

unbeständig ist und schon durch Wasser, leichter unter Mitwirkung von schwefliger Säure, in die Doppelverbindung  $C_5H_5(NO)O_3 + C_5H_4O_3$  übergeführt wird. Dieser Doppelverbindung kann durch Kochen mit Chloroform leicht die Pyromekonsäure entzogen werden, so dass die Hydronitrosopyromekonsäure  $C_5H_5(NO)O_3$  zurückbleibt. Dieselbe zersetzt Carbonate und bildet neben den neutralen auch saure Salze. Sie vereinigt sich mit Salzsäure zu einer durch Wasser zersetzbaren Verbindung. Sie oxydirt sich leicht und scheidet aus Silbernitrat sofort metallisches Silber ab. Bei der Reduction giebt sie eine schwer lösliche Amidoverbindung.

Die Pyromekonsäure und alle ihre Derivate sind gegen Basen sehr unbeständig, der geringste Ueberschuss derselben bewirkt schnelle Zersetzung, wobei grosse Mengen Ameisensäure entstehen.

Hr. L. Schulerud hat eine Reihe von chromsauren Salzen untersucht und bestätigt gefunden, dass nur einwerthige Metalle Dichromate zu bilden im Stande sind. Lithiumchromat bildet gelbe Prismen mit  $2H_2O$ , Lithiumdichromat harte, fast schwarze dicke Tafeln, ebenfalls mit  $2H_2O$ .

## 77. A. Kopp: Ueber die wichtigsten, in Frankreich während des Jahres 1878 publicirten chemischen Untersuchungen.

(Uebersicht der sechs ersten Monate.)

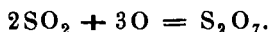
### Unorganische Chemie.

Verflüssigung der bis dahin für permanent gehaltenen Gase von den HH. Cailletet in Paris und Raoul Pictet in Genf. Der Apparat von Hr. Cailletet war derselbe, welchen er schon früher, um das Acetylen zu verflüssigen, benutzte (Compt. rend. LXXXV, 851). Während der Pariser Ausstellung konnte man diesen Apparat bei Hrn. Ducretet täglich in Thätigkeit sehen. Einzelne Gase, wie das Acetylen, das Stickoxyd, werden schon durch den Druck verflüssigt; andere dagegen bedürfen noch einer bedeutenden Temperaturniedrigung. Um diese zu erhalten, lässt Herr Cailletet die comprimierten Gase rasch expandiren; die Temperatur kann so um  $200^{\circ}$  sinken. Beim Comprimiren weicht das Acetylen von dem Mariotte'schen Gesetz ab; es verflüssigt sich, bei gewöhnlicher Temperatur, unter einem Druck von 83 Atmosphären; es ist dann farblos, stark lichtbrechend und leichter als Wasser. Das Aethylen verdichtet sich bei  $+4^{\circ}$  unter einem Druck von 46 Atmosphären, Stickoxyd bei  $-11^{\circ}$  unter 104 Atmosphären Druck, Methan bei 180 Atmosphären; dagegen bleiben Sauerstoff und Kohlenoxyd (Compt. rend. LXXXV, 1270, 31. December) bei  $-29^{\circ}$  unter 300 Atmosphärendruck noch gasförmig; werden sie aber

plötzlich expandirt, so bildet sich ein dichter Nebel in der Röhre; Stickstoff verdichtet sich in Tröpfchen unter einem Druck von 200 Atmosphären bei  $+13^{\circ}$  und bei plötzlicher Expansion. Wasserstoff bildete bei einem Druck von 280 Atmosphären und Expansion nur einen schwachen Nebel in der Röhre. Luft, getrocknet und von Kohlensäure befreit, wurde bei einem Druck von 200 Atmosphären und unter Abkühlung der Röhre mittelst flüssigen Stickoxyduls verflüssigt (14. Januar 1878).

Hr. Raoul Pictet verflüssigte am 23. December 1877 Sauerstoff bei einem Druck von 320 Atmosphären und einer Temperatur von  $-140^{\circ}$ . Sauerstoff, in einer eisernen Retorte erzeugt, wird in einer 4 Meter langen, kupfernen Röhre comprimirt. Die Röhre ist mit metallenen Hüllen umgeben, in welchen schweflige Säure und Kohlensäure abwechselnd verdunstet und verdichtet werden. Auf diese Weise wurde eine Temperaturniedrigung von  $140^{\circ}$  erhalten. Die Dichte des Sauerstoffs, nach dem Volumen, welches die Flüssigkeit einnimmt, berechnet, ist gleich der Dichte des Wassers und entspricht der theoretischen Zahl, welche Hr. Dumas aus der Analogie des Sauerstoffs mit dem Schwefel berechnet hatte. Wasserstoff wurde am 1. Januar 1878 bei einem Drucke von 650 Atmosphären unter  $-140^{\circ}$  verflüssigt. Bei rascher Expansion des flüssigen Wasserstoffs bildet sich ein stahlgrauer Strahl, welcher, auf den Boden gerichtet, ein Geräusch wie von Metall verursacht. Statt flüssiger Kohlensäure würde Stickoxydul zur Abkühlung angewendet.

Ueber die Ueberschwefelsäure von Hrn. Berthelot (Comp. rend. LXXXVI, No. 1, 20). Diese neue Säure des Schwefels wird erhalten, wenn man einen elektrischen Strom von starker Spannung auf ein Gemenge gleicher Volumina trockener schwefliger Säure und Sauerstoff einwirken lässt:



Schwefelsäure verbindet sich unter denselben Bedingungen weder mit Sauerstoff, noch mit Ozon. Man erhält diese Säure in Lösung durch Elektrolyse concentrirter Lösungen von Schwefelsäure und Wasserstoffsperoxyd; die Schwefelsäure darf aber nicht mehr als ein Aequivalent Wasser enthalten.

Rein bildet die Ueberschwefelsäure durchsichtige, breite, oft centimeter lange Nadeln, welche sehr ähnlich den Krystallen von Schwefelsäureanhydrid sind; unter Umständen aber bleibt sie flüssig oder krystallisirt undeutlich. Nach einiger Zeit zersetzt sich dieser Körper von selbst in Sauerstoff und Schwefelsäureanhydrid. An der Luft zieht er Wasser an, raucht sehr stark und verwandelt sich in Schwefelsäurehydrat. In Wasser löst er sich unter starker Gasentwicklung, welche von freigewordenem Sauerstoff herrührt. Mit Barytwasser spaltet er sich in der Art, dass Sauerstoff frei wird, während Bariumsulfat aus-

fällt und ein Theil in überschwefelsauren Baryt übergeht, welcher zwar in Wasser löslich ist, doch noch nicht rein erhalten werden konnte. Die Ueberschwefelsäure oxydirt schon in der Kälte Kaliumjodid, Eisensulfat, schweflige Säure etc.

Ueber die Extraction des Galliums von HH. Lecoq de Boisbaudran und Jungfleisch (*Comptes rendus LXXXVI*, N. 7, 476). Die Zinkblende von Bensberg ist bis jetzt als das ausgiebigste Rohmaterial für die Gewinnung des Galliums befunden worden. 43000 kg Schwefelzink wurden in einem Perret'schen Kiesofen verbrannt. Das Gallium bleibt bei dem Glühen unverändert, während der grösste Theil des Indiums sich verflüchtigt. Wird das geröstete Erz mit einer ungenügenden Menge Schwefelsäure behandelt, so enthält das ungelöste basische Zinksulfat das Gallium. Es wird in Schwefelsäure gelöst, die Eisenoxydsalze durch metallisches Zink reducirt, die filtrirte Flüssigkeit mit kohlensaurem Natron fractionirt gefällt und der Gang der Operation durch spectroscopische Untersuchungen verfolgt. Das Gallium wird von dem Titan durch Kochen der schwefelsauren Lösung mit viel Wasser getrennt, von der Thonerde, indem man die saure Flüssigkeit zuerst mit Schwefelwasserstoff, dann mit essigsaurem Ammoniak und Schwefelwasserstoff behandelt; das Schwefelzink, welches sich niederschlägt, enthält das Gallium. Dieser Niederschlag wird in einer ungenügenden Menge Schwefelsäure wieder aufgelöst, hieraus das Cadmium, Blei, Indium, Zink u. s. w. durch Schwefelwasserstoff gefällt und die filtrirte Lösung gekocht, wobei sich basisches Galliumsulfat ausscheidet. Dieses wird mit kochendem Wasser ausgewaschen und in Kalilauge gelöst, während Eisen, Spuren von Indium u. s. w. ungelöst bleiben. Das Gallium wird durch Elektrolyse aus seiner Lösung in Kalilauge isolirt, durch Filtriren durch ein Tuch, Schütteln mit salzsäurehaltigem Wasser und Umkrystallisiren gereinigt. Aus der obigen Menge Blende wurden 62 g Gallium erhalten. Hr. Lecoq de Boisbaudran hat das Aequivalent dieses Metalles durch Glühen des Galliumammoniakalauns und des salpetersauren Galliums bestimmt (*Bulletin société chimique* 29, p. 385). Die so erhaltene Zahl 69.865 stimmt mit der durch Analogie der Differenzen der Atomgewichte für ein Element berechneten überein, welches seine hypothetische Stellung in einer natürlichen Familie zwischen Aluminium und Indium einnahm. Sind die drei Spectren von Aluminium, Gallium und Indium bekannt, so lässt sich das Aequivalent des Galliums mit Anwendung des Spektralgesezes berechnen. Dieses Gesetz beruht auf der Tatsache, dass die Unterschiede der bestimmten Wellenlängen des Lichts entsprechenden Linien für dieselbe natürliche Familie von Elementen einfache Functionen der Unterschiede der Atomgewichte sind. Werden in diesem Sinne die Spectren von Aluminium, Gallium, Indium mit denjenigen von Kalium, Rubidium, Caesium verglichen, so findet man das Aequi-

valent des Galliums gleich 69.86. Hr. Dupré hat verschiedene Derivate des Galliums dargestellt (Comptes rendus LXXYVI N. 11, 720).

Reiner Sauerstoff wirkt bei 260° kaum auf Gallium ein; das Galliumoxyd wird am besten aus dem salpetersauren Salz dargestellt. Bei 40—50° wird Gallium durch Salpetersäure angegriffen. Rein bildet das Nitrat eine weisse, krystallinische, sehr hygroskopische Masse; bei 110° wird es zersetzt. Auf 200° in einem trockenen Luftstrom erhitzt, verliert es 63.8 pCt. Salpetersäure, und es hinterbleibt das Galliumsesquioxyd. Dieses zur Rothglut in einem Wasserstoffstrom erhitzt, hinterlässt eine grau-blaue Masse, dasselbe Produkt, welches sich bei langsamer Oxydation des Galliums bildet und wahrscheinlich das Protoxyd ist. Von Schwefelsäure wird es gelöst; indessen liefert diese Lösung mit Ammoniumsulfat keinen Alaun wie das schwefelsaure Galliumsesquioxyd.

Ueber metallische Arsenverbindungen von Hrn. Descamps (Comptes rendus LXXXVI, No. 16, 1022). Diese Verbindungen wurden erhalten durch Einwirkung von Reductionsmitteln wie Wasserstoff, Kohlenoxyd oder Leuchtgas auf Arsen oder arsenigsaure Salze verschiedener Metalle; noch besser, indem man das arsensaure Metalloxyd mit Cyankalium erhitzte. Es wurden auf diese Weise Arsenverbindungen von Silber, Gold, Kupfer, Blei, Nickel, Zink, Eisen, Wismuth u. s. w. erhalten.

Eine allotropische Modification des Kupfers hat Hr. P. Schützenberger gefunden (Comptes rendus LXXXVI, No. 18, 1265). Sie bildete sich durch die Elektrolyse verschiedener Kupferlösungen, am leichtesten einer zehnpromcentigen, essigsauren Kupferlösung. Diese Modification besitzt eine hellere Farbe als das gewöhnliche Kupfer und ist so leicht brüchig, dass sie sich pulverisiren lässt. Ihr specifisches Gewicht liegt zwischen 8.0 und 8.2, während das des gewöhnlichen Kupfers 6.9 ist. Es oxydirt sich sehr leicht, irisirt dabei zuerst und nimmt dann eine indigblaue Farbe an. Salpetersäure, mit ihrem zehnfachen Volumen Wasser verdünnt, wirkt eigenthümlich auf das allotropische Kupfer. War nämlich die Oberfläche oxydirt, so wird sie zuerst blank; dann bedeckt sie sich mit einem schwarzen Ueberzug, während fast reines Stickoxydul entweicht. In die gewöhnliche Modification wird dieses allotropische Kupfer durch Erhitzen oder durch längere Berührung mit verdünnter Schwefelsäure verwandelt. Auch durch Elektrolyse anderer Metallösungen lassen sich allotropische Modificationen der betreffenden Metalle darstellen. So erhielt Hr. Schützenberger eine allotropische Modification des Bleis, welche sich von der gewöhnlichen durch ihre leichtere Oxydirbarkeit unterscheidet.

Hr. Dumas (Comptes rendus LXXXVI, No. 2, 65) giebt eine Erklärung für die abweichenden Resultate, welche verschiedene Chemiker bei

der Bestimmung der Menge Chlorsilber, welche 100 Theilen Silber entspricht, erhalten haben. Es wurden Zahlen zwischen 132.700 und 133.014 erhalten. Diese Differenz rührt von der Menge Sauerstoff her, welche das reine Silber zurückhält. Hr. Dumas hat gefunden, dass 1 kg reines Silber auf 400—500<sup>o</sup> erhitzt 57 cc Sauerstoff entwickelte.

Ueber die verschiedenen Ultramarinsorten von Hrn. Em. Guimet (Bulletin de la société chimique 1878, 3, 99). Beim Erhitzen eines Gemisches von Kaolin, Schwefel, kohlensaurem und schwefelsaurem Natron nimmt die Masse je nach dem Grade der Oxydation verschiedene Farbenstufen an. Man erhält so braune, grüne, violette, rosenrothe und weisse Ultramarinsorten. Das braune Produkt bildet sich, sobald sich am Rande des Tiegeldeckels die blaue Schwefelflamme zeigt. Ist der Schwefel verbrannt und die Temperatur bis 700<sup>o</sup> gesteigert, so wird der Inhalt des Tiegels grün. Beim weiteren Erhitzen unter Zuführung von Luft nimmt die Masse eine violette Färbung an, dann eine rosenrothe, endlich eine weisse. Man kann diese verschiedenen Farben in umgekehrter Reihe hervorbringen, wenn das weisse Ultramarin mit Kohle oder einem anderen Reductionsmittel zur Rothglut erhitzt wird. Setzt man das braune und grüne Ultramarin bei Rothglühhitze der Luft aus, so gehen sie in das blaue über. Verdünnte Säuren entwickeln Schwefelwasserstoff. Die Lösungen zeigen sich von Polysulfiden des Natriums stark gefärbt.

Die blauen Ultramarine entwickeln, mit verdünnten Säuren behandelt, Schwefelwasserstoff und schweflige Säure. Die neutralen Waschwasser enthalten schwefelsaures Natron und Spuren von unterschwefligsauren Salzen. Rosenroth und Weiss entwickeln mit Säuren nur schweflige Säure, wobei sich Schwefel abscheidet. Der Rückstand ist weiss.

Eisen, sowie ein grosser Theil der Thonerde befinden sich in dem Waschwasser. Bis jetzt weiss man noch nicht, wie das braune Ultramarin in das grüne übergeht. Das grüne und das blaue haben fast genau dieselbe Zusammensetzung; die Verschiedenheit beider muss also von dem verschiedenen Zustand der Schwefelverbindungen abhängen, und die Umwandlung soll unter dem Einfluss des Sauerstoffs vor sich gehen.

Blau und Rosenroth. Die rosenrothe Färbung hat ihre Ursache nicht in einem grösseren Gehalt von Kieselsäure, obgleich sich Thonerde in den Waschflüssigkeiten befindet, sondern in der Oxydation der schwefligen Säure zu Schwefelsäure. Um eine stabile Farbe zu erhalten, müssen unterschwefligsaure Salze vorhanden sein. Ein geringer Zusatz von Schwefel zu den oben angeführten Substanzen liefert ein helles Blau. In allen Ultramarinsorten sind Natron und Kieselsäure in fast constanten Mengen vorhanden, nämlich 20 pCt. des ersteren, 37—38 pCt. des letzteren. Von dem Verhältniss der Thonerde, welche

sich in dem ursprünglichen Gemenge vorfand, hängt auch die Nuance des Blau ab; nimmt die Menge der Thonerde ab, so nimmt die des Schwefels zu.

Der Schwefel wurde von den HH. Morel und Plicque durch Selen und Tellur ersetzt. Diese neuen Ultramarinsorten haben dieselben Eigenschaften, wie die mit Schwefel dargestellten. Andere Alkalien an Stelle des Natrons, wie Kalk, Baryt, Magnesia, Lithion, geben ungefärbte Ultramarinsorten.

Hr. Hautefeuille hat Kieselsäure auf nassem Wege krystallisiert erhalten (Comptes rendus LXXXVI, No. 18, 1133). Das Mineral Tridymit, von Hrn. vom Rath im Jahre 1868 aufgefunden, besteht aus krystallinischer Kieselsäure. Lässt man amorphe Kieselsäure nach der Methode von Hrn. G. Rose mittelst Phosphorsalz krystallisiren, so erhält man künstlich den Tridymit. Hr. Hautefeuille ersetzte mit Vortheil das Phosphorsalz durch das Wolframsalz. Kieselsäure giebt, mit wolframsaurem Natron bei  $1000^{\circ}$  geschmolzen, Tridymit; dagegen wurde bei hundertstündigem Erhitzen auf  $750-800^{\circ}$  unter Zusatz von etwas Borax Quarz erhalten.

#### Analytische Chemie.

Volumetrische Bestimmung des Kaliums von Hrn. A. Carnot (Comptes rendus LXXXVI, No. 7, 478). Diese Bestimmung beruht auf der Unlöslichkeit der Doppelsalze von unterschwefligsaurem Kali und Wismuth in Alkohol, während die anderen Basen, welche gewöhnlich das Kalium begleiten, lösliche Verbindungen geben. Das abgeschiedene Doppelsalz wird mit Alkohol ausgewaschen, in Wasser aufgenommen und in der Lösung die unterschweflige Säure mit einer titrirten Jodlösung bestimmt. Zum Fällen des Kaliums dient eine zweiprocentige Lösung von unterschwefligsaurem Kalk und eine einprocentige Lösung von Wismuthchlorür. Sollte viel Schwefelsäure vorhanden sein, so wird diese zuerst durch Chlorcalcium gefällt.

Neue Methode, Arsen von anderen Metallen zu trennen von den HH. Ph. de Clermont und Frommel (Comptes rendus LXXXVI, No. 9, 828). Die Methode, Arsen von anderen Metallen zu trennen und qualitativ und quantitativ zu bestimmen, beruht darauf, dass viele Schwefelmetalle bei  $100^{\circ}$  in Schwefelwasserstoff und in Oxyd zersetzt werden. Unter ihnen giebt nur das Schwefelarsen ein lösliches Oxyd, die arsenige Säure.

Volumetrische Bestimmung des Arsens von den HH. Millot und Maquenne (Comptes rendus LXXXVI, No. 22, 1404). Wenn man Arsen als arsensaure Ammoniak-Magnesia fällt, so bleibt immer noch etwas Arsen in Lösung. Daher schlagen diese Chemiker vor, das Arsen wie die Phosphorsäure mit einer normalen Lösung von essigsaurem Uran zu titriren. Das Ende der Reaction wird durch die

braune Färbung der Lösung auf Zusatz eines Tropfens Ferrocyankaliumlösung erkannt.

Analyse der Silicate mittelst Bleioxyd von Hrn. Gaston Bong (Bulletin société chimique 29, 50). Die Silicate werden leicht und bei niedriger Temperatur durch Bleioxyd angegriffen. Das zu analysirende Mineral wird mit seinem dreifachen Gewicht Mennige gemischt in einem Graphittiegel erhitzt und die Schmelze in Salpetersäure aufgelöst, wobei die Kieselsäure ungelöst bleibt. Das Blei wird durch Schwefelwasserstoff ausgefällt.

Ueber die Analyse des Weinstein von Hrn. Scheurer-Kestner (Bulletin société chimique 29, 451). Die Weinsteinarten enthalten die Weinsteinsäure als doppeltweinsteinsaures Kali oder als neutralen weinsteinsäuren Kalk. Das doppeltweinsteinsaure Kali wird durch eine titrirte Lösung von Kali oder Natron bestimmt; öfters wird aber auch das Produkt, welches man bei dem Glühen des Weinstein erhält, titriert. In diesem Falle muss man die Gegenwart des Calciumtartrats in Berechnung ziehen, ebenso die Anwesenheit von Calciumsulfat, durch welche das Resultat der Analyse zu niedrig ausfällt. Man kann also nach dem Calciniren des Weinstein nur dann direkt titriren, wenn keine Kalksalze zugegen sind.

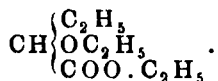
Um die Menge des weinsteinsäuren Kalkes zu bestimmen, nachdem man die Abwesenheit des Gypses mittelst Chlorbarium constatirt hat, kann man die Methode von Hrn. Brescius anwenden, welche in Glühen des Weinstein, Lösen in Wasser, Filtriren und Auswaschen des Rückstandes besteht. In dem Filtrat wird der Gehalt an Weinstein und in dem Rückstande der Gehalt an weinstein-säurem Kalk durch Titration bestimmt. Oder man benutzt die Methode von Hrn. Kestner. Man löst in Salzsäure auf, fällt den Kalk als kohlen-säuren Kalk und titriert mit einer Normalsäure. Bei Gegenwart von Gyps löst man den Weinstein in Salzsäure auf. Die filtrirte Flüssigkeit, mit Chlorcalcium versetzt, wird partiell mit Natron-lauge und bis zur vollständigen Neutralisation mit Ammoniak gefällt. Der weinsteinsäure Kalk wird filtrirt, ausgewaschen, geglüht und mit Normal-lösung bestimmt.

Methode zur Trennung und Bestimmung der Oelsäure und des Stearins bei der Verseifung des Talgs von Hrn. David (Comptes rendus No. 22, 1416). Diese Methode beruht auf der Un-löslichkeit der Stearinsäure in einem Gemisch von 30 Vol. Alkohol und 22 Vol. Essigsäure, in welchem Gemisch die Oelsäure vollkommen löslich ist.

#### Organische Chemie.

Ueber Aethyloxybuttersäure und deren Derivate (Compt. rendus No. 2, 47) von Hrn. E. Du villier. Der normale Brom-

buttersäureäthyläther wurde in alkoholischer Lösung mit Natriumäthylat behandelt. Die so erhaltene Flüssigkeit siedet bei 168—174° und ist Aethyloxybuttersäureäthyläther von der Formel



Dieser Aether lässt sich leicht durch alkoholisches Kali verseifen. Der Bromvaleriansäureäthyläther, auf dieselbe Weise behandelt, lieferte den Aethyloxyvaleriansäureäthyläther, aus dem man die Aethyloxyvaleriansäure darstellen kann. Eine concentrirte Lösung von Kaliumsulfhydrat verwandelt Brombuttersäure oder Bromvaleriansäure in Thiooxybuttersäure oder Thiooxyvaleriansäure.

Hr. de Clermont stellte (*Comptes rendus* N. 5, 337) Trichloressigsäureanhydrid dar, indem er Phosphorsäureanhydrid auf Trichloracetylchlorür einwirken liess. Dieses Anhydrid bildet eine farblose, das Wasser stark anziehende Flüssigkeit von dem Siedepunkte 223°, welche schon von den HH. Buckney und Thomson beschrieben worden ist. (Diese Berichte X, 698).

Ueber die Bereitung des Amylens von Hrn. Etard (*Comptes rendus* No. 2, 488). Der Gährungsamylalkohol ist ein Gemisch von activem Amylalkohol oder Aethylmethyläthylalkohol und von inactivem oder Isopropyläthylalkohol. Das Verfahren des Hrn. Etard zur Darstellung des Amylens besteht darin, dass man den käuflichen Amylalkohol in dünnem Strahl auf geschmolzenes Chlorzink fließen lässt, welches in einer eisernen Retorte oder Quecksilberflasche erhitzt wird. Man erhält so Amylen oder Isopropyläthylen, welches bei 35—38° siedet. Um es von etwas gebildetem isomeren Amylen zu trennen, braucht man nur das Gemisch mit Schwefelsäure, welche mit dem halben Volumen Wasser verdünnt ist, zu schütteln. Bei weiterer Fractionirung des Einwirkungsprodukts gehen bei 95—96° Propylalkohol, bei 108—109° Butylalkohol, endlich bei 128—129° Aethylmethyläthylalkohol über, welcher merkwürdiger Weise nicht zersetzt wurde, aber sein Polarisationsvermögen verlor. Der sehr kleine Rückstand besteht aus Polymeren des Amylens, dem Diamylen, welches bei 165° siedet, und noch anderen, deren Siedepunkte bei 200°, 300°, 350° liegen, aber nicht weiter untersucht sind.

Hr. W. Greene (*Bulletin de la société chimique* 457) hat dieselbe Reaction mit gewöhnlichem Alkohol versucht und fand, dass sich Wasserstoff, Salzsäure, Aethan, Aether, ölige Produkte, wahrscheinlich Polymere des Aethylens, Wasser und Aldehyd bilden.

Ueber das normale Dimethyläthylen. Die HH. Le Bel und Greene (*Bulletin de la société chimique* 29, 306) lassen auf dieselbe Weise Butylalkohol auf geschmolzenes Chlorzink fließen; es entweicht Butylalkohol, Wasser und ein Kohlenwasserstoff. Die Gase



streichen durch Schwefelsäure, welche mit ihrem Volumen Wasser verdünnt ist, um das Isodimethyläthylen zurückzuhalten, und dann durch Brom. Das Bromür wurde getrocknet und fractionirt. Bei  $156^{\circ}$  destillirt  $\text{CH}_3\text{CHBr}\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CH}_3$ , bei  $148^{\circ}$   $\text{CH}_2\text{BrCBr}(\text{CH}_3)_2$ .

Um das normale Dimethyläthylen zu erhalten, wurde das Bromür mit Natrium behandelt, die Gase durch Schwefelsäure geleitet, die mit ihrem anderthalbfachen Volumen Wasser verdünnt war, und durch Jodwasserstoffsäure, welche das sich bildende jodwasserstoffsäure secundäre Butylen (Siedepunkt  $128^{\circ}$ ) gelöst zurückhält.

Hr. Wurtz (Bulletin soc. chimique 29, 530) hat Aethylenoxyd in einem Gefäss, welches er Jahre lang aufbewahrt hat, polymerisirt gefunden. Diese feste Modification wird leicht erhalten, wenn man etwas Kalihydrat oder Zinkchlorid dem Aethylenoxyd zusetzt.

Bildung von Aethylenoxyd. Hr. Greene (Bullet. soc. chim. 29, 458) erhielt durch Einwirkung von Natronhydrat auf Aethylenbromür Aethylenoxyd. Ebenso entsteht dieser Körper durch Erhitzen von Jodäthyl mit Natronhydrat auf  $180^{\circ}$ .

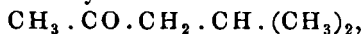
Hr. Grosheintz hat die Nebenprodukte, welche sich bei der Bereitung des Methylallyls bilden, näher untersucht (Bulletin 29, 201). Wie Hr. Wurtz gezeigt hat, bildet sich das Butylen oder Methylallyl, wenn man ein Gemisch von Jodallyl, Zinkmethyl und etwas Natrium auf  $130^{\circ}$  erhitzt. Dieser Kohlenwasserstoff ist immer von zwei isomeren Butylenen begleitet. 40g Zinkmethyl, 120g Jodallyl, 100g einer Legirung von 97 pCt. Zink und 3 pCt. Natrium wurden zwölf Stunden auf  $130^{\circ}$  erhitzt. Die Gase, welche sich entwickelten, wurden in Brom aufgefangen und die Bromderivate destillirt. Bei  $158^{\circ}$  geht Methylallyl über, bei  $168^{\circ}$  Aethylvinylbromür und endlich bei  $175\text{--}195^{\circ}$  wahrscheinlich Allyltribromür.

Ueber die Bildung von flüssigen und gasförmigen Kohlenwasserstoffen beim Ueberleiten von reinem Wasserstoff über Legirungen von Eisen und Mangan (Comptes rendus 1248). Hr. Cloez hat schon früher eine Anzahl von Verbindungen, welche der Methyl- und Aethylreihe angehören, bei der Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf Spiegeleisen erhalten. Lässt man kohlenstoffhaltige Legirungen von Mangan und Eisen auf kochendes Wasser wirken, so wird das Wasser zersetzt. Der Sauerstoff oxydirt die Metalle, ein Theil des Wasserstoffs entweicht, während der andere sich mit dem Kohlenstoff zu Kohlenwasserstoffen verbindet, welche ganz ähnlich denen des Petroleums sind.

Ueber Derivate der Isobutylacetylessigsäure von Hrn. Demarçay (Comptes rendus No. 16, 1085). Durch Zersetzen der Bromide verschiedene Aether der Acetylessigsäure (Methyl-, Aethyl-, Isopropyl- etc.) mit alkoholischem Kali wurden verschiedene Säuren von

der allgemeinen Formel  $3C_nH_{2n-4}O_2 + H_2O$  und  $3C_nH_{2n-4}O_3 + H_2O$  erhalten.

Dabei bilden sich einige isolirbare Nebenprodukte, nämlich ein bei  $105^\circ$  siedendes Isobutylketon



dessen Bildung der Einwirkung des Kalihydrats auf etwas nicht bromirte und ätherificirte Isobutylacetylessigsäure zuzuschreiben ist; ferner Essigsäure, Capronsäure, Heptinsäure  $3C_7H_{10}O_2 + H_2O$ ; eine methyilirte und isobutyilirte Glycerinsäure von der Formel  $CH \cdot OH \cdot CH_3 \cdots COH \cdot C_2 \cdot CH(CH_3)_2 \cdots COOH$ , Oxyheptinsäure  $3C_7H_{10}O_3 + H_2O$  und Glycerinsäure.

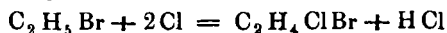
Die Bromirung des Isobutylacetylessigsäureäthers wird vorgenommen, indem man diese Verbindung mit Eis mischt, auf  $20^\circ$  abkühlt und Brom in kleinen Mengen zusetzt.

Ueber die Einwirkung von Oxalsäure auf die primären, secundären und tertiären Alkohole von den HH. Cahours und Demarçay (Bulletin société chimique 29, 483). Lässt man Oxalsäure auf zwei isomere Alkohole einwirken, wie den Propyl- und Isopropylalkohol, so erhält man sehr verschiedene Resultate. Der Oxalsäureisopropyläther bildet sich in geringerer Menge als der Oxalsäurepropyläther, und es bildet sich daneben stets auch der entsprechende Ameisensäureäther. Methylalkohol verhält sich wie seine höheren Homologen. 3 Äquivalente desselben, mit einem Äquivalent trockner Oxalsäure gemischt, liefern, einige Stunden auf  $50^\circ$  erwärmt und dann der Destillation unterworfen, Oxalsäuremethyläther, Kohlenoxyd, Kohlensäure und geringe Mengen von Ameisensäuremethyläther.

Der primäre Octylalkohol, welcher aus dem Heracleumöl erhalten wird, giebt bei ähnlicher Behandlung Octylen, Ameisensäure und Octylalkohol. Der Oxalsäureamyläther liefert Kohlensäure, Amylen und Ameisensäureamyläther. Der Isooctylalkohol (Methylhexylcarbinol, aus Ricinusöl erhalten) liefert etwas Caprylalkohol, Ameisensäure und Ameisensäurecapryläther. Trimethylcarbinol giebt Butylen, Dimethylcarbinol, Amylen und Spuren von Diamylen.

Oxalsäure spaltet die tertiären Alkohole in Kohlenwasserstoffe und Wasser, welches sich mit der Oxalsäure verbindet, während die primären und secundären Alkohole oxalsäure Aether liefern.

Hr. Lescoeur studirte die Einwirkung von Chlor auf Bromäthyl (Bulletin société chimique 29, 483). Während Chlor aus Jodäthyl das Jod ausscheidet, verläuft die entsprechende Reaction auf Bromäthyl in ganz anderer Weise. Unter Bildung von Salzsäure entstehen Chlor- und Bromderivate nach der Formel:



Lässt man Chlor langsam auf dem Lichte ausgesetztes Bromäthyl einwirken, so erhält man den bei  $84.5^\circ$  siedenden Körper  $C_2H_4ClBr$ .

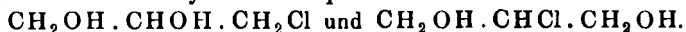
Dieser zeigt, mit alkoholischem Kali behandelt, keine Gasentwicklung; Silberoxyd verwandelt ihn in Aldehyd und in Chlor- und Bromsilber.

Lässt man Chlor bei 104—108° auf Bromäthyl wirken, so erhält man einen Körper, der ebenfalls die Zusammensetzung  $C_2H_4ClBr$  besitzt, sich indessen mit alkoholischem Kali zu Chloräthylen zersetzt,



Bei 137° destillirt  $C_2H_3Cl_2Br$ , bei 151° ein diesem isomerer Körper; endlich bei 158—162° ein dritter isomerer  $C_2H_3Cl_2Br$ .

Ueber Derivate des Glycerins von Hrn. Hanriot (Bulletin société chimique 29, 397). Theoretisch sind zwei verschiedene Monochlorhydrine des Glycerins möglich, welche durch Ersetzung des Chlors durch Wasserstoff zwei verschiedene Propylglycole liefern können; diesen beiden Chlorhydrinen entsprechen diese Formeln:



Hr. Lourencou erhielt den Körper, welcher der ersten Formel entspricht, indem er Salzsäure auf Glycerin einwirken liess. Hr. Hanriot stellte grössere Mengen von Chlorhydrin dar und suchte durch Fractionirung im Vacuum das etwa vorhandene zweite isomere Chlorhydrin darzustellen. Er isolirte so einen Körper, dessen Siedepunkt bei 146° lag, während der des gewöhnlichen Chlorhydrins bei 139° liegt; indessen konnte das normale Propylglycol nicht daraus dargestellt werden.

Um das Propylglycol darzustellen, geht Hr. Hanriot von dem Acetobromhydrin aus, welches leicht durch Einwirkung von Acetylbromür auf trocknes Glycerin erhalten wird. Das Acetobromhydrin dessen Siedepunkt bei 175° liegt, wird durch verkupfertes Zink zu Acetylpropylglycol reducirt. ✓

Ueber Trimethylglyceramin von Hrn. Hanriot (Comptes rendus No. 21, 1335). Das Monochlorhydrin wurde 12 Stunden mit Trimethylamin auf dem Wasserbade erhitzt, das Einwirkungsprodukt durch Verdampfen von dem Ueberschuss des Trimethylamins getrennt, mit Platinchlorid versetzt und von dem Platinsalmiak abfiltrirt. Durch Concentriren des Filtrats erhält man das Chlorplatinat des Trimethylglycerammoniums. In den Mutterlaugen bleibt noch ein nicht krystallisirbarer Körper zurück, welcher durch Alkohol fällbar ist, das Chlorplatinat des Monomethylglycerammoniums. Das Platinsalz des Trimethylglycerammoniums krystallisirt sehr gut in orangegefärbten Lamellen, welche, obgleich ohne Krystallwasser, an der Luft verwirren unter Verlust von Salzsäure. Das Salz ist in Wasser löslich, aber unlöslich in Alkohol. Durch Behandlung mit Schwefelwasserstoff und Verdampfen der filtrirten Flüssigkeit erhält man das salzsaure Salz der Base als farblose, syrupdicke Flüssigkeit.

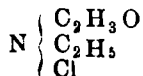
Ueber das Glycolid (Comptes rendus No. 21, 1332). Die HH. Tcherniak und Norton haben das Glycolid, welches als

Ausgangsprodukt für Derivate der Glycolsäurereihe dienen sollte, leicht aus wasserfreiem chloressigsäurem Natron erhalten. Natrium wird in seinem fünfzehnfachen Gewicht an absolutem Alkohol aufgelöst und zu dieser Lösung eine concentrirte alkoholische Lösung von Chloressigsäure geben. Das sich wasserfrei ausscheidende chloressigsäure Natron wird einen Tag auf  $100^{\circ}$  und dann auf  $150^{\circ}$  erhitzt. Wird nun die gepulverte Masse mit kochendem Wasser ausgezogen und der Rückstand auf  $200^{\circ}$  erhitzt, so erhält man das Glycolid, welches bei  $220^{\circ}$  schmilzt. Die Ausbeute beträgt 80 pCt.

Aethylamin, mit Glycolid zusammengebracht, verwandelt sich in der Kälte schon in Glycolaethylamin. Dieser Körper ist identisch mit dem Einwirkungsprodukt von Aethylamin auf den Glycolsäureäther, welcher von Heintz dargestellt worden ist.

Das Glycolid löst sich leicht in Anilin auf. Wird dieses Gemisch auf  $130^{\circ}$  erhitzt und die entstandene, braune Masse in heissem Wasser gelöst, so erhält man zuweilen lange, weisse Nadeln, die bei  $108^{\circ}$  schmelzen, und zuweilen auch Prismen, deren Schmelzpunkt  $92^{\circ}$  ist. Dieser Körper ist das Glycolphenylamin  $\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CONC}_6\text{H}_5$ .

Ueber Monochloräthylacetamid von HH. Tcherniak und Norton (Comptes rendus No. 22, 1409). Lässt man ein Gemisch von Essigsäureäther und Aethylamin zwei Wochen lang stehen und fractionirt dann, so erhält man 85 pCt. reines Aethylacetamid. Trocken es Chlor wirkt sehr energisch auf diesen Körper ein; es bildet sich eine grüne, in Wasser lösliche Flüssigkeit. Diese wurde in Eiswasser gelöst und kohlen-saures Kali in kleinen Portionen zugesetzt. Das so erhaltene Chloräthylacetamid

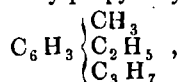


ist schwer rein zu erhalten; frisch bereitet bildet es ein neutrales, dünnflüssiges Liquidum von schwach campherartigem, reizendem Geruch. Durch Destillation wird es zersetzt. Mit Brom erhält man ähnliche Produkte wie mit Chlor.

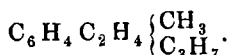
Die HH. Tcherniak und Milan Névolé haben Aethylencyanür (Comptes rendus No. 22, 1411) bereitet, indem sie 150 g Aethylenbromür in einem Kolben mit 117 g neunzigprocentigem Cyankalium und der nöthigen Menge Alkohol, um eine dünnflüssige Masse zu bilden, bei  $100^{\circ}$  zwanzig Stunden erhitzen. Im Vacuum geht bei  $140$ — $160^{\circ}$  eine farblose Flüssigkeit über, welche sehr bald erstarrt. Die Krystalle wurden in Wasser gelöst, um etwa unzersetztes Aethylenbromür zu entfernen, und die Lösung verdampft, wobei eine amorphe Masse zurückbleibt, welche bei  $54^{\circ}$  schmilzt und sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform ist, und aus reinem Aethylencyanür besteht. Durch Reduction konnte kein normales Butylendiamin erhalten werden.

Hr. Landolph (Comptes rendus No. 18, 1267) fand, dass die Fluorborverbindungen der Kohlenwasserstoffe, wie das Fluorboräthylen, sehr leicht auf solche sauerstoffhaltige organische Verbindungen reagiren, welche durch Verlust von Wasser Kohlenwasserstoffe bilden können. So bildet sich bei der Einwirkung von Fluorboräthylen,  $C_2H_3BoFl_2$ , auf Campher bei  $220^\circ$  ein Körper, welcher bei  $185-190^\circ$  siedet.

Die Formel dieses Körpers  $C_{12}H_{18}$  lässt zwei Möglichkeiten zu; man kann ihn ansehen als Methylpropyläthylbenzol,



oder als Aethylcymol,



Das Anethol wird durch Fluorbor in der Kälte zu einem Harz polymerisirt, in der Wärme liefert es Anisol und einen stark campherartig riechenden Körper von der Formel  $C_{11}H_{16}O$ .

Ueber das Rotationsvermögen des Metastyrols von Hrn. Berthelot (Bulletin Société chimique 29, 354.). Das Styrol, ein Polymeres des Acetylen, dreht das polarisirte Licht nach links und zwar entspricht sein Drehungsvermögen dem Werthe  $\alpha_D = -3,4^\circ$ .

Es verwandelte sich von selbst, langsam bei gewöhnlicher Temperatur, rasch unter dem Einfluss der Wärme, in das Metastyrol eine amorphe, hornartige Masse, deren Rotationsvermögen  $\alpha_D = -2,2^\circ$  ist. Analog verwandelt sich das inactive Styrol in inactives Metastyrol.

Hr. Dupré versuchte verschiedene Methoden, um in den Körpern der Fettreihe den Sauerstoff durch Schwefel zu ersetzen. (Bullet. soc. chim. 29, 303.)

Wäre es möglich in den Säuren der Reihe  $C_nH_{2n+1}COOH$  den ganzen Sauerstoff successive durch Schwefel zu ersetzen, so müssten folgende drei Arten von Körpern sich bilden: 1)  $C_2H_{2n+1}CS.OH$ , 2)  $C_nH_{2n+1}CO.SH$ , 3)  $C_nH_{2n+1}CSSH$ . Von diesen drei Arten von Säuren sind nur die der zweiten Formel entsprechenden Thiosäuren bekannt. Um die Sulfo- und Thiosulfoverbindungen ebenfalls zu erhalten, stellte Hr. Dupré mehrere Versuche an. Um die Thio-sulfopropionsäure darzustellen, liess er einen Strom von Schwefelwasserstoff auf eine Gemenge von Schwefelnatrium und Cyanäthyl in alkoholischer Lösung wirken. Es bildete sich indess hierbei nur sulfopropionsaures Natron. Bei einem entsprechenden Versuch gab Acetonitril sulfoessigsäures Natron.

Ueber das Keton der Dibrenzweinsäure von Hrn. Edm. Bourgoïn (Bulletin de la société chimique 29, 309). Bei der trocknen

Destillation der Weinsäure hatte man bisher nur Brenzweinsäure und Brenztraubensäure erhalten. Neben diesem Körper bildet sich aber noch eine geringe Menge eines brenzlichen Oeles, etwa 1 pCt. Die fractionirte Destillation lieferte ein bei 230° siedendes, neutrales, in Wasser wenig lösliches Oel von der Formel  $C_8H_6O_2$ .

Hr. G. Chancel kommt auf die Nitroverbindungen der Ketone zurück (Comptes rendus No. 22, 1405), mit welchen er sich in früheren Jahren beschäftigt hatte. Im Jahr 1844 studirte er die Einwirkung der Salpetersäure auf das Butyron und beschrieb den so erhaltenen, schön krystallisirenden Körper unter dem Namen Butyrosalpetersäure. Später (1847) wurde derselbe Körper von ihm in Gemeinschaft mit Laurent untersucht und als Nitropropionsäure betrachtet. Neue Versuche haben Hrn. Chancel belehrt, dass dieses Produkt propylsalpetrige Säure und identisch mit dem von Hrn. ter Meer (diese Berichte VIII, 793, 1080) Nitropropan genannten Körper ist. Hr. Chancel ist nun nicht der Ansicht des Hrn. ter Meer, nach dessen Formel  $CH_3CH_2CH(NO_2)_2$ , zwei Nitrogruppen durch den Stickstoff mit dem Kohlenstoff verbunden sind; er nimmt vielmehr eine Bindung durch den Sauerstoff nach dem Schema ---ONO an. Zwar habe Hr. V. Meyer die Nitrogruppen in dem Bromnitropropan mittelst Zersetzung mit alkoholischem Kali nachgewiesen, indessen liege hier eine molekulare Umlagerung innerhalb der Gruppe ---ONO vor. Die anderen Ketone verhalten sich wie das Butyron. Das Propion verwandelt sich in Dinitroäthan oder äthylsalpetrige Säure, das Aceton unter heftiger Reaction in methylsalpetrige Säure, eine dicke, in Wasser unlösliche Flüssigkeit. Bei den zusammengesetzten Ketonen tritt die Gruppe ONO mit Vorliebe an das complicirtere Alkoholradical. So bildet Methylpropylketon propylsalpetrige Säure.

Die HH. Tanret und Villiers (Compt. rendus No. 8, 486) beweisen, besonders durch krystallographische Vergleiche, die Identität von Inosit aus den Muskeln und dem Zucker, welcher in den Nussblättern, den grünen Bohnen und anderen Vegetabilien vorkommt.

Ueber die Stärke von Hrn. Musculus und Gruber (Compt. rendus No. 23, 1459). Die verschiedenen Körper, welche sich bei der Einwirkung von Diastase oder verdünnter Schwefelsäure auf Stärke bilden sind:

Lösliche Stärke, unlöslich in Wasser von 50—60°; die Lösung wird durch Jod roth gefärbt, die feste Substanz dagegen blau. Das Rotationsvermögen ist  $\alpha = +218^\circ$ , das Reductionsvermögen = +6.

Erythrodextrin. Dieser Körper, von Hrn. Brücke wegen der Rotfärbung, die er mit Jod annimmt, so bezeichnet, bildet gewöhnlich das Dextrin des Handels. Er unterscheidet sich von dem vorigen ausser

durch seine Löslichkeit in Wasser auch dadurch, dass er in Substanz oder in Lösung durch Jod stets roth gefärbt wird.

Beide Körper werden leicht durch Diastase angegriffen.

Achroodextrin  $\alpha$  färbt sich nicht mit Jod und wird etwas durch Diastase angegriffen. Das Rotationsvermögen ist  $\alpha = +210^\circ$ , das Reduktionsvermögen  $= 12^\circ$ .

Achroodextrin  $\beta$ . Rotationsvermögen  $\alpha = +190^\circ$ , Reduktionsvermögen  $= 12^\circ$ . Wird in 24 Stunden durch Diastase noch nicht angegriffen.

Achroodextrin  $\gamma$ . Rotationsvermögen  $\alpha = +150^\circ$ , Reduktionsvermögen  $= 28^\circ$ . Diastase hat keine Einwirkung. Verdünnte, kochende Schwefelsäure verwandeln es in Glycose.

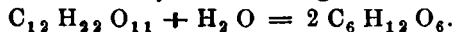
Maltose  $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$ . Rotationsvermögen  $\alpha = +150^\circ$ , Reduktionsvermögen  $= 66^\circ$ . Es wird durch Diastase nur schwierig angegriffen.

Glycose  $C_6H_{12}O_6 + H_2O$ . Rotationsvermögen  $\alpha = +56^\circ$ . Reduktionsvermögen  $= 100^\circ$ .

Das Rotationsvermögen der verschiedenen Dextrine, welche durch Saccharification der Stärke entstehen, nimmt mit dem Saccharificationsgrad ab; das Reduktionsvermögen sowie die Widerstandsfähigkeit gegen Diastase, nimmt dagegen zu.

Die HH. Musculus und Gruber nehmen an, dass die Stärke ein Polysaccharid  $nC_6H_{10}O_5$  ist. Unter dem Einfluss der Diastase und verdünnter Säuren erleiden diese Kohlenhydrate eine Reihe von Veränderungen durch Wasseraufnahme und successive Zersetzungen; jedesmal bildet sich Maltose, während die Molekulargewichte der neu gebildeten Dextrine successive bis zum Achroodextrin  $\gamma$  abnehmen, welches letztere sich wahrscheinlich durch Wasseraufnahme in Maltose verwandelt.

Die Maltose endlich selbst giebt, indem sie ein Molekül Wasser aufnimmt, zwei Moleküle Glycose nach folgender Gleichung.



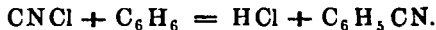
Hr. L. Prunier (Bulletin de la société chimique 29, 312) setzte seine Untersuchungen über Quercit fort. Wird Quercit mehrere Tage in geschlossenen Röhren mit concentrirter Salzsäure auf  $100^\circ$  erhitzt, so erhält man beim Ausschütteln der Mutterlaugen, aus denen unzersetzt Quercit auskrystallisirt, mit Aether einen weissen, krystallisirten Körper, Monochlorquercit,  $C_6H_{11}ClO_5$ , der bei  $198-200^\circ$  schmilzt.

Aus den Mutterlaugen kann man noch mit Chloroform einen farblosen, dickflüssigen Körper erhalten, welcher in absolutem Alkohol löslich ist, nämlich Monochlorquercitan,  $C_6H_8O_3HCl$ . Wird der Quercit zwölf Stunden lang mit Salzsäure auf  $120-140^\circ$  erhitzt, so erhält man einen in breiten Nadeln schön krystallirenden Körper, der

bei 155° schmilzt, Trichlorquercit,  $C_6H_6O_2(HCl)_3$ . Lässt man ferner Salzsäure auf diesen Körper einwirken, so erhält man den Pentachlorquercit,  $C_6H_2(HCl)_5$ , welcher in gelben Nadeln krystallisiert, bei 102° schmilzt und in Alkohol, Aether und Benzol löslich ist. Aus den Mutterlaugen dieser Verbindung erhält man bei langsamem Eindampfen eine dicke, hygroskopische Masse, das Monochlorquercitan, welches mit Barytwasser behandelt Quercitan,  $C_6H_{10}O_4$ , liefert, einen farblosen, neutralen Körper, welcher in Wasser und Alkohol löslich ist.

Nach Demselben (Comptes rendus No. 24, 1460) wirkt Kalilauge wenig auf Quercit bei 100° ein; dagegen erhält man beim Erhitzen auf 200—250° Hydrochinon; ferner eine Säure, welche viel Ähnlichkeit mit der Pyrogallussäure besitzt, Oxalsäure und endlich etwas Malonsäure.

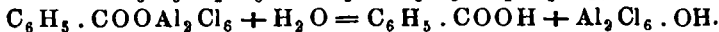
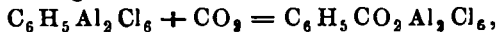
Directe Einführung verschiedener Gruppen der Metalloide in das Benzol oder Toluol von HH. Friedel und Crafts. Diese Chemiker haben schon früher verschiedene Synthesen mittelst Metallchlorüren bewerkstelligt, besonders mit Chloraluminium. So bildete sich (Bulletin de la société chimique 29, No. I, 2) bei der Einwirkung von Cyanchlorür auf Benzol ein Gemisch organischer Säuren besonders Benzoëssäure und Phtalsäure:



Aus Chlormethyl und Benzol wurde bei Gegenwart von Chloraluminium Durol oder Tetramethylbenzol neben verschiedenen anderen Einwirkungsprodukten erhalten. (Bullet. soc. chim. 29, 481).

Wird Sauerstoff (Comptes rendus No. 14, 826) in ein Gemisch von Aluminiumchlorür und Benzol, welches bis zum Sieden erhitzt ist, geleitet, so erhält man einen schönen, rothen Farbstoff, (Derivat des Phenols) und Phenol. Das Toluol liefert unter denselben Bedingungen Kresol. Schwefel verhält sich wie Sauerstoff, bei 75—80° bildet sich Phenylhydrosulfid,  $C_6H_5SH$ , und Phenylsulfid,  $(C_6H_5)_2S$ .

Nach derselben Methode lassen sich auch Kohlensäure, schweflige Säure, Phtalsäureanhydrid in das Benzol einführen (Comptes rendus No. 22, 1368). Kohlensäure giebt Benzoëssäure, wahrscheinlich nach folgender Gleichung:



Schweflige Säure wirkt noch viel energischer ein; es entwickelt sich viel Salzsäure, und man erhält die benzolschweflige Säure,  $C_6H_5SO_2H$ , in schönen Krystallen. Diese Verbindung ist identisch mit dem Körper, den die HH. Kalle, Otto und Ostrop schon früher bei der Einwirkung von Zinkmethyl auch chlorphenylschweflige Säure erhielten.

Phtalsäureanhydrid bildet unter denselben Bedingungen die  $\beta$ -Benzoylbenzoëssäure,  $C_6H_5COC_6H_4COOH$ , deren Eigenschaften mit



denen der von Hrn. Zincke durch Oxydation des Benzoyltoluols erhaltenen Säure übereinstimmen. Die HH. Albright, Morgan und Woolworth (Comptes rendus No. 14, 887) haben auch Chloräthyl auf Benzol bei Gegenwart von Chloraluminium einwirken lassen. Sie erhielten unter anderen Aethylderivaten das Hexäthylbenzol in Prismen, welche bei  $123^{\circ}$  schmelzen und bei  $286^{\circ}$  siedend.

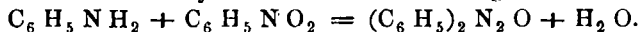
Die HH. Vincent und Delachanal (Comptes rendus 340) fanden beim Rectificiren von rohem Benzol, dass die Produkte, welche unter  $80^{\circ}$  destilliren, hauptsächlich aus Schwefelkohlenstoff, Alkohol und Cyanmethyl bestehen. Sie schlagen vor, das Cyanmethyl durch Behandlung mit Alkalien zur Bereitung von Ammoniak und essigsauren Salzen industriell zu verwerthen.

Einwirkung des Benzoylchlorids auf Leucin von Hrn. A. Destrem (Compt. rend. No. 8, 484).

Getrocknetes Leucin, mit Benzoylchlorid auf  $100^{\circ}$  erhitzt, lässt Salzsäure entweichen, während etwas Benzoësäure sublimirt. Zieht man die Masse mit heissem Alkohol aus, so bleibt als amorphes Pulver das Anhydrid des Leucins oder der Amidocaprinsäure ungelöst:  $(C_6H_{12}NO)_2 \cdot O$ . In Lösung geht Benzoësäure und ein gelber Körper, welcher in Alkohol löslich, in Wasser unlöslich ist und bei  $85^{\circ}$  schmilzt. Wasser zersetzt ihn in Benzoësäure und das eben beschriebene Anhydrid. Dieser Körper ist also Benzoylamidocaprinsäureanhydrid:  $(C_6H_{11} \cdot C_7H_5ONO)_2O$ .

Herr Charles Girard (Bulletin Société chimique 29, 50) liess Barythydrat auf Violanilin und analoge Basen einwirken. Das Violanilin liefert mit Barythydrat unter Druck erhitzt, Ammoniak und eine Rosolsäure; die Sulfosäure des Rosanilinblaus liefert Ammoniak und Rosolsäure; das metbylirte Blau Methylanilin und Rosolsäure; endlich Sulfanilinsäure, Pyrocatechin.

Ueber die Einwirkung des Azo- und Azoxybenzols auf die primären und secundären Monamine von den HH. Girard und Caventou (Bulletin de la société chimique 29, 98). Diese Chemiker nehmen an, dass die Farbstoffe wie Violanilin oder Rosanilin, welche sich bei der Einwirkung von Nitrobenzol auf salzsaures Anilin oder Toluidin und einen Ueberschuss dieser Basen bei Gegenwart von Eisensalzen oder metallischem Eisen bilden, von der Bildung von Azoxybenzol oder Azoxytoluol herrühren nach folgender Gleichung:



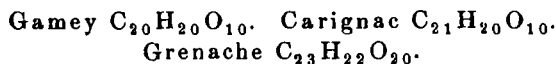
Wie die HH. v. Dechend und Wichelhaus Violanilin aus salzsaurem Anilin und Azoxybenzol erhalten haben, so erhielten auch die obengenannten Chemiker aus Diphenylamin einen Farbstoff, welcher alle Eigenschaften eines trisubstituirten Violanilins besitzt. Azoxybenzol auf gelöstes, salzsaures Toluidin einwirkend, gab ein Gemenge von Violanilin, Mauvanilin und Rosanilin.

Dieselben Chemiker haben (Bulletin de la société chimique 29, 481) ferner Barythydrat auf Chinin und seine Sulfosäure, welche durch Behandlung des Chinins mit Schwefelsäureanhydrid erhalten wurde, einwirken lassen. Es bilden sich besonders Chinolin und analoge Basen, Methylamin und Säuren, welche noch nicht weiter untersucht worden sind.

Hr. Eug. Varenne bereitet das Oenolin (Bulletin de la société chimique 29, 109), welches im Jahre 1858 von Herrn Glénard zuerst isolirt wurde und dem Wein seine rothe Farbe verleiht, indem er den Wein mit Kalkmilch aufkocht, filtrirt und auswäscht. Der Rückstand wird in 95 procentigem Alkohol suspendirt und mit der nöthigen Menge Schwefelsäure versetzt. Das Oenolin löst sich in Weingeist auf; beim Abdestilliren desselben bleibt es als schwarzes Pulver zurück; es dient dazu, einige Weinsorten künstlich zu färben.

Ueber Weinfarbstoffe von Hrn. Arm. Gautier. Die Catechurbsäure und ihre Analogen, wie das Quercitin, die Gallusgerbsäuren, endlich die vegetabilischen Farbstoffe sind durch sehr nahe Beziehungen verwandt. So z. B. kann man von dem ersten zur letzteren durch gelinde Oxydation des Gambircatechu übergehen. Diese Körper gehören der aromatischen Reihe an; sie zeigen das Verhalten von Säuren und sind im Wein gewöhnlich als Eisenoxydulsalze vorhanden. Sie scheinen sich durch Oxydation der entsprechenden Gerbsäuren zu bilden.

Hr. Gautier erhielt bei der Analyse folgende Zahlen für die Farbstoffe dreier verschiedener Roussillon-Weinsorten:



Ueber das Ergotin in von Hrn. Tanret (Comptes rendus 888). Um das Alkaloid des Mutterkorns krystallisirt darzustellen wird das gepulverte Mutterkorn mit 95 procentigem Alkohol ausgezogen, die so erhaltene Tinctur mit Natronlauge versetzt und dann destillirt. Der Rückstand wird mit Aether ausgeschüttelt, um eine Art Seife zu entfernen und demnächst mit Wasser, dann mit einer Lösung von Citronensäure behandelt. Die Lösung des citronensauren Ergotinins wird mit Aether gewaschen, mit kohlen saurem Kali versetzt, mit Thierkohle entfärbt und eingedampft. Aus einem Kilogramm Mutterkorn wurde 1.2 g Ergotin in und daraus ein Drittel an krystallisirtem Alkaloid erhalten. Das amorphe Alkaloid scheint ein molekulares Umwandlungsprodukt des krystallisirten zu sein. Die Lösungen des Ergotinins färben sich sehr bald unter dem Einfluss der Luft, und es lässt sich aus ihnen dann nur die amorphe Modification erhalten. Hr. Tanret giebt dem Ergotin in die Formel  $C_{35}H_{49}N_4O_8$ . Seine Salze sind amorph mit Ausnahme des schwefel sauren und des milchsauren Salzes.

Ueber das Pelletierin, ein Alkaloid aus der Granadwurzel von Hrn. Tanret (*Comptes rendus* 1270). Die Wurzeln und Stängel der Granadwurzel, in grobes Pulver verwandelt, wurden mit Kalkmilch getränkt, mit Wasser ausgezogen und die Auszüge mit Chloroform geschüttelt. Die angesäuerte Chloroformlösung liefert beim Verdunsten das krystallisirte Salz des Pelletierins mit der betreffenden Säure. Um das freie Alkaloid rein zu erhalten, wurden die Salzlösungen mit Kaliumcarbonat zersetzt und dann das Alkaloid mit Aether oder besser Chloroform ausgeschüttelt. Das Pelletierin ist flüchtig, hat einen aromatischen Geruch und bildet ein farbloses Oel. Beim Verdunsten seiner Lösungen an der Luft färbt es sich gelb; es siedet bei  $186^{\circ}$  und ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, besonders aber in Chloroform. Es wird durch Platinchlorid nicht gefällt, aber durch Gold und Palladium. Die Salze dieser Metalle sind krystallisirt, aber sehr hygroskopisch.

Hr. Henninger untersuchte die Peptone (*Comptes rendus* No. 22, 1413). Die verschiedenen Peptone, welche bis jetzt erhalten wurden, enthielten viel Asche, nämlich 3—7 pCt. Durch Endosmose konnte Herr Maly diesen Gehalt auf 0.6 pCt. reduciren. Herr Henninger benutzt die Digestion mit Schwefelsäure um reine Peptone zu erhalten.

Angewandt wurden 1) eine wässrige Pepsinlösung, die durch Dialyse des Magensaftes eines Hundes erhalten war, 2) eine Pepsinlösung in Glycerin nach der Methode von Herrn von Wittich erhalten, 3) käufliches, sehr wirksames Pepsin.

Die Albuminoidstoffe wurden so viel wie möglich von den mineralischen Bestandtheilen befreit, dann mit dem Fünffachen ihres Gewichtes an Wasser, welches mit  $\frac{3}{1000}$  Schwefelsäure angesäuert war, und der zur Verdauung nöthigen Menge Pepsin übergossen. Nach 3 mal 24 Stunden wurde die Flüssigkeit filtrirt, durch Baryt von der Schwefelsäure befreit und bei  $60-70^{\circ}$  eingedampft. Der syrupartige Rückstand wurde mit Alkohol in kleinen Portionen versetzt, bis sich die Flüssigkeit trübte und beim Stehen in zwei Schichten trennte. Die untere Schicht besteht aus unreinem Pepton, welches die fremden Substanzen enthält, die obere aus reiner Peptonlösung. Sie wird allmählig in ihr sechsfaches Volumen 98 procentigen Alkohols gegossen und damit stark umgeschüttelt. Das Pepton wird mehrmals in wenig Wasser aufgelöst und mit kaltem, dann mit warmem Alkohol gefällt. Um die Albuminstoffe unlöslich zu machen wird die Lösung noch mit Aether geschüttelt. Nach der Dialyse erhält man ein weisses, amorphes Pulver, welches sehr leicht in Wasser und in Eisessig löslich und schwach sauer ist. Die Peptone verbinden sich mit Säuren. Die Fibrin-, Albumin- und Caseinpeptone haben alle drei die gemeinschaftlichen Eigenschaften der Albuminstoffe und stehen dem Gelatin

sehr nahe. Wäre ihr Rotationsvermögen nicht verschieden, so würde man sie nicht von einander unterscheiden können.

Die Analyse der drei Sorten ergab folgende Zahlen:

	Fibrinpepton	Albuminpepton	Caseinpepton
Aschengehalt	0.31	0.054	1.15
C	51.43	52.28	52.13
H	7.05	7.03	6.98
N	16.66	16.38	16.14.

Hr. Henninger nimmt mit den HH. Würtz und Hoppe-Seyler an, dass die Peptone Hydratationsprodukte der Albuminstoffe seien. Sie bilden sich auch unter dem Einfluss derjenigen Körper, welche gewöhnlich hydratisirend wirken, als Wasser oder verdünnte Säuren.

Hr. Henninger wandte zur Untersuchung des Einflusses wasserentziehender Mittel auf die Peptone Essigsäureanhydrid an. Durch Erhitzen eines Gemenges von 10 Theilen Fibrinpepton und 25 Theilen Essigsäureanhydrid auf 80° erhält man ein Produkt, welches mit allen seinen Eigenschaften sich dem Syntonin nähert.

Hr. P. Schützenberger stellte Versuche mit Wolle an (Comptes rendus No. 12, 767). Wird Wolle mit wässrigem Barythydrat in Autoclaven erhitzt, so zeigt sie dasselbe Verhalten wie die Albuminstoffe; sie bildet nämlich Ammoniak, Essigsäure, Kohlensäure und verschiedene Amidkörper. Verschiedene Wollsorten, die untersucht wurden, ergaben die nahezu gleiche Zusammensetzung C=50, H=7, N=17. Menschenhaare ergaben ähnliche Resultate.

Ueher Milchsäuregährung von Hrn. Boutroux (Comptes rendus No. 11, 603). Hr. Pasteur hat im Jahre 1857 angegeben, dass Zucker durch einen niedrigen Organismus in Milchsäure übergeführt wird. Hr. Boutroux suchte dieses Ferment rein zu erhalten. Es überzieht gewöhnlich die Gährungsflüssigkeit als dünnes Häutchen und bildet ovale Zellen, die aus zwei gleichgrossen Endzellen bestehen. Beim Beginn der Gährung zeigen sie öfters grosse Verschiedenheiten in Form und Stellung, die sich indess nach einiger Zeit ausgleichen.

Glycose ist zur Vermehrung dieses Ferments sehr geeignet; der krystallisirte Zucker dagegen viel weniger. Gegenwart von Sauerstoff ist nothwendig; die Flüssigkeit kann sogar sauer sein. Nicht allein auf zuckerhaltigen Flüssigkeiten kann das Milchsäureferment sich entwickeln, sondern es gedeiht ebensogut auf einem Gemenge von Hefelirung und Alkohol mit oder ohne Essigsäure. Hr. Boutroux betrachtet das Milchsäureferment und *Mycoderma aceti* als ein und denselben Organismus, dessen Functionen je nach der Umgebung in welcher er sich befindet, wechseln.

Ueber die Gegenwart des Harnstoffferments in der Luft von Hrn. Peter Miquel (Comptes rendus No. 6, 387). Während Hr. Pasteur, van Tighem und Andere die Umwandlung des Harnstoffs in kohlen-saures Ammoniak einem niederen Organismus zuschreiben, glauben Andere, dass der ammoniakalische Harn auch ohne Gegenwart eines Fermentes in Gährung übergehen könne. Nach Hrn. Musculus z. B. (1876) wäre das Ferment des Harnstoffs ein Mucus, welcher sich in der Blase befindet und die Eigenschaften der löslichen Fermente besitzt. Hr. Miquel wies bei tausendfacher Vergrößerung in dem Thau, welcher in der Nähe von Fabriken, die kohlen-saures Ammoniak producirten, oder von Orten, wo Harn verweste, wie Closets etc., gesammelt war, ein aus je 5 Zellen bestehendes, organisches Ferment nach.

Die HH. Schloesing und Muntz (Comptes rendus No. 13, 892) haben die Nitrification durch organisirte Fermente näher studirt. Sie untersuchten, welcher Classe niedriger Organismen die Nitrification zuzuschreiben sei. Zu diesem Zwecke wurden besonders diejenigen Pilze geprüft, welche nach Hrn. Pasteur die Eigenschaft besitzen, leicht Sauerstoff auf organisirte Körper zu übertragen, wie *Penicillium glaucum*, *Aspergillus niger*, *Mucor mucedo* und *recomosus*, *Mycoderma aceti* und  *vini*. Die Resultate blieben indess erfolglos. Die Pilze besitzen nicht die Fähigkeit, den Stickstoff zu oxydiren. Ein Theil des Stickstoffs der Salpetersäure oder des Ammoniaks wird beim Vegetationsprocess verbraucht; theilweise wird sogar freier Stickstoff ausgeschieden.

#### 78. H. Schiff, aus Turin, 2. Februar 1879.

Die Cumophenolcarbonsäure  $C_6H_3 \cdot C_3H_7 \cdot CO_2H \cdot OH$  wird nach E. Paternò und G. Mazzara (Gazz. chim.) erhalten, indem

man 20 g Cumophenol  $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup C_3H_7 \\ \diagdown OH \end{matrix}$  bei 145—150° während 8 Stunden

unter allmählichem Zufügen von Natriumstückchen einem Kohlen-säurestrom aussetzt. Man zersetzt die Masse durch verdünnte Salzsäure, trennt Säure und Cumophenol durch eine Lösung von Ammoniumcarbonat und fällt aus dieser Lösung die Säure wieder mit Salzsäure. Die Cumophenolcarbonsäure krystallisirt in perlgänzenden Tafeln, welche bei 120°.5 schmelzen, sich wenig in heissem Wasser, aber leicht in Alkohol und Aether lösen. Die wässrige Lösung färbt sich mit Eisenchlorid violettblau. Analysirt wurden die Säure, das Bariumsalz  $(C_{10}H_{11}O_3)_2Ba$ , das Bleisalz  $(C_{10}H_{11}O_3)_2Pb$  und das Silbersalz  $C_{10}H_{11}AgO_3$ , welche alle wasserfrei krystallisiren. Bei