhaltene Disulfosäure sei daher als

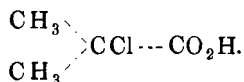


zu betrachten, wofür ihre Entstehung aus einem Derivat des Acetaldehyds bereits a priori spricht. Die Entstehung der Disulfosäure macht sehr wahrscheinlich, dass mindestens eines der Aethylidene des Thialdins an zwei Schwefelatome gebunden sei und von den vielen, früher vorgeschlagenen Formeln seien nur zunächst die beiden

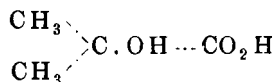


einer eingehenderen Discussion zu unterziehen, wofür Guareschi jetzt das nöthige experimentelle Material sammelt.

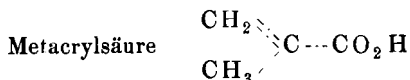
Im Turiner Laboratorium hat L. Balbiano die Einwirkung von Chlor auf Isobuttersäure studirt. Lässt man die Säure bei 90—95° ein Molekül Chlor absorbiren, ätherificirt sogleich das Produkt und unterwirft es einer häufig wiederholten fractionirten Destillation, so erhält man $\frac{1}{3}$ der berechneten Menge einer constant bei 147—150° siedenden Flüssigkeit. Der Hauptantheil siedet bei 749 mm bei 148.5° bis 149.5° (corr.), hat eine Dichte von 1.062 bei 0° und erweist sich als der Aether der Chlorisobuttersäure von der Constitution



Letztere wurde durch Ueberführung in eine Oxysäure festgestellt, welche sich als mit der Acetonsäure von Städeler und mit der Dimetoxalsäure von Frankland und Duppa identisch ergab und diesen letzteren Säuren kommt die Constitution

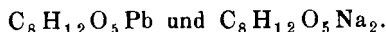


zu. Das Produkt der Einwirkung molekularer Mengen von Alkalien oder Erdalkalien wird zunächst vom gebildeten Alkohol befreit, mit Schwefelsäure gesättigt und mit dem 5fachen Volum Aether ausgeschüttelt. Die filtrirte Aetherlösung hinterlässt beim Eindunsten eine dicke Flüssigkeit, die nach einiger Zeit theilweise krystallirt. Die gereinigten Krystalle bilden das Hauptprodukt der Reaction und sind die oben erwähnte Oxyisobuttersäure. Der davon durch die Filtrirpumpe getrennte, flüssige, ölige Antheil entsteht nur in geringer Menge. Es ist eine ungesättigte Säure, die sich direct mit Brom zu einer ebenfalls öligen Säure verbindet. Die ungesättigte Säure ist mit grösster Wahrscheinlichkeit



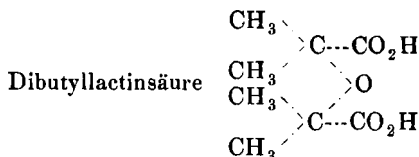
entstanden durch Elimination von Salzsäure

Bei Zusatz des Aethers zu dem mit Schwefelsäure versetzten Reactionsprodukt entsteht sogleich ein flockiger, weisser, amorpher Niederschlag. Derselbe ist wenig in Alkohol, dagegen leicht mit stark saurer Reaction in Wasser löslich und wird daraus durch Aetherzusatz sogleich gefällt. Das durch Fällung erhaltene Bleisalz, sowie das durch Sättigung dargestellte Natronsalz führten zu den Formeln:



Die Säure ist hiernach zweibasisch und kann als ein (wahrscheinlich

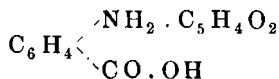
alkoholisches) Anhydrid aus zwei Molekülen der obigen Oxyisobuttersäure oder als



betrachtet werden.

Sie ist eine farblose, amorphe, leimartig eintrocknende Substanz, welche bei 120° anfängt sich zu färben und bei 150° unter Zersetzung schmilzt. Silber- und Kupfersalz sind gelatinöse Niederschläge.

An ein Furfuolderivat des Benzidins, welches ich in diesen Berichten XI, 832 kurz erwähnt habe, reihen sich ähnliche Derivate anderer aromatischer Amine, welche, wie z. B. Diphenylamin, Metatoluyldiamin, mit dem Furfurol und Säure metallisch glänzende Salze bilden, welche sich mit prachtvoll karmoisinrother Farbe in Weingeist lösen. Bei der Bildung der Basen wird für jedes NH₂ unter Wasserabscheidung ein C₅H₄O₂ aufgenommen, und bei der Bildung der Chlorhydrate tritt für jedes HCl auch wieder ein H₂O in die Verbindung ein, so dass die Chlorhydrate wieder die Elemente der Constituenten vollständig enthalten. Die Chlorhydrate zersetzen sich auch leicht unter Entfärbung in Furfurol und in Chlorhydrat des aromatischen Amins, namentlich im directen Sonnenlicht. Die früher (1870) von Stenhouse erhaltenen Furfuolderivate des Anilins und Toluidins schliessen sich zwar ihren Eigenschaften, nicht aber ihrer Zusammensetzung nach, an obige Verbindungen an, während von dem von Ladenburg beschriebenen Furfuolderivat des Orthotoluyldiamins (Diese Berichte XI, 595) gerade das Umgekehrte gesagt werden kann. Nach dem Vorgehenden war zu vermuthen, dass ein Amin, welches die Carboxylgruppe und somit ein Säureelement in sich einschliesst, sich direct mit dem Furfurol vereinigen müsse. Es hat sich diese Vermuthung auch für die Amidobenzoësäure (Meta) bestätigt. Beide Körper vereinigen sich direct oder auch bei Anwendung der wässerigen Lösung der Säure. Die Verbindung



bildet kleine, rothgrüne, metallglänzende Nadeln, welche in Masse blauschwarz aussehen und sich mit prachtvoll rother Farbe in Weingeist lösen. — Die Monamine und Amidosäuren der Fettkörpergruppe verhalten sich gegen Furfurol verschieden von den entsprechenden aromatischen Verbindungen und nur mit Harnstoff und Allantoin

(vgl. diese Berichte X, 773) konnten Derivate mit ähnlichen Eigenschaften erhalten werden. — Amidobenzoëssäure vereinigt sich auch noch mit anderen Aldehyden.

447. R. Gerstl, aus London, den 10. Juli 1878.

Die in der Sitzung der Chemischen Gesellschaft vom 20. v. M., der letzten der Session 1877—78, eingegangenen Mittheilungen waren:

Stenhouse und Groves, „Ueber β -Naphtachinon“. Diese in einer früheren Mittheilung erwähnte Substanz liefert mit Salpetersäure behandelt Mononitro- β -Naphtachinon, $C_{10}H_5(NO_2)O_2$, in rothen Krystallen, die durch Schwefligsäure oder Jodwasserstoffsäure zu zwei mit Amidohydrochinon und Nitrohydrochinon correspondirenden Körpern reducirt werden. Mit verdünnter Schwefelsäure behandelt giebt β -Naphtachinon eine dunkel gefärbte Substanz, die bei Reduction weisse Krystalle und bei Oxydation orangegelbe Prismen liefert; die drei Verbindungen stehen muthmasslich in demselben Verhältnisse zu einander wie grünes Hydrochinon, Hydrochinon und Chinon in der Benzolreihe. Das neue Chinon besitzt die Formel $C_{20}H_{10}O_4$. Die weissen Krystalle oxydiren sich leicht in Berührung mit Luft und haben dann die Formel $C_{20}H_{10}(OH)_4$. Verfasser sahen diese Verbindung für einen Abkömmling von α -Dinaphthyl an und bezeichnen ihn als Dinaphtyl-Dichinol und sein Chinon als Dinaphtyldichinon.

G. Harrow, „Pyrowein- und Carbopyroweinsäure“. Durch Behandlung von Diacetobernsteinsäure mit verdünnter Schwefelsäure wurde ein Gemenge von einer krystallinischen und einer öligen Substanz erhalten. Die letztere, durch Destillation gereinigt, siedet bei $208-209^{\circ}$, besitzt die Formel $C_9H_{12}O_3$, und wird durch verdünntes Aetznatron in Alkohol und eine bei 135° schmelzende Säure von der Zusammensetzung $C_7H_8O_3$ zerlegt; diese letztere Säure erwies sich als Pyroweinsäure von Wislicenus und Stadincki. Die vorher genannte krystallinische Substanz bestand aus einer bei 230° schmelzenden, nach der Formel $C_8H_8O_5$ zusammengesetzten Säure und dem in Plättchen krystallisirenden Aether dieser Säure.

W. Foster, „Einwirkung alkalischer Hypobromite auf Ammonsalze, Harnstoff und Oxamid“. Im Ganzen findet Verfasser die Angabe früherer Untersucher richtig, darunter die, dass Oxamid nur etwa drei Viertel seines Stickstoffs abgiebt. Betreffs der Form, in welcher sich der zurückbleibende Stickstoff befindet, glaubt Verfasser aus seinen Versuchen schliessen zu können, dass er als Nitrat existire, obgleich allgemeine Betrachtungen auf Cyanat weisen. Oxamid wird

vom Verfasser als $C_4 \left\{ \begin{array}{l} (NH)_3 \\ NHHO \\ (HO)_3 \end{array} \right.$ construirt.