

565. G. Wagner, aus St. Petersburg, am 13./25. November.

Sitzung der chemischen Section der russischen physico-chemischen Gesellschaft am 2./14. November 1878.

Hr. Menshutkin verliest eine „die Aetherification tertiärer Alkohole und Phenole“ besprechende Abhandlung. Der Entstehungsprocess essigsaurer Aether tertiärer Alkohole beim Erhitzen molekularer Mengen der Säure und der Alkohole weicht in einigen Stücken von demjenigen der primären und secundären ab. Nur in den ersten Stunden verläuft ihre Aetherification unter gleichen Bedingungen; später treten Anomalien auf. Die Reactionsprodukte bestehen nicht mehr nur aus Säure, Alkohol, Wasser und Ester, sondern es gesellen sich zu ihnen noch Kohlenwasserstoffe der Aethylenreihe. So hat Hr. Menshutkin die Entstehung von Isobutylen, und zwar in beträchtlicher Quantität, beim Erhitzen molekularer Mengen Essigsäure und Trimethylcarbinol auf 154° constatiren können. Seine Versuche haben nämlich Folgendes ergeben:

0.2455 g des Gemisches haben nach 144stündigem Erhitzen 23 ccm Isobutylen bei 17° und 757.8 mm geliefert;

0.1565 g nach 72stündigem 14.5 ccm bei 17° und 750.1 mm;

0.313 g nach 96 stündigem 28 ccm bei 17° und 750.1 mm;

0.2778 g nach 144stündigem 26.5 ccm bei 17.5° 750 mm.

Reducirt man die Volumina auf 0° und 760 mm Druck, so werden folgende Werthe, welche die Anzahl der aus je 0.1 g des Gemisches entstehenden ccm Isobutylens ausdrücken, erhalten:

Stunden . . .	72	96	144
ccm Isobutylen	{ 8.44	8.15	8.62
			8.69.

Aus dieser Zusammenstellung geht hervor, dass bei der gegebenen Temperatur nicht die ganze Menge des Esters¹⁾ in Kohlenwasserstoff und Säure zerfällt, sondern dass die Menge des entstehenden Isobutylens beschränkt ist. In Folge der Isobutylenbildung wird aber der normale Reactionsverlauf zwischen Säure und Alkohol in Störung gebracht. Während nämlich beim normalen Aetherificationsgange die Menge der rückständigen Säure zu der des Alkohols, wie des entstehenden Esters zu der des gebildeten Wassers in jedem Momente der Action in molekularem Verhältnisse steht, ist das Verhältniss der Mengen dieser Substanzen zu einander in dem in Rede stehendem Falle complicirter. Das Verhältniss derselben nach dem Erschöpfen der Reaction kann durch eine Gleichung veranschaulicht werden.

¹⁾ Durch specielle Experimente hat Hr. Menshutkin sich überzeugt, dass weder Trimethylcarbinol noch Diäthylmethylcarbinol bei andauerndem Erhitzen auf 154° zersetzt werden und folgert daraus, dass die Entstehung der Kohlenwasserstoffe auf Kosten der Esterzerersetzung vor sich gehe.

100 Theile einer Mischung molekularer Mengen Essigsäure und Trimethylcarbinol enthalten:

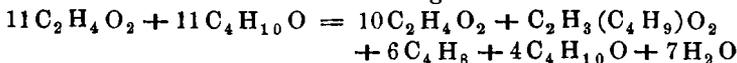
44.77 Theile Säure
55.23 Theile Alkohol.

Nimmt man an, die Reaction werde erschöpft, sobald 7 pCt. Säure sich in Aether umgewandelt (der Versuch ergab als Grenze im Mittel die Zahl 6.59), und aus je 1 g des Gemisches 85 ccm Isobutylen sich gebildet haben, so erhält man folgende relative Mengen der Produkte, nach derer Entstehen der Gleichgewichtszustand der Reaction erreicht wird:

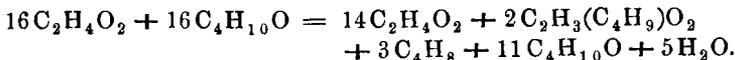
41.64	Theile	Säure
6.05	-	Aether
21.35	-	Isobutylen
21.38	-	Alkohol
9.17	-	Wasser

Summe 99.59.

Aus diesen Daten lässt sich die folgende Formel ableiten:



Diese Gleichung lehrt, dass die Reaction der Essigsäure auf Trimethylcarbinol bei 154° unter Umständen erschöpft wird, welche von denjenigen, unter welchen die Aetherification primärer und secundärer Alkohole verläuft, sich scharf abzeichnen. Während im letzteren Falle auf je 1 Mol. des Aethers stets nur 1 Mol. Wasser gebildet wird, entstehen in dem vorliegenden Falle 7 Mol. Wasser auf je 1 Mol. $\text{C}_2\text{H}_3(\text{C}_4\text{H}_9)\text{O}_2$. Die Aetherificationsgrenze, welche unter so abnormen Umständen erreicht wird, kann aber nicht die wahre sein; sie fällt zu klein aus. Normaler verläuft die Reaction zwischen Essigsäure und Trimethylcarbinol bei 100°, es wird weniger Isobutylen gebildet und die Aetherificationsgrenze gehoben. Nach 107 tägigem Erhitzen auf 100° d. h. nach der Erschöpfung der Reaction stieg die Grenze bis auf circa 12 pCt., und wurde aus je 0.1 g des Gemisches 3.08 ccm Isobutylen erhalten. Der Gleichgewichtszustand der bei dieser Temperatur verlaufenden Reaction findet in der folgenden Gleichung Ausdruck:



Da bei 154° mehr Isobutylen entsteht als bei 100°, und da die Bildung desselben sich in beiden Fällen auf gewisse Mengen beschränkt, so folgt hieraus, dass essigsäures Trimethylcarbinol sich beim Erhitzen zersetzt.

Aehnliches Verhalten zeigen bei der Aetherification auch die anderen gesättigten, tertiären Alkohole. Ihr Aetherificationsprocess ist also complicirter, als derjenige der primären und secundären Alkohole.

Er besteht nicht nur in der Verbindung des Alkohols mit der Säure unter Wasserabscheidung zu Estern und in der Einwirkung des bei der Reaction entstehenden Wassers auf den zusammengesetzten Aether, welche hier energischer ausfällt als dort, da die relativen Mengen des Wassers und des Esters nicht molekular sind, sondern auch in der Zersetzung der Ester in Säure und Olefine und, aller Wahrscheinlichkeit nach, in der Wiedervereinigung des Kohlenwasserstoffs mit Wasser und Säure zu Alkohol und Ester. Für die Annahme des möglichen Vorsichgehens dieser beiden letzten Prozesse sprechen die bekannten Thatsachen der Alkoholentstehung unter dem Einflusse des mit Schwefelsäure angesäuerten Wassers auf Olefine und die Verbindung derselben mit anorganischen Säuren.

In Folge hiervon müssen die wahren Grenzen der gesättigten tertiären Alkohole grösser als die gefundenen sein und sind vielleicht bei gewöhnlicher Temperatur erreichbar. Deshalb lassen sich auch die ermittelten Grenzwerte derselben mit denjenigen primärer und secundärer Alkohole nicht vergleichen. Die bei 154^o ausgeführten Versuche haben folgende Zahlen als Grenzen, welche in verhältnissmässig kurzer Zeit, in der Regel nach 24stündigem Erhitzen, erreicht werden, ergeben:

Trimethylcarbinol	(C ₄ H ₁₀ O)	6.59
Aethyldimethylcarbinol . .	(C ₅ H ₁₂ O)	2.53
Diäthylmethylcarbinol . .	}	3.78
Propyldimethylcarbinol . .		(C ₆ H ₁₄ O)
Isopropyldimethylcarbinol		0.85.

Die Anfangsgeschwindigkeiten sind hingegen mit denjenigen primärer und secundärer Alkohole vergleichbar, da in der ersten Stunde der Reaction, wie schon hervorgehoben wurde, die Entstehung der Kohlenwasserstoffe nicht wahrgenommen wird. Sie sind verschwindend klein:

Trimethylcarbinol	1.43
Aethyldimethylcarbinol . .	0.81
Diäthylmethylcarbinol . .	1.04
Propyldimethylcarbinol . .	2.15
Isopropyldimethylcarbinol	0.86.

Die Aetherification ungesättigter, tertiärer Alkohole verläuft in ähnlicher Weise, d. h. auch hier werden Kohlenwasserstoffe auf Kosten der Esterdissociation gebildet, und deshalb können die ermittelten Grenzwerte gleichfalls nicht als die wahren betrachtet werden. Aus der folgenden Zusammenstellung der Grenzwerte können einige Schlüsse betreffs des Einflusses der Zusammensetzung und der Isomerie des Alkohols auf die Esterbildung gezogen werden.

Diäthylmethylcarbinol	} C ₆ H ₁₄ O	3.78	Allyldimethyl-	
Propyldimethylcarbinol		0.83	carbinol	
Isopropyldimethylcarbinol		0.85	(C ₆ H ₁₂ O)	7.26
			Allyldiäthyl-	Diallylmethyl-
			carbinol	carbinol
			(C ₈ H ₁₆ O)	(C ₈ H ₁₄ O)
			4.72	5.36
			Allyldipropyl-	Diallylpropyl-
			carbinol	carbinol
			(C ₁₀ H ₂₀ O)	(C ₁₀ H ₁₈ O)
			0.46	3.10

Die ersten Glieder der vertikalen Reihen sind die am einfachsten zusammengesetzten und haben die grössten Grenzen. Mit der Einführung complicirterer Gruppen in die Zusammensetzung der Alkohole wird die Grenze herabgedrückt, so z. B. bei Einführung der Radikale Propyl und Isopropyl. Aus dem Vergleich der horizontalen Reihen ergibt sich, dass die Grenzen der gesättigten Alkohole geringer sind, als diejenigen der ungesättigten und bei weniger gesättigten grösser, als bei den gesättigteren. Es wird also das umgekehrte Verhältniss wahrgenommen, als es bei primären und secundären Alkoholen der Fall war. Dies rührt davon her, dass die Ester der gesättigten Alkohole sich leichter zersetzen, als diejenigen der ungesättigten. Die Beständigkeit der Ester nimmt mit der Sättigungsabnahme zu, so dass die Ester der Phenole bei 154° gar nicht zersetzt werden. Daher kommt es, dass die Grenzwerte der letzteren die höchsten sind. Was die Anfangsgeschwindigkeit der ungesättigten Alkohole anbelangt, so wird in der ersten Stunde nur Allyldimethylcarbinol ätherificirt (Anfangsgeschwindigkeit 3.05 pCt.)

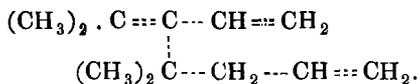
Die Anfangsgeschwindigkeiten und Grenzen der Phenole sind die folgenden:

	Anfangsgeschwindigkeit	Grenze
Phenol	1.45	8.64
Parakresol . .	1.40	9.54
Thymol	0.55	9.46
α-Naphtol . .	—	6.16.

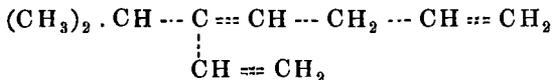
Die Aetherification der Phenole verläuft normal, weshalb die Grenze des Thymols grösser als die des Naphtols ist und zeigt, dass Phenole ungesättigte, tertiäre Alkohole sind.

Hr. Gustavson hat die Verbindungen Al₂Cl₆.6 C₆H₆ und Al₂Cl₆.6 C₇H₈ dargestellt, indem er trockene Salzsäure in Mischungen von Al₂Cl₆ mit Benzol und Toluol einleitete. Diese Verbindungen können auch auf anderen Wegen erhalten werden und zwar auf denselben, welche zur Bildung der entsprechenden Verbindungen des Aluminiumbromids führen. Sie stellen orangefarbige, ziemlich dickflüssige Körper dar, welche durch Wasser unter Abscheidung von Benzol und Toluol zersetzt werden. Toluol wird fast absolut rein zurückerhalten, Benzol hingegen durch harzartige Substanzen, welche

dem Anscheine nach der im Momente der Zersetzung statthabenden Einwirkung des Wassers auf den Kohlenwasserstoff ihr Entstehen verdanken, verunreinigt. $\text{Al}_2\text{Cl}_6 \cdot 6\text{C}_7\text{H}_8$ hat bei 0° das spec. Gew. 1.08, bei 22° 1.06 und wird beim Abkühlen auf -17° nicht fest. Das specifische Gewicht der Benzolverbindung ist bei 0° 1.14 und bei 20° 1.12. Bei -5° erstarrt letztere zu einer krystallinischen Masse, welche erst bei $+3^\circ$ schmilzt; die nicht vollkommen geschmolzene Substanz erstarrt schon bei $+2^\circ$. Brom wirkt auf beide Verbindungen äusserst heftig ein; wird dasselbe im Ueberschusse angewendet, so entstehen C_6Br_6 und $\text{C}_7\text{Br}_5\text{H}_3$. Viele organische Chlorverbindungen, wie CCl_4 , Isobutylchlorid, Amylchlorid und d. g. wirken gleichfalls energisch unter Salzsäureentbindung ein. Hr. Gustavson meint, dass die von Friedel ausgeführten Synthesen ihr Entstehen solchen Verbindungen des Aluminiumchlorids mit aromatischen Kohlenwasserstoffen verdanken, und ist gegenwärtig mit dem eingehenderen Studium dieser Verbindungen, wie auch des Verhaltens von ZnCl_2 , Fe_2Cl_6 und den Chlorverbindungen anderer Metalle begriffen. — Hr. A. Saytzeff hat in Gemeinschaft mit W. Nikolsky und P. Saytzeff durch Einwirkung schwacher Schwefelsäure aus Allyldimethylcarbinol die Kohlenwasserstoffe C_6H_{10} und $\text{C}_{12}\text{H}_{20}$, aus Allyldipropylcarbinol aber nur $\text{C}_{10}\text{H}_{18}$ erhalten. Von der Voraussetzung ausgehend, dass die Bildung von $\text{C}_{12}\text{H}_{20}$ analog der Umwandlung des Trimethylcarbinols in Diisobutylen verläuft, glaubt Hr. Saytzeff, der in Rede stehende Kohlenwasserstoff sei dem Diisobutylen ähnlich constituirt:

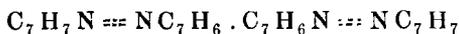


Dieser Kohlenwasserstoff steht nach seiner Ansicht hinsichtlich der Structur in naher Beziehung zu den Terpenen. Ebenso wie Tilden und Flawitzky leugnet er nämlich das Vorhandensein einer geschlossenen Kette in dem Molekül der letzteren, meint aber, dass einige, der diese Kohlenwasserstoffe zusammensetzenden Kohlenatome in dem Molekül so vertheilt sind, dass aus ihnen durch einfache Reactionen, wie Wasseraufnahme und -abscheidung, der aromatische Ring gebildet werden kann. So giebt z. B. die folgende Structur des Kohlenwasserstoffs $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$

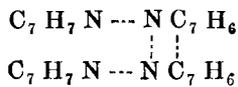


Aufschluss über die Entstehung der fetten sowohl als auch der aromatischen Verbindungen. Letztere können nämlich, wie nachfolgende Gleichungen es versinnlichen, in analoger Weise wie Diisobutylen aus Isobutylen gebildet werden.

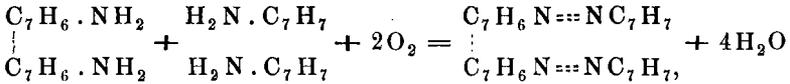
Sie ist krystallinisch, wenig in Wasser, gut in Alkohol besonders beim Erwärmen löslich, zersetzt sich beim Erwärmen im Luftbade weiter unter 100° , weshalb der Krystallwassergehalt nicht ermittelt werden konnte, und giebt sogar an Wasser einen Theil der Säure ab. Die bei den Analysen erhaltenen Zahlen stimmen sowohl mit der Zusammensetzung $(C_{14}H_{16}N_2)_2C_2H_2O_4 + H_2O$, als auch $C_{28}H_{30}N_4C_2H_2O_4 + H_2O$ überein. Wird die Hydrazoverbindung mit CH_3J oder C_2H_5J in zugeschmolzenen Röhren (mit oder ohne Aether) oder am Rückflusskühler in einem Kohlensäurestrom erhitzt, so entstehen nur harzartige Produkte. Durch Zusammenbringen mit Acetylchlorid liefert die Hydrazoverbindung ein krystallinisches Produkt, dessen Zusammensetzung sowohl durch die Formel $C_{14}H_{14}N_2(C_2H_3O)_2$ als auch durch $C_{28}H_{26}N_4(C_2H_3O)_4$ ausdrückbar ist. Vergleicht man diese bei der Oxydation des Paratoluidins neben Parazotoluol entstehende Azoverbindung und deren Derivate mit den bekannten, isomeren Azotoluolen, so tritt die Verschiedenheit in der Natur dieser Substanzen scharf hervor. Die drei isomeren Azotoluole schmelzen bei verhältnissmässig niedrigen Temperaturen, sind destillirbar; die ihnen correspondirenden Hydrazoverbindungen liefern mit Säuren Salze der isomeren Basen (Tolidine); unter dem Einflusse der Haloide entstehen leicht Substitutions- und wahrscheinlich auch Additionsprodukte, und ebenso leicht werden sie durch Salpetersäure in Nitroverbindungen übergeführt. Ganz anders sind die Eigenschaften der in Rede stehenden Azoverbindung; sie schmilzt bei hoher Temperatur (244°), zersetzt sich bei weiterem Erhitzen, liefert bei Einwirkung der Haloide keine Substitutionsprodukte und unter dem Einflusse von Salpetersäure nur ein Nitroprodukt, dessen Zusammensetzung den Formeln $C_{14}H_{11}(NO_2)_3N_2O$ oder $C_{28}H_{20}(NO_2)_6N_4O_2$ entspricht; ihr Hydrazoderivat ($C_{14}H_{16}N_2$ oder $C_{28}H_{30}N_4$) wird unter dem Einflusse der Säuren nicht isomerisirt und liefert mit ihnen salzartige Produkte; der mit dem Stickstoff verbundene Wasserstoff der Hydrazoverbindung kann durch Säureradicale ersetzt werden, eine Eigenschaft, welche die Hydrazotoluole nicht besitzen. Aus diesem Verhalten ist der Schluss zu ziehen, dass die fragliche Verbindung das polymere Parazotoluol ist. Da über die Grösse des Moleküls dieser Verbindung die Analysen keinen Aufschluss geben, so kann ihre Zusammensetzung durch keine Formel mit Bestimmtheit ausgedrückt werden. Hr. Barsylowsky ist übrigens der Ansicht, dass ihr am wahrscheinlichsten die Zusammensetzung $C_{28}H_{26}N_4$ zukommt, und dass ihre Structur durch die Formeln



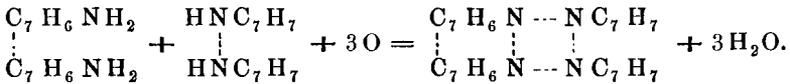
oder



auszudrücken ist. Den Process der Entstehung dieser Verbindung bei der Oxydation des Paratoluidins interpretirt der Autor in folgender Weise. Aus zwei Molekülen des Toluidins entsteht zuerst Hydrazotoluol $C_7H_7NH \cdots HN \cdot C_7H_7$; ein Theil desselben wird weiter zu Parazotoluol oxydirt, ein anderer wandelt sich in das isomere Tolidin $NH_2 \cdot C_7H_6 \cdots C_7H_6NH_2$ um; ein Molekül der letzteren Verbindung verbindet sich alsdann bei der Oxydation entweder mit zwei Molekülen des Toluidins, wie nachstehende Gleichung versinnlicht,



oder mit einem Molekül Hydrazotoluol:



Es ist noch zu erwähnen, dass Hr. Barylsowsky das von ihm schon früher beschriebene Metaazotoluol (diese Berichte X, 2097) eingehender studirt hat. Er hat gefunden, dass die entsprechende Hydrazoverbindung nicht krystallinisch ist und unter dem Einflusse von Säuren ein bei gewöhnlicher Temperatur flüssiges Tolidin liefert ¹⁾. Metatoluidin giebt bei der Oxydation mit $K_6Fe_2CN_{12}$ und KHO eine krystallinische, bei 219° schmelzende und in schönen, hellgelben Nadeln sublimirende, Stickstoff enthaltende Verbindung, welche wegen Mangel an Material nicht eingehender studirt werden konnte, beim Sieden mit concentrirter Kalilauge nicht zersetzt und von concentrirter Schwefelsäure aufgenommen wird. Die unter denselben Bedingungen ausgeführte Oxydation des Orthotoluidins lieferte Produkte, welche nicht zum Krystallisiren zu bringen waren.

Hr. J. Ponomareff hat einige Derivate des Allantoins dargestellt. Aus dem beim Stehen einer Lösung des Allantoins in Kalilauge entstehenden, allantoinösen Kalium hat der Autor vermittelst Schwefelsäure in der Kälte die freie Allantoinensäure in der Form eines feinen, krystallinischen Pulvers, welches unter dem Mikroskop aus Nadeln bestehend erscheint, abgeschieden. Die Säure ist in kaltem Wasser schwer löslich und wird beim Kochen ihrer wässerigen Lösung in Harnstoff und Allantursäure ($C_3N_2H_4O_3$), welche mit der beim Kochen der wässerigen Uroxansäurelösung entstehenden (diese Berichte IX, 1162) identisch, aber verschieden von der aus Oxonsäure (Ann. Chem. Pharm. 175, 234) erhaltenen ²⁾ ist. In Alkalien und

¹⁾ Hr. Barylsowsky spricht seine Verwunderung darüber aus, dass in der Abhandlung von Goldschmidt „über die drei isomeren Tolidine“ (diese Berichte XI, 1624) seine vorläufige Notiz (X, 2097) keiner Berücksichtigung gewürdigt wird, und dass Goldschmidt, trotz der von ihm angekündigten Untersuchung des Metaazotoluols, denselben Gegenstand behandelt.

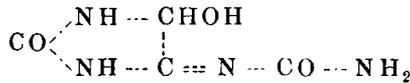
²⁾ Hr. Ponomareff meint, dass diese letzte Säure die Zusammensetzung $C_3N_3H_5O_2$ hat, und ist gegenwärtig mit der Untersuchung derselben beschäftigt.

alkalischen Erden ist die Allantoinensäure leicht löslich und bildet dabei krystallinische Salze, welche durch Essigsäure nicht zersetzt werden. Folgende Salze sind dargestellt worden: $C_4H_7N_4O_4Na + H_2O$, $C_4H_7N_4O_4(NH_4)$, $(C_4H_7N_4O_4)_2Ba + 2H_2O$, $(C_4H_7N_4O_4)_2Pb + H_2O$ und $C_4H_7N_4O_4Ag$. Hr. Ponomareff hat die Absicht, das Allantoin oder die Allantoinensäure in Oxonsäure überzuführen.

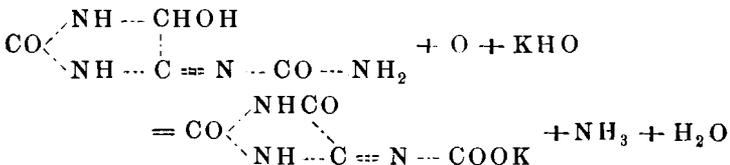
Alsdann hat Hr. Ponomareff einige Salze der Allantoxansäure untersucht. Die Säure ist zweibasisch und bildet zwei Reihen von Salzen; sowohl die sauren als auch die neutralen Salze krystallisiren gut, während van Emden die neutralen Barium- und Bleisalze und das saure Silbersalz als amorphe Niederschläge beschrieben hat. Die neutralen Salze der Alkalien und alkalischen Erden entstehen nur bei Einwirkung der Alkalien auf die sauren Salze; unter dem Einflusse der Essigsäure werden sie leicht in saure umgewandelt; die sauren Salze werden unter gewöhnlichen Temperaturverhältnissen durch Essigsäure nicht zersetzt, wohl aber beim Erhitzen unter Kohlensäureentbindung. Von den neutralen ist nur das Bleisalz durch Essigsäure nicht zersetzbar, dasselbe wird durch Einwirkung einer Bleizuckerlösung auf die sauren Alkalisalze dargestellt. Folgende Salze sind untersucht worden: $C_4HN_3O_4K_2 + H_2O$, $C_4H_2N_3O_4(NH_4)$, $C_4HN_3O_4(NH_4)_2$, $(C_4H_2N_3O_4)_2Ba + 6H_2O$, $C_4HN_3O_4Ba + 2H_2O$, $(C_4H_2N_3O_4)_2Pb + 1\frac{1}{2}H_2O$, $C_4HN_3O_4Pb$, $C_4H_2N_3O_4Ag$ und $C_4HN_3O_4Ag_2$. Der saure Aethyläther wurde durch Einwirkung von C_2H_5J auf das saure Silbersalz als eine nichtkrystallinische, dicke, honigartige Masse dargestellt. Unter dem Einflusse von Kalilauge wird der Aether zu dem neutralen, allantoxansauren Kalium verseift; beim Erhitzen in Gegenwart von Wasser wird er unter Kohlensäureentbindung zersetzt. Wird das saure allantoxansaure Kali am Rückflusskühler mit Wasser solange erhitzt, bis die Kohlensäureentwicklung aufhört, so entsteht Biuret und Kaliumformiat. Behandelt man die Salze der Allantoxansäure mit Mineralsäuren, so wird Kohlensäure entbunden, und Allantoxaidin ($C_3N_3H_3O_2$) gebildet. Am bequemsten wird diese letzte Verbindung durch Zersetzen des Bleisalzes mittelst Schwefelwasserstoff dargestellt. Allantoxaidin scheidet sich aus der wässrigen Lösung in harten, kleinen Prismen oder Täfelchen, welche 1 Molekül Wasser enthalten, aus. Beim Stehen an der Luft verlieren sie das Wasser und werden trübe. Beim Erhitzen schmilzt die in Rede stehende Verbindung nicht, sondern zersetzt sich unter Cyanwasserstoffentwicklung. Bei stärkerem Erhitzen werden Cyansäuredämpfe und Ammoniak ausgestossen, während an den kälteren Theilen der Röhre sich ein weisses Sublimat ansammelt. Allantoxaidin ist leicht in siedendem, bedeutend schwerer in kaltem Wasser löslich; von Weingeist wird es wenig, von Aether gar nicht aufgenommen. Die wässrige Lösung reagirt sauer, scheidet aus den Carbonaten der

Alkalien und alkalischen Erden Kohlensäure aus und zersetzt sich dabei in Biuret und das entsprechende Formiat. In Alkalien ist Allantoxaidin leicht löslich; Alkohol fällt aus den Lösungen krystallinische Pulver — Salze des Allantoxaidins — aus. Diese Salze sind jedoch äusserst unbeständig und werden leicht durch Wasser und überschüssige Alkalien zersetzt. Das Kaliumsalz hat die Zusammensetzung $C_3N_3H_2O_2K$, das Silbersalz $C_3N_3H_2AgO_2$. Beim Erhitzen mit Säuren und sogar beim Kochen mit Wasser wird Allantoxaidin in Biuret und Ameisensäure zersetzt.

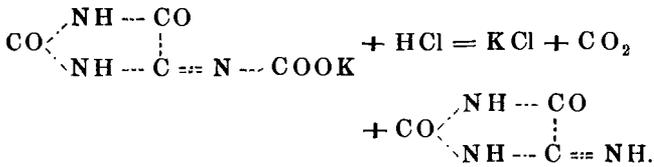
Bei der Reduction des allantoxansauren Kalis durch Natriumamalgam oder Zinkstaub hat Hr. Ponomareff die Verbindung $C_8H_{10}N_6O_7$, welche er Hydroxansäure nennt, erhalten. Die Säure fällt beim Zersetzen ihrer löslichen Salze durch Salzsäure in der Form eines schweren, krystallinischen Pulvers, welches aus kleinen Nadeln besteht, aus. Sie ist sowohl in kaltem, wie auch in heissem Wasser schwer löslich; beim Kochen mit Salpetersäure oder Salzsäure erleidet sie keine Veränderung und wird beim Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren auf 150^0 mit Salzsäure in Kohlensäure, Kohlenoxyd und Ammoniak zersetzt. Die wässrige Lösung der Säure reagirt sauer; sie ist eine ziemlich starke, zweibasische Säure, ist leicht in Alkalien löslich und verdrängt Kohlensäure und Essigsäure aus den Carbonaten und Acetaten. Die dabei entstehenden, neutralen Salze sind ziemlich beständig, saure Salze konnte der Autor nicht darstellen. Folgende Salze sind dargestellt worden: $C_8H_8N_6O_7K_2$, $C_8H_8N_6O_7Na_2$, $C_8H_8N_6O_7(NH_4)_2$, $C_8H_8N_6O_7Mg + 4H_2O$, $C_8H_8N_6O_7Ba + 2H_2O$, $C_8H_8N_6O_7Pb + 1\frac{1}{2}H_2O$ und $C_8H_8N_6O_7Ag_2 + 3H_2O$. Beim Kochen mit Brom und Wasser wird Hydroxansäure unter Kohlensäure- und Kohlenoxydentbindung zu Biuret oxydirt. Kaliumpermanaganat führt die in Rede stehende Verbindung in alkalischer Lösung in allantoxansaures Kali über. Zum Schluss mag noch bemerkt werden, dass Hr. Ponomareff von allen bisher vorgeschlagenen Formeln des Allantoin's der nachfolgenden



den Vorzug giebt, die Entstehung des allantoxansauren Kalis aus Allantoin durch folgende Gleichung versinnlicht



und die Entstehung und Structur des Allantoxaidins durch folgende Formeln ausdrückt:



566. Rud. Biedermann: Bericht über Patente.

A. Rangod Pechiney in Salindres. Neuerungen in der Fabrikation von Soda und Potasche nach dem Leblanc-Verfahren. (Engl. P. No. 4880, v. 24. December 1877; D. P. No. 3591, v. 20. Juni 1878.) In der durch Auslaugen der Rohsoda erhaltenen Lauge befindet sich stets Eisen in Form von Ferrocyanverbindungen, die sich beim Auslaugen durch Einwirkung des Cyannatriums auf das in der Rohsoda vorhandene Schwefeleisen bilden. Die Bildung der Ferrocyanide wird verhindert oder bedeutend verringert, wenn man der noch im Ofen befindlichen Rohsoda kurz vor dem Herausnehmen eine gewisse Menge schwefelsaures Natrium zusetzt, welches das Cyannatrium oxydirt und selber bei Vorhandensein genügender Mengen kohlen-sauren Kalks in kohlen-saures Natrium umgewandelt wird.

Rudolf Messel in Silvertown. Fabrikation von Schwefelsäure. (Engl. P. No. 186, v. 15. Januar 1878.) Schwefel wird mit Sauerstoff verbrannt, welcher mit Hülfe einer dynamo-elektrischen Maschine durch Elektrolyse angesäuerten Wassers gewonnen wird. Die schweflige Säure wird mit einem solchen Ueberschuss an Sauerstoff, dass sich später Schwefelsäureanhydrid bilden kann, in einen Gasbehälter geleitet. Von diesem aus werden die Gase (nach der Methode, die Cl. Winkler angegeben hat; d. Ref.) bei erhöhter Temperatur mit Platinschwamm, platinirtem Asbest, Chrom-, Eisen- oder Kupferoxyd in Berührung gebracht, und das entstehende Schwefelsäureanhydrid wird für sich aufgefangen oder in Schwefelsäure geleitet. Durch Anwendung zweier Gasbehälter wird der Process continuirlich. Der elektrolytische Wasserstoff wird zu Heiz- und, wenn carburirt, zu Leuchtzwecken verwendet.

Bern. Edw. Cammell in Sheffield und J. Duffield in Dronfield. Verfahren und Vorrichtung zum Tempern von Flusseisenblöcken. (D. P. No. 2186, v. 7. December 1877.) Die Wärme wird gleichmässig in der ganzen Masse des Gussblocks vertheilt dadurch, dass, sowie derselbe aus der Form kommt, die Luft abgeschlossen