

Reaction sind zwischen 200° und 220° siedende, flüssige Basen, welche nicht hinlänglich rein erhalten werden konnten. Wahrscheinlich sind es Oxyaldine, wie ich sie früher bei Einwirkung von Aldehyd auf Aldehydammoniak erhalten habe.

Veranlasst durch die Mittheilung von E. Lippmann u. W. Strecker (diese Ber. XII, 74) über Amylidenanilin, welches sich bei Einwirkung von Valeraldehyd auf Anilin in der Kälte bildet, und aus welchem bei 0° ein krystallisirtes Chlorhydrat und ein Chloroplatinat erhalten werden kann, habe ich das dickflüssige Amid, welches ich früher bei derselben Reaction bei 100° erhalten habe, der gleichen Behandlung unterworfen. Die Verbindung hat sich seit 15 Jahren unverändert erhalten und sich nur etwas dunkler gelb gefärbt. Sie giebt auch mit auf 0° abgekühlter, concentrirter Salzsäure kein Chlorhydrat. Aus der bei starkem Schütteln entstehenden Emulsion, scheidet sich das Amid allmählig unverändert als ölige Schicht ab. In der bei Zusatz des gleichen Volums Weingeist entstehenden Lösung bewirkt Platinchlorid keine Fällung. Die Identität des beiderseits angewandten Valeraldehyds vorausgesetzt, sind also die in der Kälte und die bei 100° gebildeten Verbindungen völlig verschieden. Beide Substanzen wirken übrigens quantitativ genau nach gleichen Mol., unter Abscheidung eines Wassermoleküls, auf einander ein.

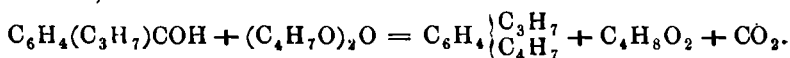
#### 79. R. Gerstl, aus London, den 13. Februar.

Die Sitzung der Chemischen Gesellschaft am 16. v. M. brachte uns die folgenden Mittheilungen:

W. H. Perkin, „Ueber die Wirkung von Isobuttersäureanhydrid auf aromatische Aldehyde<sup>1)</sup>.“ Ein Gemisch von Cuminaldehyd, wasserfreier Isobuttersäure und isobuttersaurem Natron wurde in zugeschmolzenen Röhren 24 Stunden auf etwa 150° erhitzt. Beim Oeffnen der Röhren entwich viel Kohlensäure. Das Produkt wurde mit Wasser gemengt in einer Retorte erhitzt, bis das Destillat von öligen Beimengungen nahezu frei war. Nach dem Abkühlen wurde der wässrige Theil vom öligen getrennt, der letztere mit einem Ueberschuss von Natronlösung gekocht, sodann angesäuert und die abgeschiedene, ölige Säure in leichtem Petroleum gelöst. Die aus dieser Lösung abgesetzten, schiefen Krystalle erwiesen sich in der Analyse als eine Verbindung von Cumenyl-, Croton- und Isobuttersäure. Bei Substitution von Benzaldehyd in der eben beschriebenen Reaction entstand Phenylcrotonsäure. Bei Anwendung von Isobuttersäure, welche durch wiederholtes, fractionirtes Destilliren gereinigt wurde und somit von

<sup>1)</sup> Diese Berichte X, 299, 1604.

Propionsäureanhydrid so viel als möglich befreit worden war, wurden bedeutend geringere Mengen von Crotonsäuren erhalten. Die überdestillierende, ölige Substanz besteht, wenn Benzoylhydrid benutzt wird, hauptsächlich aus Butenylbenzol, das bei 184—186° siedet und durch Chromsäure oxydirt Benzoë- und Essigsäure giebt. Verfasser bezeichnen dasselbe als  $\beta$ -Butenylbenzol. Das Dibromid desselben, das Bromderivat und das Dibromid sind dargestellt und bestimmt worden. Bei Anwendung von Cuminaldehyd wurde  $\beta$ -Isopropylbutenylbenzol erhalten,



Sein Siedepunkt ist 8° niedriger als der des  $\alpha$ -Körpers. Wenn Zimmtaldehyd benutzt wurde, so entstand Butenylcinnamol  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_2\text{H}_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_7$ . Es oxydirt sich rasch und bildet mit Pikrinsäure eine rothe, krystallinische Verbindung. Mit dem Natron- oder Wasserstoffsalze der Salicylsäure erhitzt, giebt Isobutylsäure Orthobutenylphenol und ein farbloses Oel, das bei 223—225° siedet, 1.0171 spec. Gew. besitzt und nach Rauch und Cedernholz riecht. Paraoxybenzaldehyd giebt unter den beschriebenen Umständen Parabutenylphenol und Anisaldehyd  $\beta$ -Parabutenyl-anisol.

A. Dupré und H. W. Hake, „Zwei neue Methoden zur Bestimmung geringer Mengen Kohlenstoff — 1) gravimetrisch, 2) chromometrisch — und deren Anwendung auf Wasseranalyse“. Die gravimetrische Methode besteht im Verbrennen des zu bestimmenden Kohlenstoffkörpers in einem Strom von Sauerstoff, Leiten der entstandenen Kohlensäure in eine Pettenkoffer'sche Röhre, die mit einer klaren Lösung von Barythydrat gefüllt ist, Aufsammeln des gewonnenen Bariumcarbonates auf einem Filter, Waschen desselben erst mit Barytwasser, dann mit reinem Wasser und endlich mit verdünnter Salzsäure, die vorher zum Ausspülen der Pettenkoffer'schen Röhre benutzt worden war. Die durchs Filter gegangene Chlorbariumlösung wird zur Trockne eingedampft, der Rückstand durch Glühen mit Schwefelsäure, der ein klein wenig Salpetersäure zugesetzt worden, in Sulfat überführt, und dieses dann gewogen. Die Verbrennungsröhre enthält etwas granulirtes Kupferoxyd. Es ist nicht nothwendig speciell zu beschreiben, welche Vorsichtsmassregeln gebraucht werden müssen, um die Kohlensäure der Luft vom Sauerstoff und der Barylösung fern zu halten. Die folgenden, in Versuchen mit Zucker erhaltenen Resultate sprechen für die grosse Genauigkeit des Verfahrens:

In die Verbrennungsröhre eingeführter Kohlenstoff	Kohlenstoff, berechnet aus dem Bariumsulfat
0.01344	0.01340
0.00755	0.00738
0.00535	0.00551

In die Verbrennungsröhre eingeführter Kohlenstoff	Kohlenstoff, berechnet aus dem Bariumsulfat
0.00390	0.00398
0.00137	0.00163
0.00079	0.00085
0.00034	0.00027.

Es ist deshalb diese Methode präzise genug, den in einem Liter recht guten Wassers enthaltenen Kohlenstoff zu bestimmen.

Die chromometrische, oder wie Verfasser es vorziehen dieselbe zu nennen, nephelometrische Methode besteht im Verbrennen des Kohlenstoffs genau so wie oben beschrieben worden, nachher aber im Einleiten der Kohlensäure in eine Normallösung (2 pCt.) von basischem Bleiacetat und Vergleichen der hervorgerufenen Trübung mit derjenigen, welche durch die von einer bekannten Menge Kohlenstoff (Zucker) herrührenden Kohlensäure erzeugt wird. Dieses Verfahren ist empfindlich genug einen Unterschied von 0.03 mg noch recht deutlich anzuzeigen. Um die geringste Spur eines Verlustes an Kohlenstoff beim Auskratzen des trockenen Rückstandes aus der Abdampfschale zu verhindern, schlagen Verfasser vor, Schalen aus dünner Silberfolie zu gebrauchen, die in Platinschalen liegen und, wenn die Eindampfung beendigt ist, ganz und gar herausgenommen, zusammengefaltet und so mitsammt dem Rückstande in die Verbrennungsröhre gebracht worden<sup>1)</sup>.

In Erwiderung auf einige in der Discussion vorgebrachte Einwendungen erklärte Hr. Dupré, dass die Niederschlagbildung in der basischen Bleiacetatlösung recht gleichförmig vor sich ginge; dass während des Abdampfens keine alkalischen Carbonate entstehen können, da dem Wasser vorher Phosphorsäure zugesetzt wird; endlich dass der Gebrauch der oben angegebenen Schalen durchaus nicht bloss Spielerei sei, da der Rückstand von 50 ccm Wasser nicht so leicht entfernt und transferirt werden könne, wie der von einem Liter Wasser.

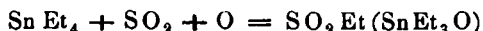
E. Frankland und A. Lawrance, „Ueber Zinnäthyl“. Einwirkung von Zinkäthyl auf trocknes Zinnchlorür — versucht um Zinnäthyl zu gewinnen — ergab folgende Reaction:



so dass dies ein bequemes Verfahren zur Darstellung grösserer Mengen von Zinnteträthyl an die Hand giebt. Stücke geschmolzenen Zinnchlorürs werden in einen kalt gehaltenen Kolben mit Zinkäthyl eingetragen. Wenn eine Probe der Mischung, mit einem Glasstabe herausgenommen, an der Luft nicht mehr raucht, so hört man mit dem Zusetzen des Chlorüres auf. Die teigige Masse wird im Oelbade

<sup>1)</sup> Solche Schalen, von 50 ccm Inhalt, liefern die bekannten Metallurgen Johnson und Matthey für 3 sh. 6 s das Stück.

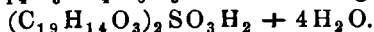
destillirt; das Destillat, das etwas freies Zinkäthyl enthalten soll, wird in Wasser gegossen, das Zinkoxydhydrat in dünner Schwefelsäure gelöst und die schwere Schichte von öligem Zinnteträthyl abgezogen und gereinigt. Die gereinigte Substanz hat bei 180° keine Wirkung auf Aluminium, Natrium, Magnesium, Aceton oder Aethyloxalat. Bei gewöhnlicher Temperatur wird sie weder von Ammoniak, Kohlensäure, Kohlenoxyd, Cyan, Stickoxyd, Sauerstoff, noch von Schwefelwasserstoff angegriffen. Schweflige Säure wird langsam absorbirt, — es zeigen sich nach mehreren Wochen Krystalle, die sich als Zinntriäthylsulfat erweisen. Die Einwirkung ging wahrscheinlich nach der Gleichung



vor sich. Bei Ausschluss von Luft ergab sich dasselbe Resultat, nur trat eine grössere Menge von metallischem Zinn auf, aus welcher Thatsache Verfasser schliessen, dass die Oxydation während des Lösens und Verdampfens der Produkte stattfand.

R. S. Dale und C. Schorlemmer, „Ueber Aurin“. Verfasser hatten vor einiger Zeit angegeben, dass Aurin, mit alkoholischem Ammoniak behandelt, Rosanilin liefert. Dies schuf das Dilemma, dass, wenn Aurin die Formel  $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_3$  hat, dem Rosanilin nicht die von Hofmann angewiesene Formel  $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{N}_3$  zukommen könne. Verfasser wiederholten daher ihre Untersuchung und fanden ihre ursprüngliche Angabe ganz richtig. In der That geben Gräbe und Caro dem Aurin dieselbe Formel. Auf die von Zulkowsky gemachte Angabe, dass die Methode der Verfasser nur magere Resultate liefere und für den Betrieb im Grossen ganz und gar werthlos wäre, erwidern die Verfasser, dass ihr Verfahren unter gewissen Bedingungen (die sie nicht veröffentlichen wollen) ganz vortrefflich sei. Die Wahrscheinlichkeit für die Richtigkeit der erwähnten Formel des Aurins nimmt zu, wenn man das aus demselben entstehende Rosanilin mit E. und O. Fischer als Pararosanilin ansieht. Die Bildung des Aurins wäre durch die Gleichung

$\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 + 3\text{C}_6\text{H}_6\text{O} = \text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{O}_3 + \text{CH}_2\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$   
auszudrücken. Es wurden Ammoniumaurin,  $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{O}_3(\text{NH}_3)_2$  und Tetrabromaurin,  $\text{C}_{19}\text{N}_4\text{Br}_4\text{O}_3$ , dargestellt und die Wirkung von Chloracetyl und Essigsäureanhydrid untersucht; es bildete sich eine weisse, durch Salzsäure leicht zerlegbare Verbindung von der Zusammensetzung  $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{O}_3 \cdot \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$ . Mit Schwefligsäure entsteht



Ueberhaupt bildet Aurin mit Säuren stabile, gut krystallisirende Salze, während seine Verbindungen mit Basen höchst unbeständig sind. Rosolsäure ist dem Aurin in dieser Beziehung ganz ähnlich, weshalb Verfasser vorschlagen, sie „Rosaurin“ zu nennen.

W. C. Williams, „Ueber Diisobutylabkömmlinge . Diisobutyl, erhalten durch Einwirkung von Natrium auf Bromisobutyl, siedet bei  $108^{\circ}$  unter 745 mm Druck, ist bei  $-17^{\circ}$  noch flüssig, hat bei  $0^{\circ}$  ein spec. Gew. von 0.7088 und den Refraktionsindex 1.3901 für die rothe K-Linie bei  $16^{\circ}$ . Der isoprimäre Alkohol riecht nach Pomeranzen und schmeckt brennend scharf; ist flüssig bei  $-17^{\circ}$ , siedet bei  $179-180^{\circ}$  unter 765 mm Druck und hat bei  $0^{\circ}$  ein spec. Gew. von 0.841. Oxydation desselben liefert Isooctylsäure, eine ölige, bei  $218-220^{\circ}$  siedende Flüssigkeit von 0.926 spec. Gew. bei  $0^{\circ}$ , löslich in Alkohol und Aether, nahezu unlöslich in Wasser. Die Calcium-, Strontium- und Kupfersalze sind besonders charakteristisch. Der isosecundäre Alkohol wird nur in geringer Menge erhalten; er siedet bei  $160-163^{\circ}$  und hat bei  $15^{\circ}$  ein spec. Gew. von 0.820. Die Oxydation desselben liefert ein Keton, das bei  $159-161^{\circ}$  siedet, bei  $14^{\circ}$  ein spec. Gew. von 0.865 hat und bei der Oxydation sich in Essig- und wahrscheinlich Isobuttersäure spaltet.

J. B. Hannay, „Ueber die Wirkung von Chlor auf Jod“. Wiederholte Untersuchung des vom Verfasser vor einiger Zeit angekündigten Tetrachlorjods hat ergeben, dass ein solcher Körper nicht existirt.

Die Sitzung vom 6. Februar war der Discussion über Hrn. Tidy's Vortrag über die Analyse von Trinkwässern<sup>1)</sup> gewidmet. Hr. Frankland entgegnete auf die vom Verfasser gegen den Verbrennungsprocess gemachten Einwendungen im Wesentlichen folgendermaassen: Hr. Tidy behauptet, die giftigen, organischen Bestandtheile von Cloakenwässern seien flüchtig und entgingen deshalb der Analyse; an einer anderen Stelle jedoch werden diese Stoffe Keime genannt, — diese können keine Gase sein, ja nicht einmal Flüssigkeiten; Keime müssen feste, einem Ei ähnliche Körper sein. Was die von Hrn. Tidy behauptete Oxydation der organischen Stoffe betreffe, so sei diese Behauptung eine ganz und gar unhaltbare; denu um Kohlenstoff und Stickstoff bis zur Flüchtigkeit zu oxydiren, müssten dieselben in Kohlensäure und Salpetrigsäure übergehen. Dies könnte aber wohl kaum in einer Schwefligsäureatmosphäre zu Stande kommen, da man ja solch vollkommene Oxydation kaum mittelst Permanganats erwirkte. Dass die Handhabung von Schwefligsäure bei sehr unreinen Wässern Hrn. Tidy nicht gut gelang, sei wohl dem zuzuschreiben, dass zu wenig Schwefligsäure angewendet worden wäre. Ueberdies sei es, bemerkte Hr. Frankland, unnöthig, ein Wasser zu analysiren, das eine bedeutende Menge von Schwefligsäure zur Fernhaltung des atmosphärischen Sauerstoffs erfordere, da solches ganz sicherlich schon durch Ansehen und Geruch als für Trinkzwecke unbrauchbar sich erweisen muss.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XII, 183.

Den Albuminödammoniakprocess berührte Hr. Frankland nur leichthm; die zum Beweise der Werthlosigkeit dieser Methode angeführten Beispiele übergehe ich, da sie nur locales Interesse haben. Den sogenannten directen Oxydationsprocess verwirft der Redner, weil viele organischen Stoffe ebenso leicht und schnell oxydirt werden wie Nitrite. Was endlich die von Hrn. Tidy so hoch angeschlagene Farbenprobe anlange, so muss diese nicht nur als werthlos, sondern sogar als missleitend angesehen werden, insofern nämlich die geringste suspendirte Menge einer unschädlichen Substanz einem Wasser in einer langen Röhre ein trübes Aussehen geben würde, während eine Lösung von z. B. Harnstoff klar erschiene.

Hr. Wanklyn, der hierauf die in Rede stehende Mittheilung besprach, hegt bezüglich Frankland's Verbrennungsprocess eine noch minder gute Meinung als Hr. Tidy. Vor Jahren schon hatte er angegeben, dass die organischen Stoffe im trocknen Rückstande des verdampften Wassers ganz und gar verschieden von denen seien, die ursprünglich in jenem Wasser gewesen. Es wäre bekannt, wie leicht z. B. Cellulose bei Einwirkung von selbst schwachen Säuren sich sehr schnell verändere.

Hr. Dupré spricht sich für die Vortheilhaftigkeit von Wanklyn's Ammoniakprocess aus. Was die angebliche Schwierigkeit, alkalische Permanganatlösungen von Ammoniak frei darzustellen, betrifft, so könne er behaupten von einer solchen nichts zu wissen.

Eine im Gange der Discussion aufgeworfene Frage, warum Hr. Tidy und Andere die giftig wirkenden Bestandtheile des Cloakenwassers als flüchtig ansehe, beantwortete dieser damit, dass er Flüchtigkeit mit virulenter, physiologischer Wirkung als Hand in Hand gehend ansehe.

In der Königl. Gesellschaft hatten wir am 23. Januar eine Notiz über „Lactin“ von E. J. Mills und J. Hagarth, und eine zweite über „Chemische Aequivalenz“ von denselben. Erstgenannter Körper wurde im polarisirten Lichte untersucht, und es ergab sich, dass seine initiale specifische Drehung  $92.63^{\circ}$  beträgt, die permanente  $59.17^{\circ}$ , dass die Aenderung im Drehvermögen einer Lactinlösung durch eine mathematische Gleichung ausdrückbar ist, dass, wenn die specifische Drehung  $64.8^{\circ}$  erreicht, eine neue Gleichung für das Gesetz der Aenderung erfordert wird; endlich, dass die Initiallöslichkeit von Lactin in Wasser wie 1:10.64 und die permanente Löslichkeit wie 1:3.23 ist.

Diese Untersuchung veranlasst die Verfasser Lactin zu vergleichenden Versuchen über die dynamische Aequivalenz von Säuren zu benützen. Beim diesbezüglichen Vergleichen von Salz- mit Schwefelsäure ergab sich  $2\text{HCl}$  als chemisches Sättigungsäquivalent für  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , allein nicht dasselbe Verhältniss gilt in dynamischem Sinne. In dieser letzteren Bedeutung entspricht einem Aequivalente Schwefel-

säure höchst wahrscheinlich nur ein Aequivalent Salzsäure. Ottwald hat mittelst einer auf die Aenderung des specifischen Volumens von Lösungen gestützten Methode nachgewiesen, dass das Verhältniss von  $2\text{HCl}$  zu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1.93 ist, welche Zahl von den Verfassern bestätigt werden kann, freilich nicht mit besonderer Genauigkeit.

Am 12. December v. J. trug Hr. Lockyer in der Königl. Gesellschaft über die Nichteinfachheit der chemischen Elemente vor. Der seither erschienene Auszug ist so ausgedehnt und weitläufig und ist so voll neuer und ausserordentlicher Speculationen, dass ich mich, um nicht den Raum hier zu ungebührlich in Anspruch zu nehmen, blos auf das Anführen der leitenden Ideen beschränken werde.

Das Studium der Spectra der Sterne ergab, dass diese Körper in vier Klassen vertheilbar sind. In der ersten, in der die Körper am hellsten und heissesten sind, wie im Sirius, sind die Spectren von wunderbarer Einfachheit, in der That scheint ihre Atmosphäre hauptsächlich nur Wasserstoff und Calcium zu enthalten. In der zweiten, zu der unsere Sonne gehört, ist der spectroscopische Beleg für Wasserstoff viel schwächer, andererseits aber haben sich die Linien im Spectrum ungemein vermehrt. Der Zuwachs der Linien rührt von der Gegenwart von Körpern von mittelgrossem Atomgewicht her. Spectra von Sternen dritter Klasse sind noch complicirter und die additionellen Linien gehören Körpern mit hohem Atomgewichte an. Sterne der vierten Klasse haben nicht mehr Linien sondern Bänder, und Licht und Farbe dieser Sterne deuten an, dass dieselben der Erlöschen nahe sind. Der Schluss, den der Verfasser hieraus zieht, ist: Die Erniedrigung der Temperatur in einer Stoffmasse, die eventuell ein Stern werden soll, ist begleitet von einer allmählig zunehmenden Complicität chemischer Gebilde.

Dass diese oder jene Linien in den Sternen die Gegenwart von Wasserstoff oder Calcium u. s. w. andeuten, beruht auf der Coincidenz dieser Linien mit jenen, die wir mit Wasserstoff, Calcium, u. s. w. in unseren Laboratorien erhalten. Da aber eine Zunahme in der uns zu Gebote stehenden Temperatur, welcher ein Körper ausgesetzt wird, stets zu Dissociation führt, so darf geschlossen werden, dass dies a fortiori in den ungeheuren Hitzegraden, die in den Sternen herrschen, stattfinden muss. Und das Gesetz der Continuität deutet nach derselben Richtung.

Sodann beschreibt der Verfasser, wie sorgfältig er zu Werke gegangen ist, um dieses oder jenes Element rein zu bekommen, um das Spectrum mit Sicherheit zu erhalten, und wie er nichtsdestoweniger stets gewisse fremde Linien erhielt, was er nicht anders zu erklären weiss, als durch die Annahme, dass der Körper, von dem die secundären Linien stammen, ein constituirender Bestandtheil des in Untersuchung gewesenen Elementes ist.