

verbinde damit den Wunsch, Hr. Hill möge die in der vorliegenden Notiz angedeuteten Beziehungen zwischen der Dibrombrenzschleimsäure, der Mukobromsäure und dem sogenannten Fumarsäurealdehyd weiter verfolgen.

## Correspondenzen.

### 296. A. Pinner: Auszüge aus den in den neuesten deutschen Zeitschriften erschienenen chemischen Abhandlungen.

Im Journal für practische Chemie (Bd. 19, Heft 5—7) beschreibt Hr. H. v. Perger Versuche „über das  $\alpha$ -Diamidoanthrachinon“, welches durch Reduction des aus Anthracen mittelst Salpeterschwefelsäure direct zu erhaltenden Dinitroanthrachinons entsteht. Um einigen Aufschluss über die Constitution dieses Diamids zu erhalten, aus welchem durch Schmelzen mit Kali Alizarin entsteht, während andererseits das durch Einwirkung von Ammoniak auf Alizarin erhältliche Diamidoanthrachinon ganz andere Eigenschaften besitzt, wurde es in die Monosulfosäure übergeführt. Dieselbe wird am besten durch Einwirkung von 2 Th. stark rauchender Schwefelsäure (mit 27 bis 30 pCt.  $\text{SO}_3$ ) auf 1 Th. Diamid bei gewöhnlicher Temperatur dargestellt, die in heftiger Reaction sich bildende Säure nach wenigen Minuten in kaltes Wasser gegossen und der Niederschlag aus Weingeist umkrystallisirt. Aus der Diamidoanthrachinonsulfosäure wurden die beiden Amidgruppen eliminirt und es zeigte sich die Anthrachinonsulfosäure identisch mit der direct aus Anthrachinon zu erhaltenden, die in der Kalischmelze bei 150—160° das  $\alpha$ -Oxyanthrachinon, in höherer Temperatur Alizarin lieferte.

Hr. F. B. Power hat das Wasser der Mineralquelle zu Rosheim im Elsass analysirt.

Hr. P. Claesson hat „die neutralen und sauren Sulfate des Methyl- und Aethylalkohols“ einer erneuten Untersuchung unterzogen und zwar hat er die Einwirkung der Chlorsulfonsäure  $\text{SO}_2(\text{OH})\text{Cl}$  auf diese Alkohole studirt. Vor mehreren Jahren wurde in den Berichten (VIII, 332) von Orłowsky eine kurze Mittheilung über die Einwirkung der Chlorsulfonsäure auf verschiedene Alkohole gemacht und angegeben, dass bei Anwendung überschüssigen Alkohols die neutralen Sulfate gebildet würden, die unlöslich in Aether seien und dadurch gereinigt werden könnten. Diese Aether würden durch die geringsten Mengen Wasser sofort zersetzt zu den Aetherschwefelsäuren. Das von Dumas dargestellte Methylsulfat und das von Wetherill beschriebene Aethylsulfat wurden als die Aether der Isäthionsäure etc. angegeben.

Dieselbe Untersuchung erschien später im Journ. f. pract. Chem. (13, 18) unter dem Namen Mazurowska. Endlich hat Behrend (diese Berichte IX, 1334) die Einwirkung von Sulfurylchlorid,  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ , auf Alkohole studirt und die Resultate von Orłowsky-Mazurowska angeblich bestätigt gefunden. Hr. Claesson hat nun gefunden, dass der Hauptsache nach aus Chlorsulfonsäure und 1 Mol. Methylalkohol Methylschwefelsäure und Salzsäure entstehen (die Quantität der entweichenden Salzsäure wurde bestimmt, die Methylschwefelsäure selbst und ihr Kaliumsalz analysirt), dass die Methylschwefelsäure beim Erwärmen im Vacuum auf  $130\text{--}140^\circ$  fast quantitativ in den neutralen Aether und in Schwefelsäure zersetzt wird, dass der neutrale Aether vollkommen identisch ist mit dem von Dumas beschriebenen (er siedet unter geringer Zersetzung bei  $187^\circ$ , völlig unzersetzt im Vacuum) und dass das von Orłowsky-Mazurowska beschriebene Product nichts anderes gewesen sein kann als Methylschwefelsäure. Letztere ist nun nach Claesson mit wasserfreiem Aether vollkommen mischbar, dagegen bilden sich auf Zusatz genügender Mengen von gewöhnlichem wasserhaltigen Aether zwei Schichten, weil die Methylschwefelsäure Wasser anzieht und dann unlöslich wird. Die Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf den Aethylalkohol verläuft natürlich genau in gleicher Weise. Ferner hat Hr. Claesson nochmals die Menge der beim Erwärmen von Alkohol und Schwefelsäure sich bildenden Aethylschwefelsäure bestimmt und gefunden, dass bei Anwendung gleicher Molecüle beider Agentien  $54\text{--}57$  pCt. der Aetherschwefelsäure entstehen und dass bei Ueberschuss des einen oder anderen Agens die Quantität der gebildeten Aetherschwefelsäure steigt und bei Anwendung von 3 oder mehr Mol. Weingeist  $77.4$  pCt. beträgt.

Auch den Chlorsulfonsäureäther hat Hr. Claesson auf Alkohol einwirken lassen und die von Behrend angegebenen Resultate nicht bestätigt gefunden. Lässt man den Aether in den Alkohol tropfen, so entweichen in stürmischer Reaction Salzsäure, Chloräthyl und Aether und es entsteht lediglich Aethylschwefelsäure, wie bereits Müller (diese Ber. VI, 227) gefunden hat. Lässt man umgekehrt den Alkohol zum Chlorsulfonsäureäther fließen, so entweicht zuerst Chloräthyl, dann Salzsäure und es entsteht neben Aethylschwefelsäure auch Schwefelsäureäther.

Den neutralen Schwefelsäureäther, der auch beim Erhitzen der Aethylschwefelsäure im Vacuum auf  $140^\circ$ , jedoch nur in kleiner Menge entsteht, weil er zum grösseren Theil von der Schwefelsäure zersetzt wird, erhält man am besten durch Einleiten von Schwefelsäureanhydrid in Aether (nach Wetherill) und Destillation im Vacuum, nicht unter gewöhnlichem Druck. Er siedet unter geringer Zersetzung bei  $208^\circ$ , wird durch Wasser sehr langsam zersetzt, schneller durch Weingeist (in Aether und Aethylschwefelsäure). In geringer Menge bildet sich

Aethylsulfat auch bei der Darstellung der Aethylschwefelsäure und kann nach Verdünnung derselben mit Chloroform ausgeschüttelt werden. Gerhardts Parathionsäure existirt demnach nicht und seine Beobachtung, dass beim Eindampfen des äthylschwefelsauren Baryts zuerst reichliche Ausscheidung von Sulfat stattfindet, ist durch einen Gehalt der Säure an Aethylsulfat, welches durch das Wasser zersetzt wird, veranlasst worden. Endlich besteht nach Claesson's Untersuchung das sog. schwere Weinöl der Hauptsache nach aus Aethylsulfat.

Eine ausführliche Abhandlung von H. Schröder über die Volumconstitution der Sulfate, Selenate und Chromate der Metalle der Magnesiumreihe lässt sich im Auszug nicht wiedergeben.

Hr. J. M. Eder hat das Verhalten von Leim und Kohlehydraten gegen Chromate unter dem Einfluss des Lichts studirt und gefunden, dass Leim mit Chromsäure ein Coagulum bildet, welches beim Erhitzen sich löst, dass ferner ein Gemenge von Leim und Bichromaten bei Abschluss von Licht in trockenem Zustande lange Zeit unverändert bleibt, feucht dagegen und bei erhöhter Temperatur unlöslich wird, jedoch am Licht gerade in trockenem Zustande sehr empfindlich ist, so dass es schon in Bruchtheilen einer Minute seine Löslichkeit in heissem Wasser verliert. Hr. Eder hat ferner gefunden, dass die Chromsäure hierbei zum Theil zu Chromoxyd reducirt wird, so dass das sog. chromsaure Chromoxyd entsteht, und dass der Leim durch das Chromoxydsalz seine Löslichkeit einbüsst. Als Oxydationsprodukt des Leims wies er hauptsächlich Ameisensäure nach. Gemenge von Zucker und Chromaten sind, wenn auch in viel geringerem Grade, lichtempfindlich, auch hier entsteht als Oxydationsprodukt Ameisensäure. Das Gemenge büsst durch Belichtung seine Löslichkeit nicht ein, verliert jedoch dadurch seine hygroskopischen Eigenschaften. Gummi arabicum und Traganthgummi werden durch Kaliumbichromat im Licht unlöslich und verlieren ihre hygroskopischen Eigenschaften, Dextrin verhält sich ungefähr wie Zucker. Albumin wird durch Chromate sehr lichtempfindlich.

Vor einigen Jahren hat Hr. G. Hüfner im Journ. für prakt. Chem. (10, 267) mitgetheilt, dass auf Zusatz von Salzsäure und Aether zur frischen Rindsgalle Glycocholsäure krystallinisch gefällt werden könnte. Diese Methode versagte jedoch nach den Beobachtungen verschiedener Forscher sehr häufig, und Hr. Hüfner discutirt die Gründe des häufigen Nichteintretens der Reaction. In einer Fussnote macht Hr. Kolbe darauf aufmerksam, dass wahrscheinlich in Folge zu geringen Zusatzes von Kochsalz zum Viehfutter der Gehalt der Galle an Gallensäuren so gering würde, dass Glycocholsäure nicht mehr gefällt werden könnte. Es fehlt an Natron zur Bildung der gallensauren Natronsalze. Zur Trennung der wichtigeren Gallenbestandtheile schlägt Hr. Hüfner folgende Methode vor. Man setze zur

frischen Galle Salzsäure und Aether, wobei der Aether, welcher gelb bis gelbbraune Farbe zeigt, die Gallenfarbstoffe und Cholesterin aufnimmt, während die anderen Gallenbestandtheile in der wässerigen Lösung, oder in dem eventuell entstehenden Krystallbrei aufgesogen sich befindet.

Der Krystallbrei wird mit eiskaltem Wasser angerührt und so lange mit kaltem Wasser gewaschen, als dasselbe noch grün abläuft, die wässerige Lösung mit Soda neutralisirt, zur Syrupconsistenz eingedampft, der Rückstand mit hinreichender Menge Thierkohle versetzt und auf dem Wasserbade eingetrocknet. Die trockene Masse wird mit kochendem Weingeist ausgezogen, vom Auszug der Weingeist abdestillirt, der Rückstand in Wasser gelöst und mit überschüssigem Bleiessig versetzt. Nach kurzer Zeit setzt sich die Bleiverbindung der Taurocholsäure ab, aus welcher die krystallisirende Natronverbindung dargestellt wird. Die vom taurocholsauren Blei abgegossene Flüssigkeit, welche das Cholin enthält, wird mit Schwefelwasserstoff entbleit, etwas eingedampft und mit Platinchlorid das Cholin gefällt. Hr. Hüfner giebt ferner an, dass die Umwandlung der Glycocholsäure in Cholalsäure am besten erfolgt, wenn man 50 g Glycocholsäure mit 200 g Aetzbaryt und 6 Liter Wasser etwa 16 Stunden hindurch kocht, heiss filtrirt, erkalten lässt und dann mit Salzsäure versetzt, wobei die Cholalsäure sandig ausfällt und aus heissem Weingeist umkrystallisirt werden kann. Der Aether der Cholalsäure wird am besten dargestellt, wenn 2 Th. Cholalsäure in 14 Th. kaltem 90proc. Weingeist gelöst, die Lösung unter Vermeidung jeglicher Erwärmung mit Salzsäuregas gesättigt und sofort ebenfalls unter Vermeidung von Erwärmung mit dem gleichen Volum starken Weingeists vermischt und diese Mischung in die 10fache Menge kalten Wassers in dünnem Strahle eingegossen wird. Der Aether scheidet sich in langen Nadelbüscheln aus, die durch mehrmaliges Lösen in Weingeist und Fällen mit Wasser gereinigt werden. Das Amid der Cholalsäure wird durch 6tägiges Erhitzen des Aethers mit weingeistigem Ammoniak auf 130° erhalten. Das Produkt mit der 9fachen Menge Wasser verdünnt und zum Kochen erhitzt scheidet sich beim Erkalten des Filtrats in seiden-glänzenden, sehr hygroscopischen Nadeln aus, die leicht in Weingeist, weniger in Aether, sehr wenig in Wasser löslich sind und bei 130° schmelzen.

Hr. O. Löw „über die Quelle der Hippursäure im Harn der Pflanzenfresser“ hat im Wiesenheu Chinasäure aufgefunden, die natürlich im Organismus in Hippursäure übergeht. Ausserdem hat er in den Preiselbeeren Benzoësäure nachgewiesen.

Hr. R. Schmitt „über die Constitution des Dichlorazophenols“ hat Versuche angestellt, um die von R. Hirsch ausgesprochene Meinung, das durch Chlorkalk aus Paramidophenol entstehende Pro-

dukt sei nicht Dichlorazophenol, sondern Chlorchinonimid, weil es durch Salzsäure glatt in Dichloramidophenol übergeführt werde (diese Berichte XI, 1980) näher zu begründen. Zunächst wurde Parazophenetol mit conc. Salzsäure längere Zeit bei 150° digerirt und daraus Paramidochlorphenol erhalten, so dass demnach auch Azokörper durch Salzsäure in gechlorte Amidoverbindungen übergeführt werden können. Parazophenol liefert bei gleicher Behandlung Benzidin, Anilin und Parachloranilin. Dagegen liefert Paramidophenetol mit Chlorkalk nicht das Azophenetol, sondern dasselbe Produkt, wie Paramidophenol, so dass die Ansicht von R. Hirsch dadurch an Wahrscheinlichkeit gewinnt, denn zur Bildung des Chinonimids muss zunächst die Aethylgruppe aus dem Amidophenetol eliminiert werden.

Hr. G. Fischer „über einen neuen Farbstoff aus Orthoamidophenol“ hat gefunden, dass bei der Oxydation des Orthoamidophenols (am besten eignet sich rothes Blutlaugensalz) ein rother Farbstoff entsteht, der durch Sublimation gereinigt wird. Er bildet granatrothe Nadeln, sublimirt ohne zu schmelzen bei 241°, ist kaum in Wasser, schwer in Weingeist, Aether etc. mit grüner Fluorescenz löslich, besitzt schwach basische Eigenschaften und löst sich in Säuren mit blauer oder tief violetter Farbe. Die Zusammensetzung des Farbstoffs ist  $C_{24}H_{10}N_3O_2$ .

297. Ad. Kopp, aus Paris, den 15. Mai 1879.

Comptes rendus LXXXVIII, No. 11.

(17. März).

Ueber eine neue Klasse von Verbindungen der Salzsäure mit Ammoniak von Hrn. Troost. Bisher war als einzige Verbindung der Salzsäure mit Ammoniak nur der Salmiak bekannt. Hr. Troost hat nun gelegentlich seiner Arbeit über Dampfdichten von Ammoniumverbindungen eine Anzahl von Körpern aufgefunden, welche durch Vereinigung von trockenem Ammoniakgas mit Salzsäure- oder Schwefelwasserstoffgas entstehen. Beim Sättigen von Ammoniak mit Chlorwasserstoffgas und Behandeln des entstehenden Salmiaks mit einem Ueberschuss von Ammoniak werden zwei Produkte erhalten, welche durch ihre Schmelzpunkte, Krystallformen und Dissociationsspannungen charakterisirt sind. Der eine Körper enthält auf 1 Aeq. Chlorwasserstoff 4 Aeq. Ammoniak, schmilzt bei +7° und ist wasserfrei; der andere besitzt die Formel  $HCl, 7NH_3$  und hat seinen Schmelzpunkt bei -18°.

Ueber die Verbindung von Phosphorwasserstoff mit Kupferchlorür und die Bestimmung dieses Gases in Gasgemengen von Hrn. Riban. Phosphorwasserstoff wird durch eine