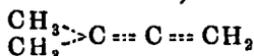


unterscheidet sich der vorläufig als Piperylen bezeichnete Kohlenwasserstoff durch sein Verhalten gegen ammoniakalische Silberoxyd- und Kupferoxydullösung. Während die beiden erstgenannten Kohlenwasserstoffe mit Leichtigkeit in Metallverbindungen übergehen, ist das Piperylen ohne alle Wirkung auf diese Salze. Dagegen könnte das Piperylen wohl mit dem von Reboul¹⁾ entdeckten Valerylen



identisch sein. Beide Substanzen zeigen denselben Siedepunkt, und sind vollkommen indifferent gegen ammoniakalisches Silberoxyd und Kupferoxydul; in der That, nur der Umstand, dass Reboul das aus dem Piperylen so leicht entstehende krystallinische Tetrabromid aus dem Valerylen nicht erhalten zu haben scheint, lässt mir in dieser Beziehung einige Zweifel.

Um in dieser Beziehung Klarheit zu gewinnen, habe ich eine grössere Menge Piperylen dargestellt, um das Verhalten seiner Bromverbindungen gegen andere Substanzen, zumal aber gegen Ammoniak und Amine zu studiren.

Schliesslich ist es mir ein besonderes Vergnügen, Hrn. Dr. C. Schotten, der mir bei dieser Untersuchung mit eben so grossem Eifer als bewährtem Geschick und umfassender Sachkenntniss zur Seite gestanden hat, meinen besten Dank auszusprechen.

¹⁾ Reboul, Ann. Chem. Pharm. CXXXI, 288; CXXXII, 117.

Referate.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Untersuchungen über die Volumconstitution flüssiger Verbindungen von H. Schröder (*Ann. Phys. Chem.* 1880, 997—1016) enthält die weitere Ausführung des in diesen Berichten XIII, 1560 mitgetheilten. Vergl. auch diese Berichte XIV, 15.

Ueber die hauptsächlichsten Eigenschaften und den chemischen Charakter des Berylliums (Glucinum) von L. F. Nilson und O. Pettersson (*Royal soc.* 31, 37—46). Siehe diese Berichte XIII, 1451.

Mylius.

Ueber die Molecularwärmen und Volume der seltenen Erden und ihrer Sulfate von L. F. Nilson und O. Pettersson (*Royal soc.* 31, 46—51). Siehe *diese Berichte* XIII, 1459. Mylius.

Ueber die specifischen Volume der Oxyde von B. Brauner und J. J. Watt (*Phil. mag.* [5], 11, 60—65; vergl. *diese Berichte* XIV, 48—53).

Ueber das Atomgewicht des Berylliums von B. Brauner (*Phil. mag.* [5], 11, 65—72; vergl. *diese Berichte* XIV, 53—58).

Chemische Affinitätsbestimmungen III. Abhandlung von W. Ostwald (*Journ. pr. Chem.* [2], 23, 209—227). Die beiden ersten Abhandlungen, die Verfasser unter demselben Titel veröffentlichte, finden sich: *Journ. pr. Chem.* [2], 19, 468—484 und 22, 251—260. Ueber den wesentlichen Inhalt der letzteren ist referirt: *diese Berichte* XIII, 1970b. Die gegenwärtige Abhandlung giebt ausführliche experimentelle Belege für eine höchst merkwürdige und interessante Thatsache, die der Verfasser früher gelegentlich beobachtete. Derselbe untersuchte das chemische Gleichgewicht, welches sich in vielen Fällen herstellt, wenn eine Lösung einer Säure auf ein unlösliches Salz unter Bildung löslicher Produkte einwirkt, z. B. verdünnte Salpetersäure auf Calciumoxalat. Die Menge des unlöslichen Salzes, welche zersetzt und in Lösung übergeführt ist, wenn das Gleichgewicht eingetreten, giebt ein Maass für die relative Affinität der reagirenden Stoffe unter verschiedenen Umständen. Hr. Ostwald verglich in dieser Weise namentlich die Einwirkung der Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure auf die Oxalate von Calcium und Zink und auf Baryumchromat. Er fand, dass in allen diesen Beispielen die Gegenwart von Neutralsalzen der zersetzenden Säuren (Nitrate oder Chloride) einen ganz unerwarteten Einfluss auf den Grad der Zersetzung ausübt. Wirkt z. B. verdünnte Salpetersäure, die in einem Liter ein Grammäquivalent enthält, auf Calciumoxalat ein, so setzen sich 7.45 pCt. der angewandten Säure mit dem unlöslichen Salze um, und bringen äquivalente Mengen Oxalsäure und Calciumnitrat in Lösung. Bei Gegenwart von zwei Äquivalenten Kaliumnitrat auf ein Äquivalent Salpetersäure aber erstreckt sich die Umsetzung auf 14.56 pCt. der angewandten Salpetersäure, d. h. die Menge des zersetzten Calciumoxalates ist nahezu doppelt so gross als vorher. In gleicher Weise bewirkt die Gegenwart von Natrium-, Ammonium- oder Magnesiumsalzen der zersetzenden Säure stets eine Zunahme der Zersetzung, auf welches der genannten unlöslichen Salze sich dieselbe auch erstreckt. Die Grösse der Wirkung war nach den Umständen verschieden. Temperatur und Verdünnung sind von Einfluss, wie bei Anwendung der Säuren allein. Unter gleichen Umständen bewirkten die Kaliumsalze die stärkste Zunahme der Zersetzung, die Magnesiumsalze die geringste, während Natrium- und

Ammoniumsalze nahezu gleiche Wirkung hatten. Die Zunahme der Zersetzung wächst mit der Menge des zugesetzten Neutralsalzes und zwar in den meisten Fällen proportional mit derselben. Das Hauptinteresse der Abhandlung liegt selbstverständlich in den Tabellen, welche das Beobachtungsmaterial zahlenmässig wiedergeben. Die Erklärung der merkwürdigen Thatsache bietet erhebliche Schwierigkeiten. Hr. Ostwald discutirt verschiedene Erklärungsversuche, von denen ihn jedoch keiner vollständig befriedigt. Die Arbeit regt daher mächtig an zu weiteren Forschungen auf dem noch dunklen Gebiete der Wechselwirkung zwischen festen und gelösten Stoffen.

Horstmann.

Jul. Thomsen's thermochemische Untersuchungen über die Molekularstruktur der Kohlenwasserstoffe von J. P. Cooke (*Amer. Journ. of. sc.* [3], 21, 87. Referat, zum Theil in wörtlicher Uebersetzung, über die Mittheilungen J. Thomsen's in *diesen Berichten* XIII, 1321, 1388 und 1806.

Horstmann.

Sur la formation thermique des carbures pyrogénés von Berthelot (*Compt. rend.* 92, 266). Hr. Berthelot versucht nach den von ihm und von C. von Rechenberg (*Journ. pr. Chem.* [2], 22, 1 und 223) bestimmten Verbrennungswärmen zu schätzen, welche Wärmemengen frei werden, wenn aus Acetylen C_2H_2 durch Polymerisation C_6H_6 (Benzol), $C_{10}H_{10}$ (Naphtalin + H_2) oder $C_{14}H_{14}$ (Anthracen + $2H_2$) entstehen. Er findet für je ein Molekül C_2H_2 , welches in eine solche kohlenstoffreichere Verbindung eingeht, ca. 51—57 Cal. Diese Zahl näherte sich der Bildungswärme des Wasserdampfs (59) und ähnlichen hohen Werthen und der grosse Energieverlust erkläre, dass sich das Acetylen thatsächlich in der Hitze polymerisire, und dass die entstehenden Verbindungen sich verhältnissmässig gesättigt und beständig zeigen.

Horstmann.

Ueber eine Beziehung zwischen den Schmelzpunkten der Elemente und ihrer festen binären Verbindungen, und der Bildungswärme der Letzteren von Th. Carnelley und L. T. O'Shea (*Phil. mag.* [5], 11, 28—35). Die Verfasser stellen die Behauptung auf, dass näherungsweise der Energiegehalt eines Molekulargewichtes eines Stoffes im festen Zustande dem in absoluter Temperatur gemessenen Schmelzpunkte desselben umgekehrt proportional sei. Danach müsste sich die Bildungswärme einer chemischen Verbindung berechnen lassen, wenn die Schmelzpunkte der Verbindung und ihrer Bestandtheile bekannt sind. Diese Beziehung wird geprüft an den binären Halogenverbindungen, deren Schmelzpunkte und Bildungswärmen im festen Zustand bestimmt sind. Eine bezügliche Tabelle ist der Haupttheil der Abhandlung. Die Uebereinstimmung zwischen Theorie und Beobachtung, welche sich darin zeigt, ist nach der Verfasser Urtheil so gut als man erwarten könne, wenn man u. A. be-

rücksichtige, dass die Schmelzpunkte und die Bildungswärmen häufig mit ziemlicher Unsicherheit behaftet sind, und dass die zu Grunde gelegte Annahme nur als eine versuchsweise Annäherung an die Wahrheit betrachtet werden kann, d. h. die Uebereinstimmung ist in der That eine ziemlich mangelhafte. Die Unterschiede betragen öfter über 20 pCt. (bei PJ_3 300 pCt.), und im Durchschnitt 11 pCt., der verglichenen Werthe, trotzdem häufig unter den beobachteten Bildungswärmen die der Theorie günstigsten Zahlen ausgesucht und manchmal sogar die Molekulargewichte willkürlich verdoppelt wurden. Die Verfasser machen selbst auf diese Willkürlichkeiten aufmerksam und erkennen auch an, dass noch weiteres Beobachtungsmaterial nöthig sei, um zu entscheiden, ob die vermuthete Beziehung existire oder nicht.

Horstmann.

Ueber das Absorptionsspectrum des Ozons von W. N. Hartley (*Chem. soc.* 219, 57). In sehr ausführlicher Weise wird die Methode, welche Verfasser zur Darstellung eines photographischen Absorptionsspectrums von ozonisirtem Sauerstoff benutzt hat, beschrieben und das Absorptionsspectrum selbst durch Zeichnung veranschaulicht. Es wurden von den ultravioletten Strahlen, die allein berücksichtigt worden sind, alle Strahlen von 285 bis 232 Milliontel mm Wellenlänge (bei einem Gehalt des Sauerstoffs an Ozon von $\frac{1}{1000}$ Vol. und in einer Schicht von 36 Zoll) absorbirt.

Pinner.

Anorganische Chemie.

Ueber unterphosphorigsaures Platinoxidul von R. Engel (*Bull. soc. chim.* 35, 100—102) s. diese Berichte XIV, 254.

Ueber die Einwirkung des Phosphors auf Jod- und Bromwasserstoffsäure von A. Damoiseau (*Bull. soc. chim.* 35, 49) siehe diese Berichte XIII, 2410.

Ueber Kalium- und Ammoniumtetrachromat von G. Wyruboff (*Bull. soc. chim.* 35, 162—165). L. Darmstädter hat (diese Berichte IV, 117 f.) durch Behandeln von Kaliumbichromat mit concentrirter Salpetersäure Krystalle erhalten, welche er auf Grund von Chrombestimmungen und aus dem Umstand, dass sie erhitzt nitrose Dämpfe geben, als Kaliumnitrobichromat, $CrO_2 \cdot NO_2 \cdot OK \cdot 2CrO_3$, und Kaliumnitrotrichromat, $CrO_2 \cdot NO_2 \cdot OK \cdot 3CrO_3$, auffasst; sie könnten entstehen wie folgt:

- 1) $K_2Cr_2O_7 + 2HNO_3 = KNO_3 + Cr_2O_6K \cdot NO_2 + H_2O + O$
- 2) $3K_2Cr_2O_7 + 6HNO_3 = 4KNO_3 + 2Cr_3O_9K \cdot NO_2 + 3H_2O + 2O$.

Wyruboff zeigt jedoch, dass bei der Reaktion kein Gas entwickelt wird, und findet bei der Prüfung unter dem Mikroskop, dass

beide Salze ein Gemisch und zwar von Kaliumtetrachromat mit mehr oder weniger Kaliumnitrat sind: Die Beimischung von letzterem ist um so geringer, je grösser die Menge der zur Reaktion verwandten Salpetersäure (spec. Gew. 1.41). Statt des Kaliumbichromates kann man mit gleichem Erfolge das Ammoniumsalz oder auch Trichromat verwenden. Für die Herstellung von Trichromat darf die Salpetersäure keine höhere Concentration als 1.24 — sonst bildet sich Tetrachromat — und keine niedrigere als 1.14 — sonst entsteht Bichromat — besitzen. Das Kaliumtetrachromat, $K_2O(CrO_3)_4$, stellt messbare, ziemlich grosse Krystalle, das Ammoniumsalz, $(NH_4)_2O(CrO_3)_4$, sehr kleine Plättchen dar; beide enthielten gewisse Mengen freier Salpetersäure (1.67 resp. 2.7 pCt.) in den Hohlräumen der Krystalle eingeschlossen. Gabriel.

Ueber die Verbindungen der Salzsäure mit Quecksilberchlorid von A. Ditte (*Compt. rend.* 92, 353). Sublimat liefert mit Salzsäure verschiedene Verbindungen. Sättigt man eine Lösung von Sublimat in Salzsäure bei -10° mit Salzsäuregas, so erhält man bei weiterem Abkühlen Krystalle, die unterhalb -5° getrocknet $HgCl_2 \cdot 2HCl + 7H_2O$ zusammengesetzt sind und bei -2° schmelzen und sich zersetzen. Beim Einleiten von Salzsäuregas in eine concentrirte Sublimatlösung bei $+5^\circ$ erhält man durch Abkühlen auf 0° grosse, voluminöse, durchsichtige Prismen, die $3HgCl_2 \cdot 4HCl + 14H_2O$ zusammengesetzt sind, an der Luft sich zersetzen und beim schwachen Erwärmen schmelzen. Setzt man zu der eben erwähnten Lösung noch Sublimat, so dass Krystalle bei ca. 15° sich abscheiden, so erhält man grosse, durchsichtige Prismen oder kleinere Nadeln, die an der Luft sich zersetzen und beim schwachen Erwärmen unter Abgabe von Wasser und Salzsäure schmelzen und $2HgCl_2 \cdot HCl + 6H_2O$ zusammengesetzt sind. Bei $15-40^\circ$ scheiden sich beim Einleiten von Salzsäuregas lange feine Nadeln ab von der Zusammensetzung $2HgCl_2 \cdot HCl + 9H_2O$, die den vorhergehenden sich ähnlich verhalten. Endlich erhält man bei $80-90^\circ$ weisse, feine, seidenglänzende Nadeln, die, wenn sie sich bei ca. 60° absetzen, wasserhaltig sind, $3HgCl_2 \cdot HCl + 5H_2O$, bei höherer Temperatur wasserfrei zu sein scheinen, aber schwer zu isoliren sind. Pinner.

Beiträge zur Photochemie des Chlorsilbers von J. M. Eder und G. Pizzighelli (*Monatsh. f. Chemie* 2, 33—49). Aus der sehr ausführlichen Abhandlung über die Verwendbarkeit des Chlorsilbers zu photographischen Zwecken sei hier nur hervorgehoben, dass Verfasser gefunden haben, dass die Empfindlichkeit des Chlorsilbers, welches in homogener Schicht nur durch Vertheilung in einem Bindemittel zur Emulsion hergestellt werden kann, sehr gesteigert wird, wenn man zur Darstellung des Chlorsilbers ammoniakalisches Silbernitrat, wenn man als Bindemittel Gelatine statt Collodium verwendet,

und dass das entstandene latente Bild am besten hervorgerufen wird durch mit freier Citronensäure vermischtes Ammoniumferrocitrat. So könnte man nach Verfasser bei directem Gaslicht in 20—30 Minuten nach einem photographischen Negativ ein gutes Positiv herstellen.

Pinner.

Notiz über die Entstehung von Kohlenstofftetrabromid bei Fabrikation von Brom von J. C. Hamilton (*Chem. soc.* 1881, I, 48). Das Tetrabromid, welches bei der Destillation von Brom als Rückstand gefunden wurde, verdankt wohl seine Entstehung der Einwirkung des Broms auf organische Substanz aus den zur Fabrikation verwendeten Seepflanzen.

Schotten.

Organische Chemie.

Ueber das Waldiwin von C. Tanret (*Bull. soc. chim.* 35, 104) siehe diese Berichte XIII, 2427.

Einwirkung der Salzsäure auf Aldehyd von Hanriot (*Compt. rend.* 92, 302). Verfasser hat das Aethylidenoxychlorid, $C_4H_8OCl_2$, nochmals untersucht. Leitet man Salzsäuregas in stark gekühlten reinen Aldehyd, so vermag derselbe die Hälfte seines Gewichts an Gas aufzunehmen, ohne sich zu trüben. Destillirt man die so erhaltene klare Flüssigkeit unter einem Druck von 40 mm, so erhält man eine bei 25° übergehende Substanz $C_2H_4O \cdot HCl$, eine sehr unbeständige Verbindung, die mit grösster Leichtigkeit, namentlich in höherer Temperatur und durch überschüssige Salzsäure, Wasser abspaltet und Aethylidenoxychlorid liefert. Leitet man bei 0° Salzsäuregas in Aldehyd, so spaltet sich sofort Wasser ab und die obere Schicht der in zwei Schichten sich theilenden Flüssigkeit siedet unter 40 mm Druck bei $58-60^\circ$ und ist Aethylidenoxychlorid. Ein geringer Theil siedet bei 100° und enthält eine Verbindung $C_8H_{12}OCl_2$, d. h. eine vom Crotonaldehyd in derselben Weise sich ableitende Verbindung, wie Aethylidenoxychlorid vom Aldehyd, die in etwas grösserer Menge (aus 2 kg Aldehyd 50 g) bei sehr raschem und sehr anhaltendem Salzsäurestrom entsteht. Da die Verbindung $C_2H_4O \cdot HCl$ die Constitution $CH_3 \cdot CHCl \cdot OH$ besitzt, so ist das Aethylidenoxychlorid, $CH_3 \cdot CHCl \cdot O \cdot CHCl \cdot CH_3$, constituirt, d. h. es ist symmetrischer Dichloräther. Beim Einleiten von Ammoniak in seine ätherische Lösung scheidet sich die Verbindung $CH_3 \cdot CH(NH_2) \cdot O \cdot CH(NH_2)$

$CH_3 \cdot 2HCl$ in langen Nadeln ab, die an der Luft schnell unter Salzsäureverlust verwittern, in wässriger Lösung schnell unter Zersetzung sich bräunen und auf Platinblech erhitzt, den Geruch nach Pyridinbasen verbreiten.

Pinner.

Ueber Dichloraldehydhydrat von Richard Friedrich (*Ann. Chem.* 206, 251). Bei der Darstellung von Butylchloral aus Paraldehyd wurde aus den sorgfältig fraktionirten und bei 98—100° übergehenden Nebenprodukten eine nach monatelangem Stehen im offenen Gefäss krystallisirende Verbindung aufgefunden, die sich als Dichloraldehydhydrat erwies. Dieselbe bildet anscheinend monosymmetrische, bei 43° schmelzende Krystalle und ist leicht in Wasser, Aether, Benzol löslich, jedoch nur aus letzterem Lösungsmittel in guten Krystallen zu erhalten. Mit concentrirter Schwefelsäure behandelt und destillirt giebt das Hydrat ein schnell zu einer durchscheinenden amorphen paraffinähnlichen Masse erstarrendes Destillat, wie es bereits von Paternò (*Ann.* 149, 371) beobachtet worden ist.

Pinner.

Ueber die trockne Destillation von dichloressigsäurem Kalium von demselben (*Ann. Chem.* 206, 254). Bei der trocknen Destillation des Kaliumdichloracetats destillirt Dichloressigsäure über, es entwickelt sich Kohlensäure und der Rückstand besteht lediglich aus Chlorkalium und Kohle. Nach Verfasser findet die Zersetzung nach der Gleichung $2\text{CHCl}_2 \cdot \text{CO}_2\text{K} = 2\text{KCl} + \text{CHCl}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H} + \text{C} + \text{CO}_2$ statt.

Pinner.

Ueber Derivate des Acroleins von E. Grimaux und P. Adam (*Compt. rend.* 92, 300). Verfasser haben das Acroleinchlorhydrat, $\text{C}_3\text{H}_4\text{O} \cdot \text{HCl}$ von Geuther und Cartmel (*Ann.* 112, 1) dargestellt und folgende Beobachtungen dabei gemacht. Leitet man Salzsäuregas in durch Kältemischung gekühltes Acrolein, so erhält man schliesslich eine öldurchtränkte Krystallmasse. Der flüssige, durch Destillation getrennte Theil destillirt unter einem Druck von 10 mm zwischen 40—50° und liefert eine farblose Flüssigkeit, die begierig alkalische Kupferlösung reducirt und den eigentlichen Monochlorpropionaldehyd darstellt. Mit Salzsäuregas gesättigt, polymerisirt sich dieser Aldehyd in kurzer Zeit und bei der Destillation im Vacuum erhält man ein Gemenge von Chlorpropionaldehyd und Parachlorpropionaldehyd, welches im Vacuum bei 170° übergeht und in der Vorlage sogleich erstarrt. Die oben erwähnte Krystallmasse besteht aus diesem polymerisirten Aldehyd, welcher in 9 Theilen Alkohol gelöst beim Verdunsten der Lösung in durchsichtigen Nadeln krystallisirt, bei 33.5° schmilzt, unter einem Druck von 12—15 mm bei 170—175° destillirt, unter gewöhnlichem Druck aber unter Dissociation und Uebergang in den monomolekularen Chloraldehyd (Siedep. 125—130°) zwischen 130 und 170° destillirt. Der Parachlorpropionaldehyd reducirt nicht alkalische Kupferlösung, ebenso wenig wie der Paraldehyd ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$)₃, der Parisobutylaldehyd, das Metacrolein u. s. w. Der Parachlorpropionaldehyd ist sehr beständig und wird von Wasser und von Baryt bei 100°, von Silber- und Bleiacetat bei 120° nicht angegriffen, von

Natriumalkoholat wird er in ein Oel verwandelt. Das nach Geuther und Cartmel aus dem Chlorpropionaldehyd mittelst Pottasche dargestellte Metacrolein (Ausbeute 12—15 pCt.) krystallisirt in durchsichtigen Blättchen, schmilzt bei 45—46° und zeigte im Hofmann'schen Apparat die Dampfdichte 5.9 bei 132° ($C_9H_{12}O_3 = 5.8$). Bei 160° beginnt es sich zu dissociiren. Mit Brom vereinigt es sich zu einem Dibromid, welches identisch ist mit dem von Henry und von Linne-
Pinner.
mann dargestellten $(C_2H_4Br_2O)_2$.

Untersuchungen über die Lävulinsäure oder β -Acetopropionsäure. I. Ueber Darstellung und Eigenschaften der Lävulinsäure von A. v. Grote, E. Kehler und B. Tollens (*Ann. Chem.* 206, 207—251). Dem von den Verfassern in *dies. Berichten* (X, 1440) bereits Mitgetheilten ist hinzuzufügen: Die Darstellung von Lävulinsäure aus Rohrzucker mittelst Salzsäure, wie sie von Conrad vorgeschlagen worden ist, liefert eine etwas höhere Ausbeute (im Durchschnitt 35.6 g gegen 31.5 g aus 500 g Zucker) und erfordert nicht so viel Zeit als die Darstellung mit Hilfe verdünnter Schwefelsäure, liefert aber ein weniger reines Produkt. Der Methyläther, $C_5H_7O_3 \cdot CH_3$, aus dem Silbersalz mittelst Jodmethyl dargestellt, siedet bei 191—191.5° (743 mm Bar.) und besitzt fruchtähnlichen Geruch und brennend scharfen Geschmack. Der Aethyläther siedet bei 200—201°. Der Propyläther, $C_5H_7O_3 \cdot C_3H_7$, siedet bei 215—216° und besitzt melonenartigen Geruch.

II. Ueber die Bildung von Lävulinsäure aus verschiedenen Kohlehydraten von A. v. Grote und B. Tollens. Verfasser haben bereits (l. c.) mitgetheilt, dass auch Traubenzucker, wenn auch in weit geringerer Menge, beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure Lävulinsäure zu liefern vermag. Sie haben jetzt gefunden, dass bei eintägigem Kochen von 30 g Dextrose mit 100 g reiner concentrirter Salzsäure in weit grösserer Menge Lävulinsäure (0.85 g Zinksalz) entsteht, dass also Dextrose, wie Lävulose, beim Kochen mit Säuren Lävulinsäure liefert, nur dass dazu stärkere Einwirkung erforderlich sei. Ebenso entsteht, wie Tollens in Gemeinschaft mit Hrn. Rodewald gefunden hat, aus Milchzucker Lävulinsäure.

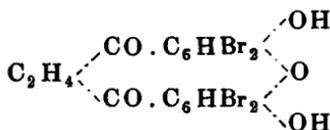
III. Umwandlung der Lävulinsäure in normale Valeriansäure von E. A. Kehler und B. Tollens. Durch Erhitzen von 5 Theilen Lävulinsäure mit 20 Theilen Jodwasserstoffsäure (specifisches Gewicht 1.96) und 1 Theil rothem Phosphor zunächst 12 Stunden auf 150° und dann nach dem Herauslassen der Gase noch 8 Stunden auf 200°, Destillation der Masse mit Wasserdampf u. s. w. wurde bei 182—184° siedende normale Valeriansäure erhalten. Die reine Säure destillirte bei 741 mm Bar. bei 180—180.5° (corr. 185.75°) und hatte das spec. Gewicht 0.9608 bei 0°, 0.9448 bei 20°. Sie löst ca. $\frac{1}{10}$ Volumen Wasser, löst sich selbst in 27—28 Volumen Wasser,

liefert einen bei 142—143° siedenden Aethyläther, ein in wasserfreien fettglänzenden Blättchen krystallisirendes Barytsalz, ein in heissem Wasser schwerer als im kaltem lösliches Kalksalz $(C_6H_9O_2)_2Ca + H_2O$ und ein sehr schwer lösliches wasserfreies Silbersalz. Die Säure zeigte sich demnach in allen Punkten identisch mit der Normalvaleriansäure. Als Nebenprodukt bildete sich bei der Darstellung der Valeriansäure ein zwischen 127—280° siedendes Oel, ein Gemenge von Kohlenwasserstoffen, die zum Theil von rauchender Salpetersäure angegriffen wurden und wie es scheint, theils aus Paraffinen, theils aus Gliedern der aromatischen Reihe bestanden, wenigstens gab das aus der Salpetersäure mit Wasser abgeschiedene Oel mit Natriumamalgam in alkoholischer Lösung behandelt eine dem Anilin ähnliche Chlorkalkreaktion.

Pinner.

Ueber die Verbindungen der ein- und zweibasischen Fettsäuren mit Phenolen von M. Nencki und N. Sieber, 1. Mittheilung (*Journ. pr. Chem. N. F.* 23, 147). Löst man 15 Gewichtstheile Chlorzink in 15 Gewichtstheilen Eisessig, setzt 10 Gewichtstheile Resorcin zu und erwärmt auf 140—150°, so resultirt eine Schmelze, die, mit Wasser und verdünnter Salzsäure von Chlorzink befreit und aus verdünnter Salzsäure unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt, in weissen, rhombischen Blättchen oder in Nadeln erhalten wird, die bei 142° schmelzen. Der neue Körper ist Dioxyacetophenon, $C_6H_5(C_2H_3O)O_2$; die Acetylgruppe ist in den Kern des Phenols getreten. Mit Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid behandelt, geht es in ein dem Malin'schen Diacetresorcin (*Ann.* 138, 78) isomeres, bei 303° siedendes, bei 72° schmelzendes Produkt über. Die Diacetverbindung des Dioxyacetophenons konnte nicht erhalten werden. In Alkalien löst sich das Keton mit tief violetter Farbe, Säuren fällen es wieder aus. Ob ein oder zwei Atome Natrium eintreten, konnte nicht festgestellt werden, die gefundene Zahl lag zwischen den beiden berechneten. In kalter concentrirter Schwefelsäure löst sich das Dioxyacetophenon ohne Veränderung; von concentrirter Salpetersäure wird es in das, in langen, schwach gelbgefärbten, bei 142° schmelzenden Nadeln krystallisirende Mononitroprodukt übergeführt. Dem beschriebenen Oxyketon ähnliche Körper liefert das Resorcin mit Ameisensäure und mit Buttersäure; ferner das Pyrogallol mit Essigsäure. Auch mit zweibasischen Fettsäuren vereinigt sich das Resorcin zu Ketonen. Condensationsprodukte von Resorcin und Oxalsäure mittelst Schwefelsäure sind von Claus und Andreae und von Gukassiantz erhalten worden (*diese Berichte* X, 1305 und XI, 1184). Bouchardat und Girard (*Jahresber.* 1877, 1234) beschreiben Körper, die aus Oxalsäure, Milchsäure, Camphersäure mit Phenolen und Diphenolen entstehen. Malin endlich (l. c.) und Baeyer (*diese Berichte* IV, 662) haben aus Bernsteinsäurechlorid resp. -anhydrid und

Resorcin einen Körper erhalten, der dem Fluoresceïn sehr ähnelt und als das Succineïn des Resorcins angesprochen wird. Verfasser haben aus Bernsteinsäurehydrat und Resorcin sowohl mit Hilfe von Chlorzink als von Schwefelsäure das Succinylfluoresceïn krystallinisch erhalten. Am besten werden etwa 20 g Resorcin, 13 g Bernsteinsäure und 40 g concentrirter Schwefelsäure im offenen Kolben 1 Stunde auf 190—195° erhitzt. Die erhaltene Schmelze wird so lange mit verdünnter Salzsäure ausgekocht, als in einer Probe des Filtrats durch Bromwasser ein rother Niederschlag entsteht. Aus den ersten salzsauren Auszügen scheidet sich das Succineïn beim Erkalten in braungelben Krystallen aus, die späteren Auszüge müssen zuvor mit Ammoniak genau neutralisirt werden, da das Succineïn in Alkalien und verdünnten Säuren etwas löslich ist. Die Ausbeute beträgt 70—80 pCt. der theoretischen. Als Rückstand von den salzsauren Auszügen bleibt ein Körper, der allem Anschein nach mit dem von Annaheim (*diese Berichte* X, 975) durch Erhitzen von Resorcin mit concentrirter Schwefelsäure gewonnenen Produkt identisch ist. Das aus Salzsäure unter Zusatz von Thierkoble umkrystallisirte Fluoresceïn hat die Formel $C_{16}H_{12}O_5 + 3H_2O$. Im Exsiccator und bei Temperaturen über 100° verliert es Wasser, ohne aber ein constantes Gewicht zu erreichen. Die alkalische Lösung fluorescirt wie die des gewöhnlichen Fluoresceïns. Bromwasser bildet mit der salzsauren Lösung das dem Eosin entsprechende Tetrabromderivat:



Im Zustand der Reinheit wird letzteres aus alkalischer Lösung durch Salzsäure in der Form kleiner rother Nadeln ausgeschieden. Die sauren Alkalisalze, erhalten durch Kochen der alkalischen Lösung mit überschüssiger Essigsäure, sind in Alkohol und Wasser schwer löslich, sie krystallisiren in braunrothen glänzenden Nadeln. Die sauren Salze des Calciums, Baryums und der Schwermetalle sind gleichfalls krystallinisch; sie werden aus der Alkalisalzlösung durch die Chloride gefällt. An Färbekraft steht das Succinyleosin dem Phtaleosin nicht nach. Die Nüance ist ein wenig dunkler und auf Seide nicht so stark fluorescirend. Das, übrigens gut krystallisirende, Nitroprodukt des Succinylfluoresceïns ist kein Farbstoff mehr und fluorescirt nicht. Aehnlich wie die zweibasischen Säuren verhalten sich die halogenisirten einbasischen, d. h. sie bilden mit Resorcin unter Austritt von HCl oder HBr und H_2O gleichfalls Fluoresceïne.

Schotten.

Ueber die vom Mesitylen sich ableitenden Sulfamin- und Oxyssäuren von Oscar Jacobsen (*Ann. Chem.* 206, 167—206). Den

vom Verfasser in *diesen Berichten* (XII, 604) mitgetheilten Thatsachen ist hinzuzufügen: Das orthosulfaminmesitylensäure Calcium $[\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{CO}_2]_2 \text{Ca} + 5\text{H}_2\text{O}$ ist sehr leicht löslich, ebenso das Natriumsalz, welches mit Eisenchlorid einen hellbraunen, mit Bleinitrat einen flockigen amorphen, in Bleiacetat leicht löslichen, mit Quecksilberchlorid einen weissen, in der Hitze leicht löslichen, mit salpetersaurem Quecksilberoxyd einen flockigen unlöslichen, mit Silbernitrat einen in heissem Wasser etwas löslichen Niederschlag giebt. Bei tagelangem Kochen von Mesitylsulfamid mit Chromsäuregemisch entsteht neben der *o*-Sulfaminmesitylensäure Essigsäure und in geringer Menge eine Sulfaminuvitinsäure.

Die Parasulfaminmesitylensäure entsteht beim Eintragen einer Lösung von 100 g Mesitylsulfamid und 50 g Kaliumhydrat (in 2 L heissem Wasser gelöst) in eine warme Lösung von 200 g Kaliumpermanganat (in 3 L Wasser) und 12stündiges Digeriren der Mischung bei 50—60°. Das eingeeengte Filtrat wird mit so viel Salzsäure versetzt, dass die Flüssigkeit nur schwach alkalisch reagirt, das sich abscheidende, unveränderte Sulfamid abfiltrirt, mit überschüssiger Salzsäure das entstandene Gemenge von Ortho- und Parasäure gefällt, der Niederschlag in die Calciumsalze übergeführt, diese durch fraktionirte Krystallisation getrennt, wobei das Salz der Parasäure zuerst krystallisirt und die Säure aus dem Salz in Freiheit gesetzt. Völlig gereinigt wird sie dann durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser. Ihr Kalksalz enthält $2\text{H}_2\text{O}$ und krystallisirt in glasglänzenden, in kaltem Wasser mässig löslichen Prismen. Das sehr lösliche Natriumsalz giebt mit Eisenchlorid einen braunen, mit Bleinitrat einen flockigen, in heissem Wasser ziemlich löslichen, mit Quecksilberchlorid einen aus heissem Wasser in Nadelsternen krystallisirenden, mit salpetersaurem Quecksilberoxyd einen ganz unlöslichen, mit Silbernitrat einen aus vielem heissem Wasser in langen Nadeln krystallisirenden Niederschlag.

Die oben erwähnte Sulfaminuvitinsäure entsteht bei weiterer Oxydation sowohl der Ortho- als der Parasulfaminmesitylensäure (je 25 g unter Zusatz der erforderlichen Menge K_2CO_3 in 1 L Wasser gelöst) mit 2 Th. Kaliumpermanganat bei 50—60°, schliesslich bei 100°. Hierbei bleibt ein Theil der Sulfaminmesitylensäure unverändert, während ein anderer Theil zu Sulfamintrimesinsäure oxydirt wird. Das vom Mangansuperoxyd erhaltene Filtrat wird auf etwa $1\frac{1}{2}$ L eingedampft und mit Salzsäure schwach angesäuert. Nach einiger Zeit scheidet sich Sulfaminmesitylensäure ab, während der Rest mit Aether ausgeschüttelt werden kann. Die Lösung wird weiter eingedampft, bis sie beim Erkalten zum halbflüssigen Krystallbrei erstarrt, dieser mit dem gleichen Volum concentrirter Salzsäure zusammengerieben, wiederholt mit Aether ausgeschüttelt, der fast

reine Sulfaminovitinsäure hinterlässt, und die salzsaure Lösung weiter eingedampft. Es krystallisirt alsdann zuerst in rhombischen Tafeln oder Blättern saures sulfuvitinsaures Kalium, zuletzt saures sulfamintrimesinsaures Kalium in langen faserigen Krystallen, die durch wiederholte Behandlung mit Salzsäure und Aether von Sulfaminovitinsäure befreit werden. Die Sulfaminovitinsäure scheidet sich stets als Anhydrosäure, $C_9H_7NSO_5$, aus, bildet kleine durchsichtige Prismenbüschel, ist schwer in kaltem und in ca. 20 Th. kochendem Wasser, äusserst leicht in Weingeist und Aether, wenig in Chloroform löslich und schmilzt bei $270-272^\circ$. Ihr Barytsalz, $C_9H_7NSO_6Ba$, ist eine in kaltem Wasser ziemlich schwer lösliche undeutlich krystallinische Masse, ihr neutrales Kaliumsalz, $C_9H_7NSO_6K_2$, bildet leicht lösliche Nadeln, das saure Salz, $C_9H_8NSO_6K$, schwer lösliche, sternförmig vereinigte lange Blätter oder feine Nadeln. Das Ammoniumsalz, eine leicht lösliche Krystallmasse, giebt mit Eisenchlorid einen rehbraunen, in überschüssigem Ammoniaksalz, auch in grossem Ueberschuss des Fällungsmittels mit rothbrauner Farbe löslichen Niederschlag, mit Kupfersulfat einen hellblauen krystallinischen, mit Bleiacetat einen voluminösen amorphen, in heissem Wasser löslichen und daraus krystallisirenden, mit Silbernitrat einen allmählich krystallinisch werdenden, sehr wenig löslichen, mit salpetersaurem Quecksilberoxyd einen ganz unlöslichen Niederschlag.

Das oben erwähnte saure sulfuvitinsäure Kalium, $C_9H_7SO_7K + 2H_2O$, ist ziemlich schwer in kaltem, sehr leicht in heissem Wasser löslich und krystallisirt in grossen Blättern oder rhombischen Tafeln. Durch Füllen mit Bleizucker und Zersetzen des Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff erhält man die freie Sulfuvitinsäure, die aus concentrirter Lösung auf Zusatz von etwas Schwefelsäure in derben spiessigen, sehr leicht löslichen und hygroskopischen Krystallen sich abscheidet. Sie ist wasserfrei. Das Baryumsalz, $(C_9H_5SO_7)_2Ba_3$, bildet leichte Krystallkrusten. Bei 12.5° lösen 100 Th. Wasser 3.23 Th. des Salzes, in der Hitze etwas weniger. Das neutrale Kaliumsalz bildet leicht lösliche, harte, durchsichtige Krystalle. Dasselbe giebt mit Eisenchlorid braunrothe Färbung, mit Kupfersulfat erst beim Kochen einen blauen krystallinischen, mit Bleisalzen einen voluminösen, beim Erhitzen krystallinisch werdenden, mit Bleiessig einen amorphen, mit Silbernitrat einen in der Wärme ziemlich leicht löslichen, mit salpetersaurem Quecksilberoxyd einen gelatinösen Niederschlag. (Das saure Kaliumsalz giebt mit Eisenchlorid keine Färbung, mit Kupfersulfat, Blei- und Silbernitrat keine Fällung, mit Bleiacetat einen allmählich krystallinisch werdenden Niederschlag). Beim Schmelzen mit Kali geht die Säure in Oxyvitinsäure über. Diese Säure, $C_9H_8O_5$, welche isomer ist der von Jacobsen früher (*Ann. Chem.* 195, 287) beschriebenen, ist ein auch in heissem Wasser sehr wenig lösliches, undeutlich kry-

stallinisches Pulver, löst sich sehr leicht in Weingeist, mässig leicht in Aether, kaum in Chloroform, erweicht bei 280° , schmilzt bei schnellem Erhitzen unter einiger Zersetzung bei 290° und sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen fast unzersetzt als leichte, aus mikroskopisch kleinen derben Krystallen bestehende lockere Masse. Das Baryumsalz, $C_9H_6O_5Ba$, scheidet sich aus ziemlich concentrirter Lösung als warzig gelatinöse Masse aus, das Calciumsalz, $C_9H_6O_5Ca + 2H_2O$, bildet sehr leicht lösliche, das saure Salz, $(C_9H_7O_5)_2Ca + 2H_2O$, in der Kälte mässig leicht lösliche Krystalle. Aus dem neutralen Salz entsteht durch Zuckerkalklösung das basische Salz, $(C_9H_5O_5)_2Ca_3$, als amorpher, fast unlöslicher Niederschlag. Das Natriumsalz ist sehr leicht löslich und giebt mit Eisenchlorid in verdünnter Lösung intensive Rothfärbung, in concentrirter Lösung einen braunrothen Niederschlag, mit Kupfersulfat einen apfelgrünen amorphen, mit Silbernitrat einen fast gelatinösen, aus heissem Wasser in Nadeln krystallisirenden, mit Zinksulfat in der Kälte keinen, in der Hitze einen krystallinischen, beim Erkalten sich wieder lösenden Niederschlag. Mit Cadmiumsulfat giebt es einen in der Hitze leicht löslichen, mit salpetersaurem Quecksilberoxyd einen ganz unlöslichen Niederschlag. Der Dimethyläther, $C_9H_6O_5 \cdot (CH_3)_2$, durch Einleiten von Salzsäuregas in die methylalkoholische Lösung der Säure dargestellt und durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt, bildet grosse, spießige, bei 128° schmelzende Nadeln. Der Diäthyläther bildet allmählich erstarrende Oeltropfen. Der Monäthyläther, $C_9H_7O_5 \cdot C_2H_5 + H_2O$, scheidet sich nach dem Verjagen des Diäthyläthers mit Wasserdampf aus dem Rückstand in Nadeln aus, die kaum in kaltem, schwer in heissem Wasser sich lösen und mit Eisenchlorid intensiv purpurrothe Färbung geben. Das Kalksalz, $(C_9H_6O_5 \cdot C_2H_5)_2Ca$, bildet feine, ziemlich schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser lösliche Nadeln. Beim Erhitzen der Oxyvitinsäure mit concentrirter Salzsäure auf $200-210^{\circ}$ entsteht neben einer kleinen Menge eines Farbstoffs ein erstarrendes Kresol, dessen wässrige Lösung mit Eisenchlorid schwach blaue, dessen weingeistige Lösung damit lebhaft grüne Färbung giebt und das beim Schmelzen mit Kali lediglich Salicylsäure liefert. Aus der Diorthoxyvitinsäure hatte früher Jacobsen ebenfalls bei gleicher Behandlung Salicylsäure erhalten. Es hat sich jetzt herausgestellt, dass das damals verwendete Produkt nicht rein gewesen ist, dass neben der Salicylsäure (die damals übersehene) Paroxybenzoesäure und dass bei Anwendung ganz reinen Materials lediglich Paroxybenzoesäure entsteht.

Das saure Kaliumsalz der Sulfamintrimesinsäure, $C_9H_4O_6 \cdot SO_2NH_2 \cdot K + 2H_2O$, ist eine ziemlich schwer in kaltem, sehr leicht in warmem Wasser lösliche, langfaserige, weiche Krystallmasse. Mit Salzsäure auf $200-210^{\circ}$ erhitzt geht es in trimesinsaures

Kalium über. Mit Eisenchlorid giebt es einen hellbraunen, mit Kupfersulfat einen hellblauen, in der Hitze ziemlich reichlich löslichen, mit Bleiacetat einen flockigen, mit salpetersaurem Quecksilberoxyd einen amorphen unlöslichen Niederschlag. Beim Schmelzen mit Kaliumhydrat liefert das Kaliumsalz die von Ost beschriebene Oxytrimesinsäure $C_9H_6O_7$. Dieselbe giebt mit Eisenchlorid nicht, wie Ost angegeben, dunkelrothe, sondern eine röthlichbraune, bei grosser Verdünnung röthlichgelbbraune Färbung. Pinner.

Ueber Pyridinbasen von Oechsner de Coninck (*Compt. rend.* 92, 413). Verfasser hat in Fortsetzung seiner Untersuchungen über die Produkte der Destillation von Cinchonin mit Kaliumhydrat die niedrig siedenden Fraktionen des rohen Chinolins untersucht. In den von 80—110° siedenden Antheilen, die hauptsächlich aus Wasser bestanden, konnte eine kleine Menge Methylamin nachgewiesen werden. Fraktion 110—130°, welche nur gering war, enthielt eine kleine Menge eines Lutidin, dessen Chlorhydrat in sehr zerfliesslichen Blättern und dessen Platinsalz in feinen gelben Plättchen krystallisirte. In der bei 130—160° siedenden Fraktion war das von Anderson beschriebene Lutidin (Siedep. 165°) enthalten. Bei der Oxydation dieses Lutidins (33 g) mit Kaliumpermanganat (146 g in 6 L Wasser gelöst) bei gewöhnlicher Temperatur entsteht erst nach mehrmonatlichem Stehen Nicotinsäure $C_6H_5NO_2$. Verfasser ist daher geneigt, dieses Lutidin als Aethylpyridin zu betrachten.

Endlich sind auch die in geringer Menge neben den Pyridinbasen auftretenden neutralen Körper durch Ausschütteln der stark angesäuerten Lösung mit Aether untersucht und aus ihnen durch Fraktionirung eine bei 124—125° siedende leicht bewegliche Flüssigkeit $C_7H_{14}O_2$ isolirt worden, die bei der Verseifung Essigsäure lieferte und daher Amylacetat war. Pinner.

Untersuchungen über das Stuppfett von Guido Goldschmiedt und M. v. Schmidt (*Monatsh. f. Chem.* 2, 1—22). Bei der hüttenmännischen Verarbeitung der Quecksilbererze findet sich in den Quecksilbercondensationskammern neben dem Metall ein „Stupp“ genanntes Produkt, welches, nachdem es mechanisch von anhaftendem Quecksilber befreit ist, zur Gewinnung des in ihm bleibenden Quecksilbergehaltes noch einmal in die Muffelöfen gebracht wird. Alsdann finden sich in den Kammern neben staubförmigem Stupp auch Klumpen einer zähen schmierigen Masse, das „Stuppfett“, welches den Gegenstand der Untersuchung bildete. Die Masse wurde zunächst mit Alkohol ausgekocht, der in Alkohol unlösliche, schwarze, schmierige Rückstand mit siedendem Benzol behandelt, worin bis auf einen geringen unorganischen Rest (Quecksilber, Schwefelquecksilber, Eisen, Mangan, Thonerde, Kalk, Magnesia, Gyps, Thon) sich Alles löste, die Lösung verdampft, die zurückbleibende dunkle Krystallmasse aus

grossen Mengen kochenden Alkohols umkrystallisirt und so bei 248° schmelzendes Chrysen, $C_{18}H_{12}$, in weissen Blättchen erhalten. Der oben erwähnte in kochendem Weingeist gelöste Antheil, die Hauptmenge des Stupfettes, krystallisirt zum Theil beim Erkalten, zum Theil beim Einengen der Lösung, während schliesslich eine dicke braune Flüssigkeit zurückbleibt. Der krystallisirende Theil wurde durch sehr oft wiederholte fraktionirte Fällung mit Pikrinsäure (vergl. diese Berichte X, 2022) in seine einzelnen Bestandtheile zerlegt. Die schwerstlösliche Pikrinsäureverbindung vom Schmelzpt. 222° zeigte sich als die Verbindung des Pyrens, $C_{16}H_{10}$, welches nach völliger Reinigung bei $149-150^{\circ}$ schmolz, die zweite isolirte Pikrinsäureverbindung (Schmelzpt. 185°) war die des Idryls, $C_{15}H_{10}$, (Schmelzpunkt 110°), die dritte Pikrinsäureverbindung schmolz bei 144° und war die des Phenanthrens, $C_{14}H_{10}$, (Schmelzpt. 100°). Die unter 140° schmelzenden Antheile wurden mit Ammoniak zerlegt, destillirt, das Destillat in Pikrate umgewandelt und diese umkrystallisirt. So wurden rein gewonnen Anthracen, und neben Phenanthren Diphenyl, welche durch Destillation mit Wasserdampf, wobei das mit Pikrinsäure sich nicht verbindende Diphenyl überging, von einander getrennt wurden.

Das nach dem Abdestilliren des Weingeistes zurückbleibende dicke Oel wurde fraktionirt, die aus den einzelnen Fraktionen sich abscheidenden Krystalle theils durch die Pikrate, theils für sich durch Umkrystallisiren gereinigt und die öligen Antheile durch sorgfältiges Fraktioniren und durch die Pikrate in die einzelnen Verbindungen zerlegt. So wurden gewonnen: Naphtalin, Diphenyl, Diphenylenoxyd, $C_{12}H_8O$, (Schmelzpt. $80-81^{\circ}$, Schmelzpt. des Pikrats, $C_{12}H_8O \cdot C_6H_3N_3O_7$, 94°), Acenaphten, $C_{12}H_{10}$, (Schmelzpt. 94° , Schmelzpt. des Pikrats 160°), Chinolin, dessen Platinsalz mit $2H_2O$ krystallisirend gefunden wurde und dessen Pikrat bei 203° schmolz, Methylnaphtalin und Aethylnaphtalin. Die relativen Mengenverhältnisse dieser Stoffe waren ungefähr (in Proc.): Chrysen 0.1, Pyren 20.0, Idryl 12.0, Anthracen 0.1, Phenanthren 45.0, Diphenyl 0.5, Acenaphten 0.003, Naphtalin 3.0, Methylnaphtalin 0.005, Aethylnaphtalin 0.003, Diphenylenoxyd 0.3, Chinolin 0.003, Mineralbestandtheile 0.5.

Pinner.

Ueber eine Tetrahydrocinchoninsäure v. H. Weidel (*Monatsh. f. Chem.* 2, 29). Erhitzt man 20 g Cinchoninsäure, der man 10 g Zinnchlorür zugesetzt hat, mit 28 g Zinn und etwa 100 g concentrirter Salzsäure, bis die erst auftretende orangegelbe Färbung wieder verschwunden ist, dampft auf dem Wasserbade ein und entfernt aus dem wieder in Wasser gelösten Rückstand das Zinn durch Schwefelwasserstoff, so krystallisirt nach dem Eindampfen des Filtrats bis zum dünnen Syrup das Chlorhydrat der Tetrahydrocinchoninsäure,

$C_{10}H_{11}NO_2 \cdot HCl + 1\frac{1}{2}H_2O$, in monosymmetrischen, stark glänzenden Tafeln, die leicht in Wasser, auch in Weingeist sich lösen und in wässriger Lösung mit Eisenchlorid eine braungüne Färbung geben. Die Farbe wird allmählich grün und verschwindet nach längerem Stehen. Das Platinsalz, $(C_{10}H_{11}NO_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$, bildet dunkelgelbe, aus kleinen Blättchen bestehende Krusten. Die Lösung der freien Tetrahydrocinchoninsäure färbt sich beim Abdampfen dunkel. Mit Kalk destillirt liefert sie anscheinend Tetrahydrochinolin. Endlich giebt sie mit wassereutziehenden Substanzen unter Kohlensäure- und Wasserabspaltung basische, den Chinaalkaloïden ähnliche Produkte.

Pinner.

Ueber ein neues Derivat der Gallussäure und dessen Anwendung zur Bestimmung der gebundenen Kohlensäure v. Joh. Oser u. Wilh. Kalmann (*Monatsh. f. Chemie* 2, 50—56). Die früher (*diese Berichte* IX, 135) von Oser und Flögl beschriebene, durch Oxydation der Gallussäure mit Kaliumpermanganat zu erhaltende Säure $C_{14}H_{10}O_8$, welche sie jetzt Tetrahydroellagsäure nennen, wird durch Schmelzen mit 5 Theilen Kaliumhydrat, bis eine Probe mit Schwefelsäure einen grünlichgelben Niederschlag giebt, in eine aus heissem Wasser umzukrystallisirende isomere Säure $C_{14}H_{10}O_8$ verwandelt. Dieselbe wird durch Erhitzen im Wasserstoffstrom auf 200° nicht verändert, bei $200-220^\circ$ beginnt sie schwach zu sublimiren und zersetzt sich oberhalb dieser Temperatur. Sie ist sehr schwer in kaltem, leichter in kochendem Wasser, in Alkohol und in Aether löslich, giebt in wässriger Lösung mit Eisenchlorid rothbraune, mit Eisenvitriol olivengüne Färbung und mit alkoholischer Bleizuckerlösung einen gelbgrünen, rasch dunkelbraun werdenden Niederschlag. Setzt man zu der in Wasser aufgeführten Säure Kali- oder Natronlauge, so tritt Anfangs nur Lösung mit olivengrüner Färbung ein, sobald aber das Alkali im Ueberschuss vorhanden ist, färbt sich die Lösung, besonders schnell beim Schütteln mit Luft, carminroth. Diese rothe Lösung besitzt grosses Färbungsvermögen, wird durch Kohlensäure durchaus nicht modificirt, schlägt aber auf Zusatz verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure bei geringstem Säureüberschuss in gelb um. Verfasser empfehlen daher die Säure als Indicator bei der Titrirung von Soda und Pottasche. Da die erwähnte Rothfärbung auch durch Calcium- und Magnesiumcarbonat hervorgebracht wird, so eignet sich die Substanz namentlich zur Bestimmung der gebundenen Kohleensäure in Wässern.

Pinner.

Untersuchungen über Kynurensäure v. M. Kretschy (*Monatsh. f. Chem.* 2, 57—85). Der in *diesen Berichten* XII, 1673 gegebenen vorläufigen Mittheilung ist hinzuzufügen: Die Kynurensäure krystallisirt in anscheinend rhombischen Prismen, hat die Zusammensetzung $C_{10}H_7NO_3 + H_2O$, schmilzt unter leichtem Schäumen bei $257-258^\circ$,

ist kaum in kaltem, sehr schwer in heissem Wasser löslich (1000 Theile Wasser lösen bei 99.6° 0.9 Theile), leicht in Alkalien und Alkalicarbonaten. Das Baryumsalz, $(C_{10}H_6NO_3)_2Ba + 4\frac{1}{2}H_2O$, krystallisirt in Schüppchen oder Nadeln und ist schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich, das Calciumsalz, $(C_{10}H_6NO_3)_2Ca + 2H_2O$, bildet feine, seidenglänzende Nadeln und ist in heissem Wasser leichter löslich als das Barytsalz, das Kupfersalz, $(C_{10}H_6NO_3)_2Cu + 2H_2O$, ist ein gelblich grüner, krystallinischer, auch in heissem Wasser sehr schwer löslicher Niederschlag, das Silbersalz, $C_{10}H_6NO_3Ag + H_2O$, ein weisser, kaum löslicher Niederschlag, das Ammoniumsalz, $C_{10}H_6NO_3.NH_4$, ist sehr leicht in Wasser löslich, das Kaliumsalz, $C_{10}H_6NO_3K + 2H_2O$, bildet sehr leicht verwitternde und leicht lösliche, seidenglänzende Nadeln. — Das durch längeres Erhitzen der Kynurensäure bis zur Schmelztemperatur durch Kohlensäureabspaltung entstehende Kynurin, C_9H_7NO , bildet farblose, glänzende, monosymmetrische, wasserfreie Prismen, oder (bei schnellem Auskrystallisiren) $3H_2O$ enthaltende, rasch verwitternde Nadeln, ist wenig in kaltem Wasser (0.477 Theile in 100 Theilen Wasser bei 15°), leichter in kaltem Alkohol, sehr leicht in warmem Wasser und Alkohol löslich, schmilzt bei 201°, erstarrt bei 160°, zersetzt sich bei versuchter Destillation, schmeckt bitter und giebt mit Eisenchlorid schwach carminrothe, mit Eisenvitriol schwach gelbliche, mit Millon's Reagenz allmählich intensiv gelbgrüne Färbung. Das salzsaure Salz, $(C_9H_7NO)_2.HCl + 2H_2O$, scheint wenig beständig zu sein und bildet grosse, monosymmetrische Prismen oder stark glänzende Nadeln, das Platinsalz, $(C_9H_7NO.HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$, ist ein gelber, schwer in Wasser, etwas leichter in Weingeist löslicher Niederschlag. Acetylchlorid reagirt leicht auf Kynurin und erzeugt eine durch Wasser zersetzbare Verbindung. (Die Kynurensäure wird durch Essigsäureanhydrid unterhalb 140° nicht verändert, oberhalb 140° erleidet sie tiefer greifende Veränderung.) Ein Gemisch von Phosphorpentachlorid (2 Theile) und Phosphoroxychlorid (6 Theile) liefert mit Kynurin (1 Theil) ein Chlorsubstitut, welches leicht zersetzlich ist und von welchem das Platindoppelsalz, $(C_9H_6ClNO.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$, analysirt wurde. Mit Zinkstaub destillirt giebt Kynurin Chinolin, mit Natriumamalgam behandelt einen gelben, in Natroulauge unlöslichen, schon bei 100° etwas flüchtigen Körper $C_{18}H_{20}N_2O_2$. — Schliesslich wird die Ansicht ausgesprochen, dass die namentlich bei reichlicher Fleischfütterung in etwas grösserer Menge im Hundeharn auftretende Kynurensäure vielleicht ihre Entstehung dem Zerfall der Eiweisskörper verdanke.

Pinner.

Ueber ein Glycosid aus dem Epheu von L. Vernet (*Compt. rend.* 92, 360). Verfasser hat auf folgendem Wege aus dem Epheu ein

Glycosid isolirt. Die zerstoßenen und mit Wasser erschöpften Blätter werden mit Weingeist ausgezogen, der Auszug zur Trockne verdampft, der Rückstand mit kaltem Benzol behandelt und der ungelöste Theil in kochendem Aceton gelöst. Beim Erkalten scheidet sich das Glycosid ab und wird nach dem Waschen mit Aceton aus Weingeist umkrystallisirt. Es bildet farblose, seidenglänzende Nadeln von schwach süßem Geschmack, schmilzt unter schwacher Färbung bei 233°, ist unlöslich in Wasser, Chloroform und Petroleum, sehr wenig in der Kälte, leichter in der Hitze löslich in Aceton, Benzol und Aether, am besten in kochendem Weingeist, leicht löslich in heißen Alkalien. Seine weingeistige Lösung dreht nach links $[\alpha]_D = -47.5^\circ$ bei 22°. Es reducirt nicht alkalische Kupferlösung, wohl aber nach der Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure. Mit 4procentiger Schwefelsäure im Wasserbad erwärmt liefert es 28.3 pCt. eines beim Verdunsten seiner weingeistigen Lösung in durchsichtigen, ziemlich voluminösen Krystallen anschliessenden Zuckers, der durch Hefe nicht in Gährung versetzt wird und dessen wässrige Lösung frisch bereitet das Rotationsvermögen $[\alpha]_D = +98.58^\circ$, nach 24 Stunden $+76.2^\circ$ besitzt. Neben dem Zucker scheidet sich ein bei 278—280° schmelzender, farb- und geschmackloser Körper ab, der dieselbe Löslichkeit besitzt, wie das Glycosid, nur in Weingeist weniger löslich ist und nach rechts dreht ($[\alpha]_D = +42.6^\circ$). Er besitzt die Zusammensetzung $C_{26}H_{44}O_6$, das Glycosid $C_{32}H_{54}O_{11}$. Pinner.

Untersuchungen über die Wurzel von *Rhinacanthus communis* von P. Liborius (*Pharm. Zeitschr. f. Russl.* 1881, 98—111). Die Wurzel enthielt ausser den gewöhnlichen Pflanzenbestandtheilen in den alkoholischen Auszug übergehendes Rhinacanthin, einen harzigen, kirschrothen, stickstofffreien Körper, dessen alkoholische Lösung durch Alkali roth, durch Säuren grüngelb gefärbt wird.

Mylius.

Beitrag zur Kenntniss der japanischen Belladonnawurzel (*Scopolia Japonica*) von A. Langgaard (*Arch. Pharm.* XV, 135 bis 138). In der Wurzel wurde ein aus saurer Lösung in Chloroform übergehendes und ein aus alkalischer Lösung darin übergehendes Alkaloid gefunden. Die analytischen Reaktionen des letztern und seine mydriatische Wirkung machen es wahrscheinlich, dass dasselbe Atropin oder eine demselben nahe stehende Base ist. Das erste, ebenfalls mydriatische Alkaloid wird nach dem japanischen Namen der Wurzel, Roto, Rotoïn genannt.

Mylius.

Physiologische Chemie.

Zur Kenntniss der Oxydation aromatischer Substanzen im Thierkörper von C. Preusse (*Zeitschr. physiol. Chemie* 5, 57—66). Werden aromatische Körper von isomerer Zusammensetzung an Thiere verfüttert, so erfahren sie keine gleichartige Oxydation wie durch Experimente mit den drei Kresolen gezeigt wird. Das Parakresol geht nach Baumann's Beobachtungen zum Theil in Paroxybenzoesäure über, zum Theil wird es als Parakresolschwefelsäure ausgeschieden. Die Menge der nach Fütterung von 15 g Parakresol im Harn gefundenen Paroxybenzoesäure betrug 1.5 g. Aus Orthokresol bildet sich keine Salicylsäure, sondern es wird zu einem Theil in Hydrotoluchinon umgewandelt, zum anderen Theile verlässt es den Körper als Orthokresolschwefelsäure. Das Metakresol erleidet keinerlei Oxydation, sondern wird lediglich als Aetherschwefelsäure ausgeschieden. Von den analogen Bromtoluolen wurde die Para- und die Orthoverbindung auf ihr Verhalten im Thierkörper geprüft. Beide gehen in die entsprechenden Hippursäuren über; eine Einführung einer Hydroxylgruppe in den Benzolkern des Orthotoluol, wie es bei Fütterung von Orthokresol geschieht, findet nicht statt. Brom in anorganischer Verbindung, welche auf eine vollständige Oxydation der Bromtoluole schliessen lassen würde, ist im Harn nicht gefunden worden.

Preusse.

Ueber die Bedeutung der anorganischen Salze für die Ernährung des Thieres von N. Lunin (*Zeitschr. physiol. Chem.* 5, 31—39). Nach den Untersuchungen Forster's (*Zeitschr. f. Biologie* 9) gehen Thiere, welche mit Stärkemehl, Fett und aschefreien Fleischrückständen gefüttert werden, schnell zu Grunde. Forster schliesst daraus, dass dem Thierkörper zu seiner Erhaltung gewisse Salze in bestimmter Menge zugeführt werden müssen, wenn er nicht durch Verarmung daran zu Grunde gehen soll. Lunin stellte ähnliche Fütterungsversuche an. Er gab Mäusen ein Gemisch von Rohrzucker und dem Coagulum der süssen Milch, welches durch Fällung derselben mit Essigsäure dargestellt und mit Wasser ausgelaugt war. Der Aschengehalt betrug 0.052—0.08. Zum Trinken wurde destillirtes Wasser verabreicht. Die Mäuse starben innerhalb 11—21 Tagen. (Erhielten sie nur destillirtes Wasser, so gingen sie schon innerhalb 3 bis 4 Tagen zu Grunde). Wurde dem vorgenannten Futter zur Sättigung der aus dem Schwefel des Casein gebildeten Schwefelsäure eine äquivalente Menge kohlen-saures Natron zugemischt, so dass sich das saure Salz bilden konnte, so verendeten die Mäuse später (innerhalb 16—36 Tagen), bekamen sie statt dieses Salzes Chlornatrium zum Futter, so starben sie innerhalb von Zeiten, wie wenn sie kein

Salz erhalten hätten. Wurde dem Casein Fett, Rohrzucker und sämtliche Salze der Milch in geeigneten Mengen zugefügt, so lebten die Mäuse nicht länger als 20—31 Tage. Versuche mit kohlensaurem Kali resp. Chlorkalium, welchen Kemmerich (*Pflüger's Arch.* 2, 79) eine grössere Bedeutung bei der Ernährung zuschreibt, als den entsprechenden Natronsalzen, ergaben ähnliche Resultate. Aus diesen Versuchen geht hervor, dass die aus den Albuminstoffen gebildete freie Schwefelsäure in erster Linie dem Thierkörper gefährlich wird. In einer zweiten Versuchsreihe wurden neben dem Casein, Fett und Rohrzucker den Mäusen sämtliche Milchsäure in geeigneten Mengen geboten; auch damit gingen sie innerhalb 20—31 Tagen zu Grunde. Da nun aber Mäuse mit reiner Milch beliebig lange erhalten werden können, so schliesst Lunin dass in der Milch ausser Casein, Albumin, Fett, Zucker und Salzen noch andere Stoffe enthalten sein müssen, (wie das Lecithin) welche zur Unterhaltung des Lebens nothwendig sind.

Preusse.

Ueber das Vorkommen von Eisen nach Blutextravasationen von A. J. Kunkel (*Zeitschr. phys. Chem.* 5, 40—56). Blutextravasate verschwinden auf die Weise, dass die organischen Körper derselben aufgesogen werden und dass das in den Blutkörperchen enthaltene Eisen, sofern jene nicht unverändert in die Säftemasse aufgenommen werden, an Ort und Stelle zurückbleibt. Dementsprechend enthalten jüngere Extravasate weniger Eisen als ältere. In zwei, einige Wochen alten Blutergüssen fand Kunkel 1.7 pCt und 4.6 pCt. Eisenoxydhydrat, in einer ganz alten Cyste 10.3 pCt. Nach einer Einspritzung von milchsaurem Eisenoxydul konnte wohl das Eisen am Ort der Application, nicht aber die Milchsäure aufgefunden werden. Die Verbindung, in welcher das Eisen abgelagert wird, ist die des Eisenoxydhydrats, wie das mikroskopische Aussehen und die chemische Reaktion erweist. In einem Anhang bespricht Verfasser das Verhalten der Alkaloide im Thierkörper, welche in gewissen Organen längere oder kürzere Zeit zurückgehalten werden (Jacques, Heger, *diese Berichte* XIII, 1482). Die Alkaloide zeigen hierin gewisse Analogien mit dem Eisen, welches wie bekannt in drüsigen Organen, entfernt von der ersten Ablagerungsstelle, mittelst des Lymphstromes deponirt wird. Bei den Alkaloïden veranlassen vielleicht unlösliche Verbindungen mit den Eiweisskörpern (Rossbach) ihr längeres Verbleiben in den genannten Organen.

Preusse.

Ueber die durch Phosphorwolframsäure fällbaren Substanzen des Harns von Franz Hofmeister (*Zeitschr. physiol. Chem.* 5, 67—74). Grosse Mengen Hundeharns (nicht unter 10 Liter) werden mit $\frac{1}{10}$ ihres Volums concentrirter Salzsäure und darauf mit Phosphorwolframsäure so lange versetzt, als noch ein Niederschlag entsteht. Der Niederschlag wird zuerst mit verdünnter Schwefelsäure (5 : 100 Wasser) bis

zur völligen Entfernung des Chlors gewaschen, dann mit Barytwasser zum dünnen Brei angeführt, zum Kochen erhitzt und mit Barythydrat bis zur stark alkalischen Reaction versetzt. Das Filtrat wird mit Kohlensäure vom überschüssigen Baryt befreit, filtrirt, eingeeengt und noch warm mit Salzsäure versetzt. Der darauf entstehende Niederschlag ist Kynurensäure; die von derselben abfiltrirte Flüssigkeit wird wiederum mit Phosphorwolframsäure versetzt, mit Schwefelsäure gewaschen und mit Baryt wie oben behandelt. Aus der vom überschüssigen Baryt durch Einleiten von Kohlensäure und Filtriren getrennten Flüssigkeit fällt Chlorzink Kreatininchlorzink. In der vom Chlorzink abfiltrirten, mit Ammoniak und ammonikalischer Silberlösung versetzten Lösung entstand kein Niederschlag. Xanthinbasen waren somit in nachweisbarer Menge nicht vorhanden. In Menschenharn, welcher auf dieselbe Weise behandelt war, fand sich keine Kynurensäure oder höchstens Spuren davon; dagegen wurde Kreatinin und Xanthin nachgewiesen. Die Löslichkeit der mit Phosphorwolframsäure gebildeten Verbindung der Kynurensäure in Wasser ist sehr gering: nach 24stündigem Stehen bildete sich noch ein Niederschlag aus einer Lösung, welche $\frac{1}{16000}$ der Säure enthielt. Auch das Kreatinin fällt noch aus Lösungen mit einem Gehalt von $\frac{1}{12000}$ nach 24 Stunden, wenn zum Ansäuern eine starke Mineralsäure benutzt wird; wendet man Essigsäure an, so gelingt die Abscheidung nur aus concentrirten Lösungen. Diese Eigenschaft lässt sich beim Nachweise von Peptonen im menschlichen Harn, welche ebenfalls mit Phosphorwolframsäure einen Niederschlag geben, und zur Trennung derselben vom Kreatinin verwerthen. Man versetzt den Harn mit $\frac{1}{2}$ concentrirter Essigsäure und fügt phosphorwolframsaures Natron hinzu, eine milchige Trübung deutet die Gegenwart von Pepton an, das im Niederschlage mit Millons Reagens und mit der Biuretreaction weiter nachgewiesen wird.

Preusse.

Ueber eine durch Kaliumpermanganat aus Hühnereiweiss erhaltene stickstoff- und schwefelhaltige unkrystallisirbare Säure von E. Brücke (*Monatsh. f. Chem.* 2, 23). Wird Hühnereiweiss mit concentrirter Kaliumpermanganatlösung versetzt und von Zeit zu Zeit mit Wasser benetztes Kaliumpermanganat hinzugefügt, bis dasselbe kaum noch reducirt wird, alsdann mit heissem Wasser die Masse verdünnt und filtrirt, so wird durch Säuren ein amorpher Niederschlag erzeugt. Dieser Niederschlag, welcher, wie in einer Nachschrift angegeben ist, ein Gemenge zweier Substanzen ist, wird in seinen Reactionen beschrieben, indem Verfasser die Chemiker auf die eingehende Untersuchung desselben aufmerksam macht.

Pinner.

Analytische Chemie.

Untersuchung des Bieres auf fremde Bitterstoffe von Dragendorff (*Pharm. Zeitschr. f. Russland* 1881, No. 3 und 4). Verfasser hat den bereits (im *Archiv f. Pharm.* XX, Jahrg. 1874, *Aprilheft*) publicirten Gang der Bieranalyse auf Grundlage der von ihm in Gemeinschaft mit Kubicki, Jundzill, und besonders mit Meyke ausgeführten Versuche¹⁾ folgendermassen modificirt: 2 Liter Bier werden zur Vertreibung der Kohlensäure auf dem Wasserbade erhitzt und bis auf circa die Hälfte eingedampft; darauf wird die noch heisse Flüssigkeit zur Ausfällung der Hopfenbitterstoffe mit einer an Bleioxyd sehr reichen Bleiessiglösung versetzt. Die Fällung kann auch mit gewöhnlichem Bleiessig und Ammoniak bewerkstelligt werden. Der Bleiniederschlag wird so schnell wie möglich filtrirt und dabei vor der Einwirkung der Luftkohlensäure, welche ihn wiederum zersetzt, geschützt. Ein Auswaschen ist nicht nöthig. Aus dem Filtrate wird das überschüssig zugesetzte Blei durch die erforderliche Menge Schwefelsäure gefällt; Gelatinezusatz vor dem Versetzen mit Schwefelsäure bewirkt ein schnelles Sedimentiren des Bleisulfats. Das Filtrat vom Bleisulfatniederschlag darf bei einem unverfälschten Biere nicht mehr bitter schmecken; dasselbe wird mit so viel Ammoniak versetzt, dass alle Schwefelsäure und ein Theil der Essigsäure neutralisirt werden und darauf auf 250—300 cc eingedampft. Man setzt alsdann zur Ausfällung von Dextrin 4 Raumtheile absoluten Alkohols hinzu, filtrirt nach 24 Stunden und destillirt den Alkohol ab. Der sauer reagirende Rückstand wird successive mit Petroleumäther (33—36° C. Siedep.), Benzol und Chloroform ausgeschüttelt und die Ausschüttelung in derselben Reihenfolge wiederholt, nachdem die Flüssigkeit durch Ammoniak alkalisch gemacht worden war.

Bei reinem Biere, aus Malz und Hopfen bereitet, hinterlassen die drei genannten Lösungsmittel geringe, kaum bitterlich schmeckende Rückstände mit wenig charakteristischen Reaktionen (Alkaloidreaktionen).

Wermuth: Petroleumäther nimmt das ätherische Oel und einen Theil des Bitterstoffes auf; letzterer geht auch in Benzol und Chloroform über; concentrirte Schwefelsäure löst ihn braun, die Lösung wird violett. Im Uebrigen giebt der Rückstand der Extraktionen die Reaktionen des Absynthins.

¹⁾ Kubicky: Beiträge zur Ermittlung fremder Bitterstoffe im Biere. Diss. Dorpat 1873. Jundzill: Ueber Ermittlung einiger Bitterstoffe im Biere. Diss. Dorpat 1873. Dragendorff: Die Herbstzeitlose im Bier; Frankfurt, Adelman 1877. Meyke: Beiträge zur Ermittlung einiger Hopfensurrogate im Biere.

Ledum palustre (Porsch): Petroleumäther entzieht das charakteristisch riechende, ätherische Oel. Benzol und Chloroform nehmen amorphe, bitterschmeckende Massen auf, welche mit verdünnter Schwefelsäure (1:10) gekocht, den Geruch nach Ericinol entwickeln.

Menyanthes trifoliata (Bitterklee): Benzol und noch besser Chloroform entziehen das Menyanthin (von charakteristischem Geschmack). Der Verdunstungsrückstand entwickelt beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure den Geruch des Menyanthols.

Quassia: Benzol, namentlich Chloroform nimmt reichlich Quassin auf.

Colchicumsaamen: Benzol und namentlich Chloroform extrahieren sowohl aus saurer, wie alkalischer Lösung das Colchicin und Colchicein, von bitterem Geschmack und charakteristischem Verhalten zu Schwefelsäure und Salpeter. Die gelbe Lösung der Bitterstoffe in concentrirter Schwefelsäure wird auf Zusatz von Salpeter violett, blau und später grün. Setzt man zur Lösung in Salpetersäure (1.30 specifisches Gewicht), welche ebenfalls die letzteren Farbenreaktionen bewirkt, nach dem Ablassen Kalilauge zu, so stellt sich eine kirsch- bis blutrothe Färbung ein. Um andere Bestandtheile des Rückstandes, welche die Farbenreaktionen stören können, zu beseitigen, empfiehlt es sich, den Rückstand in heissem Wasser zu lösen, mit Chloroform zu schütteln und diese Operationen öfters zu wiederholen. Oder man fällt das Colchicin aus der wässrigen Lösung durch Tannin und setzt es dann durch Bleioxyd wieder in Freiheit. — Derjenige normale Bierbestandtheil, welcher in seinen Reaktionen dem Colchicin ähnelt (vergl. Geldern, *Arch. f. Pharm.* Bd. IX (1876) p. 32; Dannenberg, *ibid.* Bd. VIII (1876) p. 411 u. Bd. X (1877) p. 97, Griessmayer, *Dingl. pol. J.* Bd. 212, 67) kann nach dieser Isolirungsmethode zu Irrthümern nicht Anlass geben.

Kokkelskörner (*Cocculi indicii*): Durch Chloroform, noch leichter durch Amylalkohol wird das Pikrotoxin ausgeschüttelt. Der Rückstand reducirt alkalische Kupferlösung und wirkt auf Fische giftig; man muss ihn, um mit ihm Farbenreaktionen anstellen zu können, erst in warmem Wasser lösen, filtriren und das Filtrat mit Chloroform ausschütteln. Sobald nach dieser mehrmals wiederholten Operation der Rückstand der Chloroformausschüttelung krystallinisch erscheint, wird aus Alkohol umkrystallisirt. Das so gereinigte Pikrotoxin giebt mit Salpeter und Schwefelsäure und darauf mit Natronlauge versetzt eine ziegelrothe Farbenreaktion (Langley's Reaktion).

Coloquinten: Das Colocynthin geht in Chloroform über; es schmeckt bitter, löst sich in concentrirter Schwefelsäure roth, in Fröhde's Reagens (0.01 g Natriummolybdat in 1 cc reiner concentrirter Schwefelsäure) violett auf.

Weidenrinde: das Salicin wird durch Amylalkohol ausgeschüttelt und wird durch Ueberführen in salicylige Säure nachgewiesen.

Strychnin, Atropin und Hyoscyamin werden durch Benzol und Chloroform dem Biere am leichtesten aus ammoniakalischer Lösung entzogen. Zum Nachweis der Aloë darf das Bier nicht mit basischem, sondern muss mit neutralem Bleiacetat behandelt und später mit Amylalkohol ausgeschüttelt werden. Der Rückstand dieser Ausschüttelung muss den charakteristischen Aloëgeschmack besitzen und beim Behandeln mit Salpetersäure eine Masse geben, welche mit Kalilauge und Cyankalium erwärmt, sich blutroth färbt.¹⁾

Enzian: Auch hier muss man zur Fällung der Bitterstoffe des Hopfens neutrales Bleiacetat anwenden. Nach Entfernung des Bleies aus dem Filtrate durch Schwefelsäure wird zur Syrupconsistenz verdunstet und der mit Salpetersäure angesäuerte Rückstand dialysirt. Das neutralisirte Dialysat wird mit neutralem Bleiacetat versetzt, aus dem Filtrat davon das Enzianbitter mit basischem Bleiacetat und Ammoniak gefällt, der Niederschlag ausgewaschen und mit Schwefelwasserstoff zersetzt; die Flüssigkeit wird nach dem Filtriren mit Benzol und Chloroform ausgeschüttelt. Das so isolirte Enzianbitter muss sich in wässriger Lösung mit Eisenchlorid braun färben, aber darf durch dasselbe nicht gefällt werden.

Pikrinsäure: Die bei der Behandlung des Bieres mit Bleiacetat restirenden Flüssigkeiten zeigen nach Entfernung des Bleies durch Schwefelsäure eine gelbe Farbe und besitzen einen bitteren Geschmack. Verfasser verweist zum Nachweis der Pikrinsäure auf die Abhandlungen von Brunner (*Archiv f. Pharm.* Bd. XII (1872) 343) und von Fleck (*Corresp. d. Vereines anal. Chem.* 1880, No. 11). — Nach diesen Methoden lassen sich alle genannten Hopfensurrogate nachweisen, selbst wenn dieselben der Würze vor der Gährung zugesetzt worden waren.

Proskauer.

Chemische Untersuchung der Hroswithaquelle und Wilhelmsquelle des Herzog-Ludolfsbades bei Gandersheim von R. Otto und H. Beckurts (*Arch. Pharm.* XV, 115—134). Es wurden folgende Gehalte in 1000 g Wasser gefunden:

¹⁾ Ueber den Nachweis der Aloë siehe Bornträger: diese Berichte XIII, 1040 und Dragendorff: Ermittlung von Giften. 2. Aufl., 144.

	Hroswitha-Quelle	Wilhelms-Quelle
Calciumcarbonat	0.2385000	0.1512500
Calciumsulfat	1.2366000	0.2137000
Magnesiumcarbonat	0.0070700	0.0069700
Magnesiumsulfat	0.5280900	0.0485850
Natriumchlorid	13.7351000	5.9923940
Kaliumchlorid	0.0049000	—
Magnesiumchlorid	0.3603300	0.0937585
Magnesiumbromid	0.0023053	0.0008636
Ferrocyanat	0.0049800	0.0014500
Thonerde	0.0030000	0.0035000
Kieselsäure	0.0177000	0.0184400
Kaliumsulfat	—	0.0417900
	16.1385753	6.5727011
Sogenannte freie Kohlensäure	0.23651	0.13100
Wirklich freie Kohlensäure .	0.12602	0.06025
(b. 0° u. 760 mm Dr.)		
Quellentemperatur im Juni .		12.8°
im Juli .	12.5°	
Spec. Gew. bei 17.5°	1.013	1.0055

Mylus.

Entdeckung geringer Mengen von Platin v. Frederick (*Chem. News* 43, 75). Verfasser gründet seinen Nachweis auf die bekannte Erscheinung, dass sich Lösungen von Platinchlorid mit einem Ueberschuss von Kaliumjodid zusammengebracht intensiv roth färben. Nach den mitgetheilten Versuchen gehört diese Reaction zu den empfindlichsten. In einem Cubikcentimeter einer Lösung, welche 0.0001 g Platin enthält, bringt Jodkalium eine Rothfärbung hervor, welche mit der Farbe einer concentrirten Cobaltnitratlösung zu vergleichen ist. Noch 1 Theil Platin in 2 Milliontheilen einer Lösung kann auf diese Weise entdeckt werden. In dieser Verdünnung beeinträchtigt Schwefelsäure das Eintreten der Färbung nicht. Ein oder zwei Tropfen Säure beschleunigen die Reaction. Schwefelwasserstoff, Natriumsulfid und Hyposulfid, schweflige Säure, Quecksilberchlorid und ebenso Wärme zerstören die Farbe. In der Abhandlung ist die Entdeckung des Platins neben Zink-, Ferro- und Ferri-, Cadmium-, Magnesium-, Cobalt-, Nickel-, Blei-, Kupfer-, Quecksilber-, Silber-, Bismuth-, Gold-, Palladium- und Rhodium-Verbindungen beschrieben.

Proskauer.

Die Bestimmung des Kaliumsulfats im Kainit führt Precht (*Repert. anal. Chem.* 1881, 53) aus, indem er den Chlorgehalt titrirt. Er setzt dabei voraus, dass der Kainit, $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot MgCl_2 + 6 H_2O$, als Verunreinigung nur Steinsalz enthält, dessen hoher Chlorgehalt (60.61 pCt.) von so bedeutendem Einfluss auf den Chlor-

gehalt des Kainits (14.28 pCt.) ist, dass eine Zunahme von 1 pCt. Chlor einer Abnahme von 0.76 pCt. Kaliumsulfat entspricht.

Mylius.

Alkoholtafeln nach Hohner zur Wein- und Bieranalyse in Zehntelprocenten bis 20 pCt. finden sich im *Repert. anal. Chem.* 1881, 51.

Mylius.

Ueber die Beständigkeit der Blausäure im Thierkörper während eines Monats von Ch. Brame (*Compt. rend.* 92, 426). Verf. hat bei einem Kaninchen und bei einer Katze gefunden, dass die reine Blausäure in genügender Menge (1 g) dem Thierkörper einverleibt, den eingescharrten Cadaver während eines Monats vollständig conservirt und in den Geweben und namentlich im Magen unverändert bleibt, so dass sie mit Leichtigkeit nachgewiesen werden kann. Das Experiment ist im Januar gemacht worden und die Erde mit Schnee bedeckt gewesen.

Pinner.

Beständigkeit des Calomel in Arzneimischungen v. P. Merres (*Arch. Pharm.* XV, 134). Entgegen der weit verbreiteten Annahme, dass aus Quecksilberchlorür im Laufe der Zeit in Arzneimischungen Quecksilberchlorid entstehe, fand der Verfasser, dass von Kellertemperatur bis 45° C. während 9 Monaten weder in trocknen noch feuchten Mischungen mit Zucker, Milchzucker, Gummi, Süssholz-, Althäa- und Aloëpulver eine solche Umwandlung stattfindet.

Mylius.

Einige Bemerkungen über die Eigenschaften gechlorter organischer Gase und Dämpfe v. Berthelot (*Compt. rend.* 92, 267). Bei der Nachweisung von Chloroform und ähnlichen Chloriden im Blut nach der Methode, dass man den Dampf dieser Verbindungen, mit Luft und Wasserdampf gemischt, durch ein rothglühendes Porzellanrohr und dann durch Silbernitrat streichen lässt, um so Chlor nachzuweisen, kann leicht der Fehler unterlaufen, dass bei Anwendung ungenügender Luftmengen Acetylen und, falls etwas Ammoniak zugegen ist, Blausäure entstehen und in der Silbernitratlösung Niederschläge hervorbringen. Es wird daher vorgeschlagen, dass man die Gase nach dem Passiren der glühenden Röhre nicht direct in Silbernitratlösung, sondern erst in Wasser leiten, dann das Wasser einige Zeit kochen lassen und schliesslich mit Silberlösung prüfen solle.

Pinner.

Die Bestimmung des Schwefels in Sulfiden und in Kohle und Coke von Th. M. Drown (*Chem. News* 43, 89). Die meisten einfachen Sulfide, wie Blende, Schwefelkies u. s. w. werden schnell und vollständig gelöst, wenn man sie mit Alkalihydrat und Brom und hierauf mit Salzsäure behandelt. Man erwärmt das sehr fein gepulverte Mineral mit einer Lösung von Natronhydrat (sp. Gew. 1.25) setzt vorsichtig Brom bis zur Uebersättigung und schliesslich Salzsäure bis zur sauren Reaktion zu, und wiederholt die Operation, wenn noch etwas

unzersetzt geblieben ist. Statt reinen Broms bedient man sich mit gleich gutem Erfolg einer Lösung von Brom in Bromkalium. Vereinfacht wird die Operation, wenn man eine gesättigte Lösung des Broms in dem concentrirten Alkali verwendet. Man gießt Brom in Natronbydrat bis nichts mehr aufgenommen wird und fügt daun von letzterem noch soviel zu, dass die Flüssigkeit kein freies Brom mehr abgibt. Man giebt dann zum pulverisirten Mineral 10 ccm dieser Lösung, erwärmt und fügt Salzsäure bis zur sauren Reaction zu. Dies Verfahren wiederholt man noch zweimal mit je 20 ccm. Dann wird zur Trockne verdampft und nach Abtrennung der Kieselsäure das Filtrat mit Baryumchlorid gefällt. Besonders vortheilhaft ist die Methode für die Analyse von Kohle. Diese selbst wird bei dem beschriebenen Verfahren nicht angegriffen, man erhält allen Schwefel, welcher in Form von Pyriten oder von löslichen Sulfaten in der Kohle vorhanden ist. Die Resultate sind etwas geringer, als die bei Verbrennung oder vollständiger Oxydation durch Schmelzung oder oxydirende Säuren erhaltenen, weil etwas organisch gebundener Schwefel in der Kohle vorhanden ist. Die Methode mit Salzsäure und chloresurem Kali giebt bei Kohlen mit wenig Schwefelkies dieselben Resultate, bei hohem Gehalt an Schwefelkies werden die Zahlen niedriger, als bei der Brommethode. Bei Behandlung mit Salpetersäure und Kaliumchlorat werden gewisse Kohlen in eine braune unbrauchbare, andre zu einer klaren Lösung oxydirt. Im letzteren Falle wird der Gesamt-Schwefelgehalt gefunden. Die gewöhnlich zur Trennung des Calciumsulfats von den Pyriten angegehenden Methoden sind falsch. Natriumcarbonat greift die Pyrite an, und verdünnte Salzsäure ja selbst Wasser enthält, wenn es bei Luftzutritt mit Pyrit gekocht wird merkliche Mengen von Schwefelsäure. Es ist deshalb nöthig, das Calciumsulfat bei Luftabschluss durch Wasser auszuziehen. Den Methoden der Bestimmung des Gesamtschwefels durch Schmelzen mit Alkalicarbonaten und -Nitraten oder -Chloraten ist die von Muck (*Zeitschr. anal. Chemie* XIV, 16) angegebene (Verbrennung im Sauerstoffstrom) vorzuziehen.

Näheres über das Blicken des Goldes von A. D. v. Riemsdyk (*Berg und Hüttenmännische Ztg.* 40, 2). Dem in diesen Berichten XIII, 936 und 1365 mitgetheilten ist folgendes nachzutragen: Silber ist schwerer als Gold in überschmolzenen Zustand zu versetzen. Nur wenn das Abtreiben bei mässiger Hitze stattfindet oder wenn man kupferhaltiges Silber mit einer unzulänglichen Quantität Blei abtreibt, findet Blicken statt. Legirungen von Gold, Silber und Kupfer zeigen das Phänomen der Uberschmelzung leicht noch bei einem Silbergehalt von mehr als 375 Tausendstel. Der Regulus enthält aber nach dem Erstarren noch deutliche Spuren von Kupfer und Blei. Die Gegenwart des Kupfers hindert die Auflösung von gasförmigem Sauerstoff und somit das

„Spratzen“. Wo Spratzen stattfindet, bleibt stets das Blicken aus. Ist das Gold nicht frei von Iridium und Osmiumiridium, so tritt wie früher schon erwähnt, Ueberschmelzung nicht ein; ebenso kann beim Fehlen von Kupfer Spratzen eintreten oder man bekommt Metallkörner, die in Folge des langsamen Entweichens des Sauerstoffs ihre Homogenität verloren haben und von kleinen Blasen und Hohlräumen durchzogen sind, welche der hauptsächlichliche Grund der Sprödigkeit der Metallreguli sind.

Will.

135. Rud. Biedermann: Bericht über Patente.

Joseph Townsend in Stassfurt. Neuerungen in dem Verfahren zur Bereitung von Chlor. (D. P. 12885 vom 22. Juni 1880.) Chlormagnesiumlösung von 40 bis 50° B. wird mit etwa 10 pCt. Manganoxyd und in der Wärme mit Luft behandelt. Am besten steigert man vermittelt erhitzter Luft die Temperatur bis auf 113°. Durch Zusatz von Salzsäure im Maasse, als das Chlormagnesium sich zersetzt, kann das Verfahren continuirlich gemacht werden. Die Reaction wird erleichtert, wenn man der Lösung 25 bis 50 pCt. Chlorcalcium zusetzt.

Actiengesellschaft Croix in Croix. Neuerungen im Verfahren zur Darstellung der kohlen-sauren Alkalien vermittelt Trimethylamin. (D. P. 13397 vom 10. Juli 1880. II. Zusatz zu D. P. 5786 vom 6. Oktober 1878, vergl. Bd. XII, S. 1220.) An Stelle des Chlornatriums wird in dem Trimethyl-Kohlensäure-Verfahren Natriumsulfat angewendet. Die Umwandlung in Bicarbonat erfolgt, indem der Apparat mit 1 Aeq. Natriumsulfat und $1\frac{1}{2}$ bis 2 Aeq. Trimethylamin beschickt wird und Kohlensäure bis zur Sättigung eingeleitet wird. Aus dem Trimethylaminsulfat wird durch Versetzen mit Kalkmilch und Destillation die Base wieder gewonnen.

W. J. Williams in Chester. Fabrikation von Phosphaten. (Engl. P. 993 vom 8. März 1880.) Natürliche Thonerde-, Eisen- und Erdalkaliphosphate werden gepulvert mit Kochsalz innig gemischt und sodann noch mit fein gepulverter Kohle, Coks, metallischem Eisen oder einem andern Reduktionsmittel. Die Mischung wird dann in einer Retorte geglüht und es wird Luft und überhitzter Dampf über die durchgerührte Masse geleitet. Es entwickelt sich Salzsäure, und es bildet sich Natriumphosphat und Natriumaluminat. Die Mengenverhältnisse der Mischungsstoffe richten sich nach dem Gehalt an Phosphorsäure und Thonerde. Für jedes Aequivalent Phosphorsäure