

$C_{10}H_{17}$, einer dicken, farblosen Flüssigkeit. Das Dicumphenhydrür siedet bei 322° , hat das specifische Gewicht 0.957 bei 19° , löst sich leicht in Aether, Benzol, Toluol und 5 Theilen absoluten Alkohols, wenig in Alkohol von 95 pCt. und dreht die Ebene des polarisirten Lichts nach rechts, $\alpha_D = +21.18^{\circ}$. Aus den Produkten der Behandlung des flüssigen Chlorwasserstoffterpentins mit Natrium, welche bei 155 bis 180° übergangen und das polarisirte Licht kaum beeinflussten, liess sich ein flüssiger, bei 158 — 165° siedender Kohlenwasserstoff von der Zusammensetzung $C_{10}H_{18}$ und dem specifischen Gewicht 0.852 bei 19° isoliren. In rauchender Schwefelsäure löst er sich unter Bildung einer Sulfosäure. — Der bei 173° und darüber siedende Antheil besteht aus einem Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$, welcher mit Chlorwasserstoffsäure eine flüssige Verbindung eingeht und mit Terebilen identisch zu sein scheint.

98. Ad. Kopp, aus Paris, den 25. Januar 1879.

Akademie, Sitzung vom 6. Januar 1879 (Compt. rend. 88; 1, 30).

Bildung organischer Ultramarinsorten. Hr. Forcrand, welcher mittelst Silberultramarins schon früher die Ultramarine verschiedener Metalle hergestellt hatte, gelang es durch Erhitzen des Silberultramarins mit Chlor- und Jodverbindungen von Alkoholradicalen organische Ultramarine zu erhalten. Durch fünfzig- bis sechzigstündiges Erhitzen des Silberultramarins mit einem Ueberschuss an Jodäthyl auf 180° in zugeschmolzenen Röhren, während nach je 10 bis 15 Stunden das Produkt mit Alkohol, unterschwefligsaurem Natron und Wasser gewaschen und mit einem erneuerten Zusatz von Jodäthyl weiter erhitzt wurde, war man im Stande, das Silber des Ultramarins vollständig durch Aethyl zu ersetzen. Das Aethylultramarin bildet ein graues Pulver, welches sich beim Erhitzen für sich unter Entwicklung von Schwefeläthyl schnell zersetzt und durch Erhitzen mit Chlornatrium wieder in das gewöhnliche blaue Ultramarin übergeht.

Eine neue Methode zur Trennung der Aethylamine wird von den HH. E. Duvillier und A. Buisine vorgeschlagen und besteht darin, dass man eine mit nicht überschüssigem Oxalsäureäther versetzte, wässrige Lösung der Aethylamine 24 Stunden lang auf 0° abkühlt und das ausgeschiedene Diäthylloxamid durch Filtriren und Pressen von der Mutterlauge trennt. Aus letzterer wird durch Kochen mit Kalilauge das Aethylamin regenerirt. Das Diäthylloxamid wird, mit seinem zehnfachen Gewicht an Wasser versetzt, zum lebhaften Kochen erhitzt und bis zu einem kleinen Volum eingeengt. Beim

Erkalten schiessen Krystalle von Diäthylaminoxalat an. Bei dieser Operation bilden sich aus dem Diäthyloxamid allem Anscheine nach successive Diäthyloxaminsäure, der Aether dieser Säure und endlich das Oxalat des Diäthylamins.

Bei der Bereitung der Aethylamine und Methylamine aus den betreffenden Bromiden, Jodiden oder Salpetersäureäthern wendet man mit Vortheil alkoholische Ammoniaklösung statt der wässrigen an, da letztere immer Anlass zur Bildung einer gewissen Menge Aethyläther giebt.

Sitzung vom 13. Januar.

Ueber Ozon unter dem Einfluss des elektrischen Stromes von Hrn. Berthelot (Compt. rend. 50). Ein Gemisch von 2 Volumen Wasserstoff und 1 Volumen Sauerstoff bildet in geschlossenen Röhren, selbst mehrstündiger Einwirkung des elektrischen Stromes unterworfen, auch wenn derselbe eine sehr starke Tension besitzt und in der Luft 7—8 Centimeter lange Funken erzeugt, kein Wasser.

Unter denselben Bedingungen verbindet sich der Sauerstoff unter reichlicher Ozonbildung mit Metallen, schweflicher und arseniger Säure und sogar mit Stickstoff; Wasserdampf wird indessen nicht zu Wasserstoffsperoxyd oxydirt. Dahingegen verbinden sich 2 Volume Kohlenoxyd und 1 Volum Sauerstoff, die in einer Röhre über Quecksilber eingeschlossen sind. Nach zwölfstündiger Einwirkung des elektrischen Stromes fanden sich nur noch 8 pCt. Kohlenoxyd und 2 pCt. Sauerstoff vor, von welchem letzteren das Quecksilber einen Theil absorhirt hatte, während sich 5 pCt. Kohlensäureoxyd C_2O_3 gebildet hatten. Ein Theil des Kohlenoxyds bleibt selbst bei Anwendung eines grossen Ueberschusses an Sauerstoff unverändert. Die Zersetzung der Kohlensäure durch den elektrischen Strom wird durch Gegenwart von Sauerstoff nicht verhindert; denn nach zwölfstündiger Thätigkeit des Stromes waren 5 pCt. der Kohlensäure in Kohlenoxyd und Sauerstoff zerlegt. Bei einem anderen Versuch, der in einem geschlossenen Rohr ohne Quecksilber angestellt wurde, waren 16 pCt. der Kohlensäure zersetzt. Der bei diesen Versuchen thätig gewesene Sauerstoff enthielt reichliche Mengen eines fraglichen Gases, welches sehr energisch auf Quecksilber und andere oxydirbare Substanzen einwirkt und durch die zur Entfernung der Kohlensäure und des Kohlenoxydes dienenden Agentien zerstört wird. Dieses Gas besteht möglicherweise entweder aus ozonreichem Sauerstoff oder einem Gemisch desselben mit Ueberkohlensäure CO_3 . Dies musste bislang unentschieden bleiben, da es nicht gelang, eine Reaction ausfindig zu machen, vermöge deren man diesen fraglichen Körper von einem Gemenge von Kohlensäure und Ozon zu unterscheiden vermöchte.

Thermische Werthe der Halogenäther im gasförmigen Zustande von Demselben (Compt. rend. 52).

Namen der Halogenäther	Formel	Molekulargewicht	Specifische Wärme		Werth d. Wärmeentwicklung bei der Bildung	Verdampfungswärme
				für die Temperatur		
Aethylenbromür . .	$C_2H_4Br_2$	188	0.183	8—95°	34.3	8.23
Bromäthyl	C_2H_5Br	109	—	—	—	6.72
Amylchlorür	$C_5H_{10}HCl$	106.5	0.400	10—86°	42.6	6.00
Amylbromür	$C_5H_{10}HBr$	151	0.287	12—87°	43.3	7.30
Amyljodür	$C_5H_{10}HJ$	198	0.219	11—97°	43.4	9.40

Für das Bromäthyl war der genannte Forscher früher zu folgendem Resultat gelangt:

C_2H_4 gasförmig + Br_2 flüssig = $C_2H_4Br_2$ flüssig, entwickelt 29,3 Wärmeeinheiten.

Nach den obigen Angaben erhält man mit Hilfe der specifischen Wärmen des Aethylens, des flüssigen und gasförmigen Broms folgenden Werth:

C_2H_4 gasförmig + Br_2 gasförmig = $C_2H_4Br_2$ gasförmig, entwickelt 27.2 Wärmeeinheiten.

Ueber Harnsäurederivate der Alloxangruppe von Hrn. E. Grimaux (Compt. rend. No. 2, 85). Nach einer früheren Mittheilung des Hrn. Grimaux entsteht bei der Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf ein Gemisch von Malonsäure und Harnstoff eine gelbe Masse, welche nach einander mit Salpetersäure und Schwefelwasserstoff behandelt Alloxantin liefert. Unterdessen hat sich herausgestellt, dass das Produkt dieser Reaction aus Malonylharnstoff oder Barbitursäure und einer gelben, amorphen, in Wasser wenig löslichen Substanz besteht.

Ein inniges Gemenge von gleichen Theilen Malonsäure, Harnstoff und Phosphoroxychlorid wurde zwei Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt, die Masse in kochendem Wasser aufgenommen und bis auf 20° erkalten gelassen, wobei sich ein Theil der Substanz sofort in Flocken abscheidet. Nach 24 Stunden wurde der ausgeschiedene, unreine Malonylharnstoff in 50 Theilen kochenden Alkohols gelöst, auskrystallisirt und nochmals aus heissem Wasser umkrystallisirt. Der so erhaltene Körper besitzt alle Eigenschaften, welche Hr. Baeyer dem Malonylharnstoff beilegt. Von Salpetersäure wird er in Dilitursäure, von Brom bei 100° in Dibrombarbitursäure verwandelt. Kaliumnitrit liefert violursaures Kali, eine Nitrosoverbindung.

Hr. Grimaux stellte noch eine Reihe dieser Gruppe angehörender Verbindungen her. Er erhielt: Thionursaures Ammoniak durch Einwirkung von Ammoniumsulfid auf Violursäure; Uramil durch Reduction

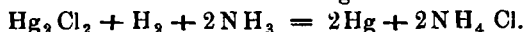
der Violursäure mit Zinnchlorür; Alloxantin durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Dibrombarbitursäure; eine violette Fällung aus Alloxantin mit Barytwasser; Uramil aus Alloxantin durch Salmiak; Alloxan durch Oxydation des Alloxantins mittelst verdünnter Salpetersäure, endlich Murexid durch Behandlung des Uramils mit Quecksilberoxyd.

Die gelbe, amorphe Substanz, welche als Nebenprodukt bei der Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Malonsäure und Harnstoff entsteht, ist ein Condensationsprodukt des Malonylharnstoffs. Mit Wasser und Brom auf 100° erhitzt, geht sie in Dibrommalonylharnstoff über.

Ueber die Einwirkung der Diastase, des Speichels und des Pancreassafts auf Stärke und Glycogen von den HH. Musculus und von Mering (Compt. rend. No. 2, 87). Ueber diese Arbeit wird ein ausführlicher Bericht erfolgen, sofern die Autoren nicht directe Mittheilung an diese Berichte ergehen lassen sollten.

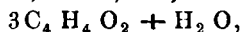
Sitzung vom 20. Januar.

Die Construction eines neuen galvanischen Elements mit constantem Strom von Hrn. Hirand (Compt. rend. No. 3). Hr. Hirand wendet als leitende Flüssigkeit am Zinkpol Salmiaklösung, am positiven Pol Quecksilberchlorür an. Sobald der Strom geschlossen wird zersetzt sich der Salmiak unter Bildung von Chlorzink in Ammoniak und Wasserstoff, welche an den positiven Pol treten. Hier wird das Quecksilberchlorür zu Quecksilber reducirt, während das Ammoniak in Salmiak übergeht:



Um die Wirkung des sich dabei stets bildenden Zinkoxychlorürs aufzuheben, wird der Salmiaklösung ein Zehntel ihres Volums an Ammoniakflüssigkeit zugesetzt, welche das Oxychlorür löst.

Ueber Tetrinsäure und deren Homologe von Hrn. Eug. Demarçay (Compt. rend. No. 3, 126). Die Tetrinsäure,



bildet beim Verdunsten ihrer wässrigen Lösung schön ausgebildete, triklone Krystalle; sie ist ziemlich schwer in kaltem, leicht in warmem Wasser, Alkohol und Aether löslich. Um sie rein zu erhalten, lässt man sie aus Chloroform krystallisiren, dem man etwas Alkohol zugesetzt hat. Sie schmilzt bei 189° und giebt mit Eisenchlorid eine weinrothe Färbung.

Die Pentinsäure, $3\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$, schmilzt bei 127—128° und bildet bei langsamer Verdunstung ihrer wässrigen Lösung schöne, orthorhombische Krystalle.

Die Hexinsäure, $3\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$, aus Acetylpropylessigäther erhalten, krystallisirt in breiten, farblosen Blättern und schmilzt bei 126°.

Die Isohexinsäure, $3C_6H_8O_2 + H_2O$, aus Acetylisopropyl-essigäther dargestellt, krystallisirt beim langsamen Verdunsten ihrer ätherischen Lösung in orthorhombischen Prismen, welche bei 122° schmelzen.

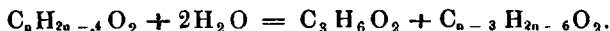
Alle diese Säuren besitzen ziemlich gleiche, chemische Eigenschaften. Sie lassen sich unter 300° zum Theil unzersetzt destilliren, während ein Theil verkohlt. Sie bilden 3 Reihen von Salzen von folgender Zusammensetzung (A=Säure, B=Base):

1. BA_2
2. B_2A_3
3. BA_3 .

Durch rauchende Salpetersäure werden sie in Nitroverbindungen, durch Chlor und Brom in flüssige Additionsprodukte verwandelt. Phosphorpentachlorid liefert unter Entwicklung von Salzsäure und Bildung von Phosphoroxchlorid ölige Chlorprodukte von der allgemeinen Formel $C_nH_{2n-4}Cl_2O$. Das Chlorprodukt $C_4H_4Cl_2O$ hat ein spezifisches Gewicht von 1.471 bei 10° , einen Siedepunkt von 171° bis 172° , ist unlöslich in Wasser und besitzt einen aromatischen Geruch. Es addirt sich mit Chlor zu $C_4H_4Cl_4O$, welches bei 48° schmilzt, und mit Brom zu $C_4H_4Cl_2Br_2O$, welches bei 67° schmilzt. Beide Körper krystallisiren gut.

$C_5H_6Cl_2O$ siedet bei 189 — 192° unzersetzt.

Alle angeführten Säuren werden durch Kalilauge bei 150° in Ameisensäure oder Essigsäure und Propionsäure zersetzt nach dem Schema:



Société chimique de Paris.

Sitzung vom 6. December 1878 (Bullet. soc. chim. Tom. 31, Heft 1).

Diphenylpropylen (Bullet. soc. chim. 31, No. 1) wurde von Hrn. Silva aus Propylenchlorür und Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid erhalten. Dieser Kohlenwasserstoff zeigt starken Dichroismus, besitzt einen unangenehmen Geruch und siedet bei 280 bis 287° .

Die Darstellung von Isocuminaldehyd gelang Hrn. Etard durch Oxydation des aus dem Terpentinöl dargestellten Cymols mittelst Chlorchromsäure. Dieser Aldehyd enthält die normale Propylgruppe.

Untersuchung einiger Mineralwasser aus der Auvergne von Hrn. Ed. Willm. Die Resultate der Analysen der Quellen von Royat, St. Nectaire und Châtel Guyon sind im Bullet. soc. chim., No. 1, 3 angegeben.

Die Umwandlung der Stärke in Glycose wurde von Hrn. Riban in einer nach den Angaben von Mohr mit Salz versetzten, kalten Stärkelösung constatirt. Letztere wurde allmählig immer unem-

findlicher gegen Jodlösung und gab nach 3 Jahren keine Jodreaction mehr, während sie Fehling'sche Lösung stark reducirte.

Die Dichtigkeit und der Ausdehnungscoefficient des Chlormethyls für die Wärme wurde von den HH. Vincent und Delachanal mit grosser Genauigkeit bestimmt (Bullet. soc. chim. 31, No. 4). Hier mag die Angabe folgender Zahlen genügen:

Dichte bei der Temperatur	
0.95231	0°
0.92830	13.4°
0.91969	17.9°.

Einige Bemerkungen zur Arbeit der HH. E. und O. Fischer über die Constitution des Rosanilins von Hrn. Rosenstiehl (Bullet. soc. chim. 31, 13). Hr. Rosenstiehl zollt dem hohen Werth und der Wichtigkeit der Arbeit der HH. Fischer zwar seine volle Anerkennung, spricht indess sein Bedauern darüber aus, dass die Behandlung der Frage durch unzureichende Kenntnissnahme seiner früheren Mittheilungen, besonders was die Isomerie der angewandten Basen und der aus ihnen entstehenden verschiedenen Rosaniline betrifft, eine unvollständige geblieben sei.

Nach früheren Mittheilungen des Hrn. Rosenstiehl existiren drei verschiedene Rosaniline, nämlich: 1. Rosanilin α , welches aus einem Gemenge von Anilin und Paratoluidin entsteht und von den HH. Fischer Pararosanilin genannt wird. An der Bildung dieses Körpers nimmt nur ein Molekül Toluidin Antheil. 2. Rosanilin β , entsteht aus dem Orthotoluidin allein oder aus einem Gemenge desselben mit Anilin. Es ist das Orthorosanilin, welches die HH. Fischer nicht untersucht, sondern mit dem folgenden verwechselt haben, dem 3. Rosanilin $\alpha\beta$, welches sich aus einem Gemenge von Ortho- und Paratoluidin oder dieser beiden Basen mit Anilin bildet.

Die HH. Fischer untersuchten in ihrer Arbeit nur zwei Rosaniline, das aus Paratoluidin und Anilin und das aus Orthotoluidin und Anilin erhaltene; und zwar soll dieses letztere nach ihnen den grössten Theil des Fuchsin der Industrie bilden. Nun aber besteht das Fuchsin zum grössten Theile aus dem Rosanilin, welches aus den beiden isomeren Toluidinen sich bildet. Die genannten Herren arbeiteten also mit dem Rosanilin $\alpha\beta$, in dem Glauben, das Rosanilin β unter Händen zu haben. Durch Reduction erhielten sie den Kohlenwasserstoff $C_{20}H_{18}$ zu dessen Bildung den Angaben des Hrn. A. W. Hofmann gemäss zwei Moleküle Toluidin und ein Molekül Anilin nöthig sind. Die beiden Toluidine sind aber nicht identisch, wie die HH. Fischer glauben, sondern bestehen aus der Ortho- und Paramodification.

Hr. Rosenstiehl erklärt sich auch mit der Ansicht nicht einverstanden, dass die Gruppe NH_2 in den verschiedenen Rosanilinen

dieselbe Stellung habe; vielmehr unterscheiden sich nach seiner Meinung die verschiedenen Rosaniline auch in dieser Beziehung.

Endlich erinnert er noch daran, dass er die Identität des Toluolroths und Rosanilins $\alpha\beta$ bewiesen hat, indem er beide Farbstoffe in Anilin und die beiden Toluidine zerlegte. Das Anilin entsteht selbst schon bei der Darstellung des Farbstoffs aus dem Orthotoluidin durch Einfluss der Oxydationsmittel.

Sitzung vom 20. December 1878 (Bullet. soc. chim., Tom. 31, Heft 2).

Bereitung des Propylens nach der Etard'schen Methode von Hrn. A. Le Bel. Auf geschmolzenes Chlorzink, welches sich in einer eisernen Quecksilberflasche befindet, lässt man Gährungspropylalkohol tropfenweise fließen und fängt die mit verdünnter Schwefelsäure, welche Dimethyläthylen $(\text{CH}_3)_2\text{C} = \text{CH}_2$ zurückhält, gewaschenen Gase in Brom auf. Die Destillation des rohen Bromprodukts liefert ein dem angewandten Alkohol gleiches Gewicht Propylenbromür.

Die HH. Jungfleisch und Boisbaudran haben ihre Methode, das Gallium aus der Blende darzustellen, etwas modificirt. Die Blende wird verbrannt und das erhaltene Zinkoxyd in einer unzureichenden Menge Schwefelsäure gelöst. Der basische Rückstand, welcher Indium und Gallium enthält, wird in Schwefelsäure gelöst und mit Schwefelwasserstoff behandelt, filtrirt und aus dem Filtrat das Schwefelzink durch theilweise Neutralisation mit Natriumcarbonat gefällt. Aus der filtrirten Flüssigkeit wird auf Zusatz einer verdünnten Lösung von Schwefelnatrium Indium und Gallium gleichzeitig mit Zink gefällt, während Thonerde und Eisen in Lösung bleiben, welche nicht sauer werden darf, was an der dunklen Färbung des Niederschlags zu erkennen ist und verhütet werden muss.

Löslichkeit der Salicylsäure und Benzoësäure bei verschiedenen Temperaturen von Hrn. Edm. Bourgoin (Bullet. soc. chim. 31, 53).

Von den Resultaten der Untersuchung seien hier nur folgende Zahlen angeführt:

1000 Th. Wasser von	4° lösen	1.608 Salicylsäure	1.823 Benzoësäure
- - - -	10 -	1.929 -	2.068 -
- - - -	26 -	3.355 -	- -
- - - -	40 -	- -	5.551 -
- - - -	50 -	8.012 -	7.719 -
- - - -	80 -	32.550 -	27.250 -
- - - -	100 -	79.250 -	58.750 -

Ueber das Laurent'sche Carminapht von Hrn. Ant. Guyard.

Laurent erhielt diesen Körper durch Behandlung von naphthalin-schwefliger Säure mit Kaliumbichromat oder Chromsäure. Hr. Guyard

gibt folgende Vorschrift: 128 g Naphtalin werden in der zur Lösung nöthigen Menge Eisessig gelöst und zu dieser Lösung unter schwachem Erwärmen eine Lösung von 600 g Chromsäure in Eisessig portionsweise zugesetzt. Nachdem der Zusatz von Chromsäure beendet ist, wird die Reaction durch Kochen der Flüssigkeit unterstützt. Aus der zuerst mit einem kaustischen oder kohlsauren Alkali gesättigten, dann angesäuerten Flüssigkeit scheidet sich das Carminapht in rothen oder braunen Flocken ab. Das gefällte Chromoxyd hält viel Substanz zurück, welche man durch Auflösen des Niederschlages in Salzsäure gewinnen kann. Nach Hrn. Guyard existiren zwei Modificationen des Carminaphts, eine rothbraune, in Alkalien löslichere und eine lebhafter rothe, weniger lösliche. Wird zur Oxydation eine grössere Menge Chromsäure als angegeben verwendet, so wird das Carminapht zerstört. Dieser sehr beständige Farbstoff färbt Wolle und Seide ohne Beize, liefert aber keine schönen Nüancen.

Ueber Oxydation des Diallyls und des daraus entstehenden Hexylalkohols von Hrn. Sorokin (Bullet. soc. chim. 31, 72). Jodallyl, mit etwas ameisensaurem Aethyläther versetzt, wirkt schon in der Kälte auf Zink ein. Das entstandene Diallyl siedet bei 59—61°.

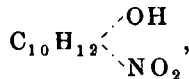
In den Produkten der Oxydation des Diallyls durch 12 Theile Kaliumbichromat, 16 Theile Schwefelsäure und 120 Theile Wasser konnte Hr. Sorokin keine Ameisensäure, die nach Hrn. L. Henry entstehen soll, nachweisen, sondern nur Essigsäure und Kohlensäure. Die Angabe des Hrn. Henry bestätigt sich für die durch Salpetersäure entstehenden Oxydationsprodukte, welche Ameisensäure aber keine Essigsäure enthalten.

Das Diallylhydrat oder Hexylglycol wurde nach der Wurtz'schen Methode dargestellt und hatte den Siedepunkt 219—220°; Wurtz giebt 212—215° an. Bei der Oxydation dieses Glycols bildet sich Essigsäure.

Diese Versuche genügen nicht, um die Constitution des Diallyls zu erklären.

99. H. Schiff, aus Turin, den 24. Februar 1879.

Das Nitrosothymol aus Campher wurde von E. Paternò und F. Canzoneri (Gazz. chim.) in gelblichen, gegen 153° schmelzenden Prismen erhalten, welche nicht in Wasser, aber leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform löslich sind. In alkalischer Lösung mit Ferricyankalium oxydirt, geht es in Nitrocamphothymol,



über; gelbliche, kaum in Wasser lösliche, bei 77—78° schmelzende