

## Referate.

### Allgemeine und Physikalische Chemie.

Ueber die spezifische Refraction  $\left(\frac{\mu_A - 1}{d}\right)$  und Dispersion  $\left(\frac{\mu_H - \mu_A}{d}\right)$  isomerer Verbindungen von J. H. Gladstone (*Philos. Mag.* (5) 11, 54). Die Versuche haben folgendes ergeben: 1) Isomere Substanzen, welche bezüglich anderer optischer Eigenschaften, wie des Drehungsvermögens, stark von einander abweichen, haben dennoch nahe übereinstimmende spezifische Refraction und Dispersion. Dies findet statt bei: a) den Terpenen, b) Robr-, Trauben-, Honigzucker und Gummi, c) Weinsäure und Traubensäure, d) Rechtsdrehendem Carvol aus Kümmelöl, linksdrehendem Carvol aus Dillöl, Menthol. — 2) Die polymeren Gruppen:  $C_{10}H_{16}$  Terpene und Citrene,  $C_{15}H_{24}$  Cedrene,  $C_{20}H_{32}$  Colophen zeigen fast gleiche Werthe für die spezifische Refraction. Es wird noch darauf aufmerksam gemacht, dass die Refractionsäquivalente (Spec. Refract.  $\times$  Mol. Gew.) dieser drei Klassen sehr nahe in dem Verhältniss 2, 3, 4 zu einander stehen. (Dies ist übrigens ganz selbstverständlich, da die Moleculargewichte genau dieses Verhältniss zeigen.) — 3) Die bekannte Erfahrung, dass metamere Substanzen nahe Uebereinstimmung in ihrer spezifischen Refraction und Dispersion zeigen können, wird an folgenden neuen Beispielen bestätigt:  $C_3H_7J$  Propyl- und Isopropyljodid. —  $C_7H_8O$  Cresol aus Thymol, Metacresol, Benzylalkohol. —  $C_7H_5(NO_2)_2O_2$   $\alpha$ - und  $\beta$ -Nitrobenzoesäure. —  $C_{11}H_{14}O_2$  Buttersaures und isobuttersaures Benzyl. —  $C_7H_7Cl$  Monochlortoluol und Benzylchlorid. — Dagegen finden erhebliche Differenzen in Folge verschiedener chemischer Constitution statt bei:  $C_6H_6O$  Aceton und Allylalkohol, und  $C_6H_{12}O_2$  Buttersaures Aethyl. —  $C_{10}H_{14}O$  Carvol und Thymol. —  $C_6H_6(NO_2)N$   $\alpha$ - und  $\beta$ -Nitranilin. —  $C_9H_{10}O_2$  Cresylacetat und Benzylacetat. —  $C_{10}H_{12}O_2$  Phenyläthylacetat und Hydrocinnamenacetat.

Landolt.

Ueber das spezifische Volum des Chlorals von Laura Pasavant (*Chem. soc.* 1881, I, 53). Das aus Chloralhydrat mittels Schwefelsäure gewonnene und wiederholt über Kalk destillirte Chloral zeigte bei 0° das spezifische Gewicht 1.54179 und das relative Volum bei seiner Siedetemperatur (97.73° corr.) = 1.12602. Der Quotient

dieser beiden Zahlen, 1.3692, giebt das specifische Gewicht des Chlors bei seiner Siedetemperatur an; der Quotient aus dem Molekulargewicht 147.01 und der Zahl 1.3692 das specifische Volum zu 107.37. Das Sauerstoffatom hat somit im Chloral denselben Werth wie im Aldehyd.

Schotten.

### Anorganische Chemie.

**Einige neue Uransalze** von F. W. Clarke und Mary E. Owens (*Amer. chem. Journ.* 1880, 331), siehe diese *Berichte* XIV, 35.

**Ueber die Ersetzung des Natrons im Chlornatrium durch Kupferoxydhydrat** von D. Tommasi (*Compt. rend.* 92, 453). Feuchtes Kupferhydrat zu Kochsalzlösung gesetzt, macht eine kleine Menge Natriumhydrat frei (ca. 0.1 pCt. vom NaHO), eine etwas grössere Menge (ca. 0.17—0.27 pCt.), wenn man vor dem Kupferhydratzusatz die Kochsalzlösung mit einigen Tropfen verdünnter Essigsäure schwach angesäuert hat.

Pinner.

**Ueber die Löslichkeit von Chlorsilber in Wasser** von J. P. Cooke (*Amer. Journ. of science* 21, 220—226). Die bekannte Löslichkeit des frisch gefällten Chlorsilbers in heissem Wasser, welches frei ist von Silbersalzen und geringen Mengen Salzsäure wurde einem quantitativen Studium unterworfen. Es fand sich, dass beim Waschen eines 1.4561 g wiegenden Niederschlages von Chlorsilber mit 66 L kochenden Wassers 0.2241 g in Lösung gingen, welche sich zum Theil beim Erkalten in deutlichen Würfeln wieder ausschieden. Doch auch im kalten destillirten Wasser blieb ein Theil des Chlorsilbers gelöst, welches erst nach Zusatz von Silbernitrat oder Salzsäure wieder ausfiel. Die Löslichkeit eines Silberchloridniederschlags ist dadurch beschränkt, dass allgemach durch Einwirkung des heissen Wassers das Chlorsilber aus dem flockigen in den pulvrigen Zustand übergeht (krystallinisch wird), in welchem es nicht mehr von Wasser gelöst wird. Die Löslichkeit in kochendem Wasser beträgt ungefähr 0.002 g auf 1 L, von denen die Hälfte etwa auf Zusatz von Salzsäure wieder ausfällt, während die ganze Menge durch Silbernitrat niedergeschlagen wird. Ist nun dieser Grad der Löslichkeit auch bedeutungslos für die gewöhnlich ausgeführten Chlorbestimmungen, so muss er doch bei sehr genauen Bestimmungen in Betracht gezogen werden. Man kann die Auflösung von Chlorsilber vermeiden, wenn man den Niederschlag nicht mit reinem heissem Wasser auswäscht, sondern mit einer Silbernitratlösung von 0.05 g auf 1000 ccm und erst zuletzt de stillirtes Wasser anwendet.

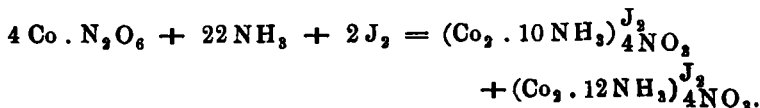
Mylus.

**Ueber die Löslichkeit des Chlorsilbers in Salzsäure bei Gegenwart von Wasser oder wenig löslicher Chlormetalle von**

Fr. Ruysson und Eug. Varenne (*Compt. rend.* 92, 524). Verfasser haben gefunden, dass die Löslichkeit des Chlorsilbers in concentrirter Salzsäure nahezu dieselbe bleibt auch bei Anwendung wachsender Mengen von Silberlösung, dass bei Zusatz von Wasser zur Salzsäure im Verhältniss von 45 zu 62, die Löslichkeit des Chlorsilbers abnimmt im Verhältniss 824:352. Metallsalze scheinen im Allgemeinen die Löslichkeit des Chlorsilbers ein wenig zu fördern.

Pinner.

Beitrag zur Chemie der Kobaltammoniakverbindungen von S. M. Jörgensen, (*Journ. prakt. Chem.* (2) 23, 227—263). III. Ueber Nitratopurpureokobaltsalze. Nachdem der Verfasser in zwei früheren Abhandlungen seine Untersuchungen über Chloropurpureokobaltsalze (*diese Berichte* XI, 2140) und über Bromopurpureokobaltsalze (*diese Berichte* XII, 1010) dargelegt hatte, giebt er nun seine Beobachtungen über die Nitratopurpureoverbindungen, welche 2 Aequivalente des elektronegativen Radicales  $\text{NO}_3$  fester gebunden halten. Die Untersuchung geht aus von dem Nitratopurpureokobaltnitrat  $(\text{NO}_3)_2 \cdot (\text{Co}_2 \cdot 10\text{NH}_3) \cdot 4\text{NO}_3$ . Dieses von Gibbs und Genth (*Jahresber.* 1857, 227) als wasserfreies Roseokobaltnitrat näher beschriebene, später von Gibbs (*diese Berichte* IV, 790) als Purpureoverbindung erkannte Salz wird am vortheilhaftesten nach folgendem Verfahren gewonnen, welches nach dem von Blomstrand (*Journ. f. prakt. Chemie* [2] 3, 206) zur Darstellung von Luteo- und Roseokobaltjodididulfat gegebenem passend abgeändert ist: 20 g Kobaltcarbonat werden mit der eben nöthigen Menge verdünnter Salpetersäure gelöst, die warme Flüssigkeit (etwa 100 ccm) mit 200 ccm starkem Ammoniak versetzt, in einer Flasche bis zum schwachen Sieden erhitzt und in kleinen Antheilen 1 Atom Jod für 1 Atom Kobalt zugegeben, bis alles Jod verschwunden und ein bräunlichgelber, krystallinischer Niederschlag aufgetreten ist. Nach völligem Erkalten wird filtrirt. Der gelbe Niederschlag von Luteosalz wird mit verdünntem Ammoniak einige Male gewaschen, das Waschwasser durch Schütteln mit Ammoniumnitrat von gelöstem Luteosalz befreit, mit dem rothen Filtrate vereinigt und mit roher Salpetersäure versetzt, bis Roseonitrat sich auszuscheiden beginnt, dann noch 0.5 L Salpetersäure zugegeben und 3 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Hierdurch scheidet sich alles Kobalt als Nitratopurpureonitrat ab, während das Jod als Jodsäure in Lösung geht. Der Niederschlag wird erst mit verdünnter Salpetersäure, dann mit Weingeist säurefrei gewaschen. Der Vorgang verläuft entsprechend der von Blomstrand gegebenen Formel:



Aus 20 g Kobaltcarbonat hat der Verfasser in mehreren Darstellungen 22.5—26.1 g Nitratonitrat und 23.2—24.3 g Luteonitrat erhalten. Das Nitratopurpureokobaltnitrat ist ein krystallisches, intensiv rothes, vorherrschend in Oktaedern krystallisirtes Salz mit violettem Stich. Kochen mit Wasser zersetzt es vollständig unter Abscheidung von schwarzem Kobaltoxydhydrat; in heissem verdünnten Ammoniak ist es ohne tiefere Zersetzung zu einer rothvioletten Flüssigkeit löslich, welche mit Salpetersäure Roseonitrat abscheidet. In reinem kaltem Wasser schwer, doch ohne Zersetzung löslich, 1 Theil Salz in 273 Theilen Wasser bei 16° C., während 1 Theil Roseonitrat bei 15° C. nur 20 Theile Wasser zur Lösung erheischt. Die Nitratosalze gehen bei Behandlung mit heissem Wasser noch leichter als die entsprechenden Chloro- und Bromopurpureosalze in die Roseosalze über; es können daher nur solche Umsetzungen als Reaktionen auf Nitratosalz gelten, welche mit kalt und frisch bereiteter Lösung angestellt worden sind. Das Nitratonitrat wird durch verdünnte Chlor- oder Bromwasserstoffsäure sogleich als Nitratochlorid oder Bromid gefällt; verdünnte Schwefelsäure, Fluorsiliciumwasserstoff und Kaliumgoldchlorid erzeugen keine, Wasserstoffplatinchlorid nach kurzem Stehen eine zinnberrothe Fällung;  $\text{NaHgCl}_3$  fällt nicht,  $\text{Na}_2\text{HgCl}_4$  erst beim Stehen und Schütteln einen rothen, krystallischen Niederschlag; unterschwefelsaures Natron fällt vollständig; Kaliumchromat scheidet ein ockergelbes, Dichromat ein orangefarbenes Salz aus; pikrinsaures Natron erzeugt reichlichen, prachtvoll glänzenden, rothgelben Niederschlag, oxalsaures Ammon fällt das Nitrat nicht, wohl aber das Chlorid. Durch Gegenüberstellung der entsprechenden Reaktionen des Roseonitrates, sowie durch den Unterschied der Löslichkeit beweist der Verfasser, dass beide Salze völlig verschiedenen Reihen angehören. Nitratopurpureokobaltchlorid,  $(\text{NO}_3)_2(\text{Co}_2 \cdot 10\text{NH}_3) \cdot \text{Cl}_4$ , durch Uebergiessen des feingepulverten Nitratonitrates auf dem Filter mit Wasser von 30° und öfterem Zusatze eines Tropfens Schwefelsäure und Einfliessenlassen der Lösung in eiskalte, überschüssige, verdünnte Salzsäure dargestellt, ist ein feinkrystallischer, oktaëdrischer, rother Niederschlag mit Stich ins Violette, unlöslich in Salzsäure und Weingeist, in kaltem Wasser jedoch leichter löslich als das Nitratonitrat. Jod in Jodkalium fällt aus der Lösung beim Stehen prachtvolle, millimeterdicke, metallglänzende, polarisirte Licht absorbirende, dunkle Nadeln eines Superjodides. Mit Silberoxyd geschüttelt giebt die Lösung des Chlorides nicht das Nitratohydrat, sondern das Roseohydrat, mit Silbercarbonat dagegen das mit tief rother Farbe lösliche Nitratocarbonat. — Nitratopurpureokobaltbromid ist nach Darstellung, Zusammensetzung und Verhalten dem vorigen durchaus analog, nur mehr violett von Farbe. — Nitratopurpureokobaltquecksilberchlorid,  $(\text{NO}_3)_2(\text{Co}_2 \cdot 10\text{NH}_3) \cdot (\text{HgCl}_4)_2$ , wird aus

der Lösung des Chlorides durch Zusatz einer  $\frac{1}{4}$  normalen Lösung von  $\text{Na}_2\text{HgCl}_4$  nebst überschüssigem Kochsalz oder Salmiak als scharlachrothes Salz in millimeterlangen, schief abgeschnittenen Prismen erhalten; durch  $\frac{1}{4}$  normales  $\text{NaHgCl}_3$  wird ein blassrothes Salz gefällt, welches unter der Mutterlauge rasch in das scharlachrothe übergeht. — Nitratopurpureokobaltplatinchlorid,  $(\text{NO}_2)_2 \cdot (\text{Co}_2, 10\text{NH}_3) \cdot \text{PtCl}_6$ , durch Wasserstoffplatinchlorid aus den kalt bereiteten Lösungen des Nitratonitrates oder Nitratochlorides als zinnoberrothes Salz gefällt. Beim Schütteln mit halbverdünnter Salzsäure geht alles Platinchlorid in Lösung, während Nitratochlorid ungelöst bleibt. — Nitratopurpureokobaltdithionat,  $(\text{NO}_3)_2 \cdot (\text{Co}_2, 10\text{NH}_3) \cdot 2\text{S}_2\text{O}_6, 2\text{H}_2\text{O}$ , durch Fällen des Nitratonitrates oder Nitratochlorides mit unterschwefelsaurem Natron erhalten als schön rother, seidglänzender Niederschlag, aus schief abgeschnittenen, höchst charakteristisch verwachsenen Nadeln bestehend. — Nitratopurpureokobaltsulfat,  $(\text{NO}_3)_2 \cdot (\text{Co}_2, 10\text{NH}_3) \cdot 2\text{SO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$ , wird durch Lösen des Nitratochlorides in verdünnter Schwefelsäure und Fällen mit Weingeist in rothen Nadeln von der Form des Nitratonitrates gewonnen. — Nitratopurpureokobaltchromat,  $(\text{NO}_3)_2 \cdot (\text{Co}_2, 10\text{NH}_3) \cdot 2\text{CrO}_4$ , erhalten durch Fällung der kaltgesättigten Lösung mit normalem, chromsauren Kali als ockergelber bis ziegelrother Niederschlag, ein Aggregat von Oktaedern bildend; verpufft schwach beim Erhitzen über der Lampe und giebt beim Schütteln mit halbverdünnter Salzsäure Nitratochlorid und Chromsäure. — Nitratopurpureokobaltdichromat,  $(\text{NO}_3)_2 \cdot (\text{Co}_2, 10\text{NH}_3) \cdot 2\text{Cr}_2\text{O}_7, 2\text{H}_2\text{O}$ , bildet einen orangefarbenen Niederschlag von farrenkrautähnlichen Krystallaggregaten; beim Erwärmen heftig verpuffend. — Nitratopurpureokobalt-Diaminkobaltnitrit,  $(\text{NO}_3)_2 \cdot (\text{Co}_2, 10\text{NH}_3) \cdot 2[(\text{NO}_2)_3 \cdot \text{Co}_2, 4\text{NH}_3]$ , entsteht als orangerother Niederschlag, wenn eine  $40^\circ$  warme gesättigte Lösung von Erdmann's Salz,  $\text{K}_2 \cdot (\text{NO}_2)_8 \cdot (\text{Co}_2, 4\text{NH}_3)$  zur kalt bereiteten Lösung des Nitratonitrates gegeben wird. — Nitratopurpureokobaltoxalat,  $(\text{NO}_3)_2 \cdot (\text{Co}_2, 10\text{NH}_3) \cdot 2\text{C}_2\text{O}_4$ , aus dem Nitratochloride mit oxalsaurem Ammon fällbar in Gestalt rother, mehrere Millimeter langer Nadeln. — Im Nachtrage zeigt der Verfasser die für Unterscheidung der Roseo- von den Chloropurpureo- u. s. w. Salzen wichtige Thatsache, dass die von Braun (*Untersuchungen über Kobaltammoniakverbindungen, Göttingen 1862, 26*) und später von Gibbs (*Proceed. American Akad. 11, 6*) mit Natriumpyrophosphat aus Chloropurpureokobaltchlorid wie aus Nitratonitrat dargestellte Verbindung eine Roseoverbindung sei, indem die Purpureosalze der genannten Experimentatoren in Roseosalze übergegangen waren. Je nach dem Verhältnisse zwischen Pyrophosphat und Roseosalz werden zwei verschiedene Verbindungen gefällt: 3 Molek. Pyro-

phosphat mit 2 Molek. Roseosulfat geben einen Brei rosenrother Krystalle eines natronfreien, leicht verwitternden Salzes der Formel:  $(\text{Co}_2, 10\text{NH}_3)_2 \cdot (\text{P}_2\text{O}_7)_3, 16\text{H}_2\text{O}$ . — 1 Molek. Roseosalz auf 3 Molek. Pyrophosphat oder 1 Molek. Roseosalz zu 2 Molek. Pyrophosphat geben anfänglich einen Brei feiner rosenrother Nadeln, welcher nach einigem Stehen in ein hexagonales Salz der Formel  $(\text{Co}_2, 10\text{NH}_3) \cdot (\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot \text{Na}_2, 25\text{H}_2\text{O}$  sich umwandeln. Dieses Salz verliert bei  $100^\circ$  23 Molek. Wasser, wird violett und zerfliesst an der Luft zu einem dunkelvioletten Theer, der in Wasser sich theilweise löst, während ein röthlich gelbes krystallisches Luteosalz zurückbleibt. — Das von Carstanjen (*De conubüs ammoniacobalticis, Berlin 1861*) erwähnte Salz,  $(\text{Co}_2 \cdot 10\text{NH}_3)\text{Cl}_6 \cdot 6\text{HgCl}_2, 12\text{H}_2\text{O}$ , konnte der Verfasser nicht erhalten, ebensowenig das von Gibbs [*Journ. prakt. Chem.* (2) 18, 225] beschriebene Chloropurpureokobaltquecksilberchlorid,  $\text{Cl}_2 \cdot (\text{Co} \cdot 10\text{NH}_3) \cdot \text{Cl}_4, 4\text{HgCl}_2$ . Das von ersterem beschriebene Roseokobaltquecksilberchlorid,  $(\text{Co}_2 \cdot 10\text{NH}_3)\text{Cl}_6 \cdot 6\text{HgCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , verliert bei  $100^\circ$  alles Wasser und ist dann in das Chloropurpureosalz verwandelt. Schertel.

Ueber das Verhalten des silberhaltigen Wismuthes beim Umkrystallisiren von Cl. Winkler [*Journ. prakt. Chem.* (2) 23, 298]. Der Verfasser bestätigt, seine frühere Ansicht modificirend, die Wahrnehmung R. Schneiders (*diese Berichte* XIV, 249), dass aus silberhaltigem Wismuth zuerst silberärmere Krystalle anschiessen und der grössere Theil des Silbers in der Mutterlauge bleibt. Ausser kleineren Versuchen im Laboratorium theilt er auch die Ergebnisse solcher mit, welche auf seine Veranlassung auf dem sächsischen Blaufarbenwerke Pfannenstiel in grösserem Massstabe angestellt worden sind. Es gelang aus bestraffinirtem Wismuth, wie auch aus halbraffinirtem mit einem Silbergehalt von je 0.101 pCt. durch dreimalige Krystallisation 21.8 pCt. des Gesamtsilbers in die Krystalle, 78.2 pCt. in die Mutterlauge zu bringen, so dass die Möglichkeit eröffnet ist, Wismuth durch Pattinsoniren entsilbern zu können. . Schertel.

Ueber die Gaseinschlüsse im Rauchquarz von Branchville von Arth. M. Wright (*Amer. journ. of science* 21, 209). Das genannte Mineral enthält die bekannten, aus einer oder zwei Flüssigkeiten und einer Gasblase bestehenden Einschlüsse in aussergewöhnlicher Menge und von aussergewöhnlicher Grösse, so dass Stücke desselben beim Erhitzen in Folge der Steigerung des Gasdruckes decrepitiren. Dasselbe gab daher Gelegenheit die Natur der Einschlüsse, von welchen man bisher mit gutem Recht annimmt, dass sie aus flüssiger und gasförmiger Kohlensäure und zuweilen Wasser bestehen, näher zu untersuchen. Der Quarz lieferte beim Erhitzen Wasser und das 0.97 bis 1.65fache seines Volums an Gas. Letzteres bestand aus

Kohlensäure	98.33 pCt.
Stickstoff	1.67 -
Schwefelwasserstoff	} Spuren
Schwefligsäure	
Ammoniak	
Fluor	
Chlor?	

Das Verhältniss von Wasser zu Gas war folgendes:

Kohlensäure . . . .	30.48 Vol. pCt.
Stickstoff . . . . .	0.50 - -
Wasserdampf von 100°	69.02 - -

Mylius.

Ueber die Bildung von Ozon, Wasserstoffsperoxyd und Ammoniumnitrat beim Ozonisiren der Luft durch nassen Phosphor von A. R. Leeds (*Chem. News* XLIII, 97). Im Widerspruch mit der Beobachtung Kingzett's (*diese Berichte* XIV, 248), dass das Wasserstoffsperoxyd nicht mit dem Ozon fortgerissen wird, sondern in dem Gefäss bleibt, in welchem der Phosphor die Luft zersetzt, hält der Verfasser seine Ansicht aufrecht, dass die in ungefähr gleichen Mengen sich bildenden Produkte, Ozon und  $H_2O_2$ , ohne bedeutende Absorption durch eine Reihe von Waschflaschen streichen. Das dritte Einwirkungsprodukt des Phosphors auf feuchte Luft, Ammoniumnitrat, bleibt theils in dem ersten Gefäss, theils in den Waschflaschen.

Schotten.

## Organische Chemie.

Ueber die Oxydation der Lävulinsäure von B. Tollens (*Ann.* 206, 257—271) hat Verfasser bereits in *diesen Berichten* (XII, 334) Mittheilung gemacht.

Pinner.

Untersuchungen über die substituirten Benzylverbindungen: Die Synthese von Anthracen und Phenanthren aus Orthobrombenzylbromid von L. Jackson und J. Fl. White (*Amer. chem. Journ.* 2, 283), siehe *diese Berichte* XII, 1965.

Ueber die Aether der Harnsäure: Dimethyl-Harnsäure. B. Hill und C. F. Mabery (*Amer. chem. Journ.* 1880, 305), siehe *diese Berichte* XIII, 739.

Untersuchungen über die substituirten Benzylverbindungen von Loring Jackson und J. Flem. White (*Amer. chem. Journ.* 1880, 315), siehe *diese Berichte* XIII, 1218.

Die Constitution des weinsauren Antimonoxyds von F. W. Clarke und Helena Stallo (*Amer. chem. Journ.* 1880, 319), siehe *diese Berichte* XIII, 1787.

Ueber die Bildung von Nitroderivaten aus einigen Kohlenwasserstoffen der Fettreihe durch directe Einwirkung der Salpetersäure von D. Konowaloff (*Bull. Acad. imp. St. Petersbourg* 27, 38—45), siehe diese *Berichte* XIII, 2396.

Ueber schnelle alkoholische Gärung von J. Boussingault (*Ann. chim. phys.* 22, 98—120). Enthält Details über die bereits in *Compt. rend.* mitgetheilte Untersuchung (diese *Berichte* XIII, 1982).

Ueber ein aus dem gewöhnlichen Epheu zu erhaltendes Glycosid von L. Vernet (*Bull. soc. chim.* 35, 231), siehe diese *Berichte* XIV, 685.

Beobachtungen über die Uebersalpetersäure von Berthelot (*Bull. soc. chim.* 35, 227), siehe diese *Berichte* XIV, 358.

Die natürlich vorkommenden mydriatisch wirkenden Alkaloide von Alb. Ladenburg (*Ann. Chem.* 206, 274—307). Die vom Verfasser in diesen *Berichten* bereits mitgetheilten Untersuchungen über Atropin, Daturin, Hyoscyamin, Duboisin und Hyoscin sind in ausführlicherer Abhandlung zusammengefasst.

Pinner.

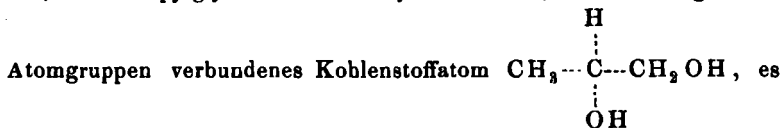
Ueber Allylmethylpropylcarbinol und die aus demselben sich bildende  $\beta$ -Methylpropyläthylenmilchsäure von Al. Semljanitzin. Ueber den Methyl- und Aethyläther des Diallylcarbinols und über die aus dem ersten sich bildende  $\beta$ -Methoxylglutarsäure von K. Rjabinin. Ueber die Bildung von Methoxylglutarsäure aus Diallylmethylcarbinol von B. Sorokin (*Journ. pr. Chem.* N. F. 23, 263—283), siehe diese *Berichte* XII, 2374.

Neue Beobachtungen über den Dampf des Chloralhydrats von L. Troost (*Ann. chim. phys.* 22, 152—170). Nachdem der Verfasser constatirt hatte, dass in einem für den Versuch zweckmässig veränderten Hofmann'schen Dampfdichteapparat im Chloroformdampf Kaliumoxalat innerhalb 24 Stunden die seiner Dissociationstension bei 60° entsprechende Menge Wasserdampf abgiebt, liess er zu dem dissociirten Kaliumoxalat Chloralhydrat aufsteigen. Er erhielt dadurch eine Volumvermehrung, welche genau der Vermehrung durch den entstandenen Chloralhydratdampf entsprach. Das Kaliumoxalat hatte daher Wasser nicht wieder aufgenommen, wie es hätte thun müssen, wenn die Menge des vorhandenen Wasserdampfes durch Dissociation des Chloralhydrats vermehrt worden wäre. Auch während weiterer 20 Stunden blieb das Volum constant. Als dagegen bei ebenfalls 60° Kaliumoxalat in Gegenwart von Luft dissociirt und nach Eintritt von Volumconstanz eine gewogene Menge Wasser eingeführt wurde, trat anfänglich zwar ebenfalls eine der Summe der Luft, des Wassers und der Dissociationstension des Kaliumoxalats entsprechende Volumvermehrung ein; allein das Volum verringerte sich fortwährend, indem das Kaliumoxalat Wasser wieder aufnahm. Der Verfasser benutzt dies als weiteres Beweismaterial für seine Ansicht, dass Chloral-



hydrat auch im Dampfzustande bestehen kann und bespricht und kritisirt in der Folge die der seinigen entgegenstehenden Ansichten. (Vergl. auch *diese Berichte* X, 899). Mylins.

Ueber actives Propylglycol von J. A. Le Bel (*Compt. rend.* 92, 532). Das Propylglycol besitzt ein asymmetrisches, d. h. mit 4 ungleichen

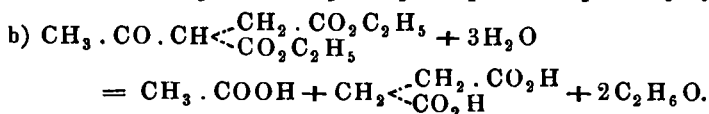
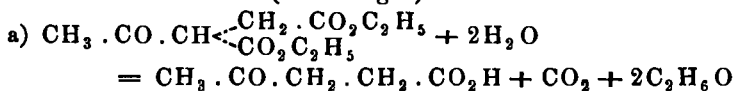


könnte demnach nach van't Hoff's Hypothese Rotationsvermögen besitzen. In der That ist es Hr. Le Bel gelungen, das Propylglycol optisch activ zu erhalten und zwar durch partielle Gährung des gewöhnlichen, nach der Methode von Belohoubek aus Glycerinsäure dargestellten Propylglycols. Nach den Beobachtungen des Verfassers eignet sich nur reines, von empyreumatischen Stoffen völlig befreites Glycol zu diesem Zweck. Eine dreiprocentige mit Nährstoffen versetzte Lösung des Glycols entwickelt bei jeglicher Aussaat *Bacterium termo* als dicke Haut, die man durch Stoss zerreißen und im schwimmenden Zustande erhalten muss. Nach mehreren Monaten wird filtrirt und das unveränderte Glycol durch Rektification getrennt. Dasselbe dreht nach links (für 0.22 m — 4°, 35' bis — 1°, 15') und Verfasser ist daher geneigt anzunehmen, dass wie nach Pasteur's Beobachtungen bei der Weinsäure auch hier die Pflanzen das eine der beiden Isomeren bevorzugen, so dass das Rotationsvermögen des unangegriffenen Theils zum Vorschein kommen kann. Als Gährungsprodukte wurden Propionsäure und Milchsäure aufgefunden. Auch das aus dem activen Propylglycol dargestellte Propylenoxyd, welches bei 35° siedet, ist activ (für 0.22 m + 1°, 10'). Es ist die flüchtigste aller bis jetzt bekannten optisch activen Verbindungen. Pinner.

Ueber ein optisch actives Amylamin von R. T. Plimpton (*Compt. rend.* 92, 531). Nach der Methode von Le Bel (durch partielles Aetherificiren des Amylalkohols mit Salzsäuregas und Verwenden des unangegriffenen Theils) gewonnener activer Amylalkohol wurde sowohl mittelst des Cyanats als mittelst des Bromids ( $[\alpha] = 3^\circ$ ) in Amylamin übergeführt. Es ist linksdrehend (die aus dem Bromid dargestellte Base etwas stärker, 3°, 30' und 3°, 5'), hat das spec. Gew. 0.7725 bei 0°, bildet ein sehr zerfliessliches rechtsdrehendes Chlorhydrat und ein sehr stark glänzendes, in Blättchen krystallisirendes Chloroplatinat, welches etwas leichter in Wasser löslich ist als das entsprechende Salz der inactiven Base (100 Th. Wasser lösen bei 14° 2.4 Th. des activen, 1.7 Th. des inactiven Salzes). Pinner.

Ueber den Verlauf der Spaltung mehrwerthiger Acetosäure-ester durch Alkalien von Johannes Wislicenus (*Ann. Chem.* 206,

308). Wie früher bei der Spaltung einbasischer Acetessigester durch Kalilauge hat Verfasser jetzt durch quantitative Versuche nachgewiesen, dass auch bei den zweibasischen Acetessigestern die Quantität der entstandenen Kohlensäure und der Ketonsäure bei Anwendung verdünnterer Laugen grösser wird (Gleichung a), während durch concentrirtere Lauge in beträchtlicherer Menge Essigsäure und eine zweibasische Säure entstehen (Gleichung b) z. B.



Die relativen Beträge beider Spaltungen sind bei isomeren Estern nicht gleich. Die den Dialkylacetessigestern entsprechenden  $\alpha$ -Alkylacetester zweibasischer Säuren werden auch bei Anwendung von verdünnterer Lauge zum grösseren Theil in Essigsäure und eine zweibasische Säure gespalten.

Pinner.

Ueber zwei Homologe der Acetopropionsäure von Carl Bischoff (*Ann. Chem.* 206, 313). Um die wenig erforschte Klasse der Ketonsäuren zu studiren, hat Verfasser mittelst der Acetoessigester-synthese zwei solcher Säuren dargestellt. Zunächst wurde der  $\beta$ -Methylacetsuccinsäureester aus  $\alpha$ -Brompropionsäureester gewonnen. Propionsäure wurde mit Brom 2 Stunden auf  $150^\circ$  erhitzt, die Röhren zur Aetherificirung der gebromten Säure unter Alkohol geöffnet, der Ester im luftverdünnten Raum fraktionirt und der unter einem Druck von 100 mm bei  $129-132^\circ$  siedende Antheil verwendet. Andererseits wurden 12 g Natrium in 140 g Alkohol gelöst, nach dem Erkalten mit 72 g Acetessigester versetzt und darauf 100 g Brompropionsäureester hinzugefügt. Nach kurzem Erhitzen wurde der Alkohol abdestillirt, Wasser zum Rückstand hinzugefügt und das sich abscheidende Oel im Vacuum fraktionirt. Der unter gewöhnlichem Druck bei  $258^\circ$  siedende Ester wurde durch Kochen mit wässriger Salzsäure, welche günstigere Ausbeute liefert als Barytwasser, verseift und die Flüssigkeit der Destillation unterworfen. Zwischen  $200-250^\circ$  geht ein Gemenge von Acetylisobuttersäure  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2 \text{H}$  und deren Ester über, welche beide durch Wasser, in dem die Säure leicht, der Ester gar nicht löslich ist, getrennt werden können. Der Ester siedet bei  $206-208^\circ$  und wird durch Kalilauge leicht verseift. Die Acetisobuttersäure, der wässrigen Lösung durch Aether entzogen, ist eine schwer bewegliche, bei  $247-248^\circ$  siedende Flüssigkeit, die begierig Wasser anzieht und deren Salze schwierig krystallisiren. Das Kalium-, Natrium-, Calcium- und Ba-

ryumsalz sind in Wasser und Weingeist leicht lösliche Syrupe, das amorphe Zinksalz zersetzt sich bei 100°, das Silbersalz schon beim Eindampfen seiner Lösung. Bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure liefert die Acetisobuttersäure neben Oxalsäure Brenzweinsäure. Nach der oben erwähnten Methode wurde aus Natrium-acetsuccinsäureester und Jodmethyl der  $\alpha$ -Methylacetsuccinsäureester

$$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \begin{array}{l} \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{CO}_2 \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$$

dargestellt, durch Kochen mit Salzsäure verseift und so bei der Destillation ein Gemenge von  $\beta$ -Acetisobuttersäure  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \text{H}$  und deren Ester gewonnen und wie oben angegeben getrennt. Die Säure siedet bei 242°, erstarrt in einer Mischung von Schnee und Kochsalz, schmilzt aber schon unter 0°, ist leicht löslich in Wasser, Weingeist und Aether, ist sehr hygroscopisch und zersetzt sich nach einiger Zeit auch in geschlossenen Gefässen unter Gelbfärbung. Ihre Alkali- und Erdalkalisalze sind Syrupe, ihr Zinksalz krystallisirt in weissen Warzen, die sich bei 100° etwas bräunlich färben, ihr Silbersalz zersetzt sich beim Eindampfen, ihr Aethylester siedet bei 204—206°. Bei der Oxydation liefert sie, wie die  $\beta$ -Säure, neben Oxalsäure Brenzweinsäure. Pinner.

Ueber die Umwandlung der aus dem Allyldimethylcarbinol erhaltenen Oxyvaleriansäure in Isopropyllessigsäure von Al. Schirokoff (*Journ. pr. Chem.* N. F. 23, 283). W. v. Miller (*diese Berichte* XII, 1542) hat die Isobutylameisensäure in dieselbe Oxyvaleriansäure übergeführt, welche durch Oxydation des Allyldimethylcarbinols entsteht. Verfasser hat umgekehrt die letztere Säure in Isopropyllessigsäure oder Isobutylameisensäure (Isovaleriansäure) verwandelt. Zu dem Ende wurde durch Einleiten von Jodwasserstoff in die concentrirte Lösung der Oxyvaleriansäure die bei 79—80° schmelzende Jodvaleriansäure hergestellt, welche bei der Behandlung mit Natrium-amalgam in Isovaleriansäure überging. Schotten.

Neue Studien über die Calcium- und Baryumsalze der Diäthyl- und Methylpropyllessigsäure von Al. Saytzeff (*Journ. pr. Chem.* N. F. 23, 288). Die erneute Untersuchung dieser Salze führt den Verfasser zu der Annahme, dass seine aus dem Cyanür des Diäthylcarbinols erhaltene Diäthyllessigsäure (*Ann. Chem.* 193, 349) identisch ist sowohl mit der Säure, welche Howe und Fittig (*diese Berichte* XIII, 431) durch Reduktion von Bromhydroäthylcrotonsäure erhielten, als auch mit der, welche Conrad (*Ann. Chem.* 204, 142) durch Zersetzung der Diäthylmalonsäure bekam. Schotten.

Ueber Cetylacetessigester, Cetyl- und Dicetylmalonsäure und ihre Zersetzungsprodukte: Cetyl- und Dicetyllessigsäure von Max Guthzeit (*Ann. Chem.* 206, 351). Nach bekannter Methode wurde Cetyljodid (dargestellt durch Einleiten von Jodwasser-

stoffgas in geschmolzenen Cetylalkohol, Auswaschen des Produkts mit Wasser, Schütteln mit verdünnter Kalilauge und Ausziehen mit Aether) mit Natriumacetessigäther und Alkohol drei Tage lang gekocht, das noch alkalisch reagirende Produkt vom Alkohol befreit, mit Wasser versetzt und mit Aether ausgeschüttelt. Das so erhaltene Rohprodukt wurde, da es nicht gereinigt werden konnte, direct mit 2 Th. breiartigem, alkoholischem Kaliumhydrat im Kochsalzbade 24 Stunden lang erhitzt, das Produkt in Wasser aufgenommen, angesäuert, mit Aether ausgeschüttelt und der Rückstand des ätherischen Auszugs sehr oft fraktionirt aus Alkohol umkrystallisirt. Die so gewonnene Cetylessigsäure,  $C_{18}H_{16}O_2$ , bildet kleine weisse, ziemlich schwer in kaltem Alkohol, leicht in Aether lösliche Warzen, schmilzt bei  $63.5-64^\circ$  und erstarrt bei  $58^\circ$ . Leichter erfolgt die Reaction zwischen Cetyljodid und Natriummalonsäureäther. Schon nach ein-stündigem Kochen ist die Flüssigkeit neutral, die dann vom Alkohol befreit, mit Wasser versetzt und mit Aether ausgeschüttelt wird. Der so gewonnene rohe Cetylmalonsäureäther wurde mit concentrirter Kalilauge verseift, die Seifenlösung mit Salzsäure fast neutralisirt, mit Chlorcalcium gefällt, das niedergeschlagene Kalksalz zur Entfernung von beigemengtem Cetyljodid mit Alkohol ausgekocht und durch Erhitzen mit Salzsäure zersetzt. So wurde Cetylmalonsäure,  $C_{19}H_{36}O_4$ , erhalten, die aus Weingeist, worin sie in der Kälte ziemlich schwer löslich ist, in feinen Körnern krystallisirt und bei  $117^\circ$  schmilzt. Das Silbersalz,  $C_{19}H_{34}O_4Ag_2$ , ist ein weisser, nicht lichtempfindlicher Niederschlag. Beim Erhitzen auf  $150^\circ$  spaltet die Cetylmalonsäure Kohlensäure ab und geht in Cetylessigsäure über, deren Silbersalz,  $C_{18}H_{35}O_2Ag$ , ein weisser, etwas lichtempfindlicher Niederschlag ist. — Der Dicytylmalonsäureäther wurde durch 5—6stündiges Kochen von Dinatriummalonsäureäther mit Cetyljodid dargestellt (2.87 g Na in 50 g Alkohol gelöst, dazu 10 g Malonsäureäther und 44 g Cetyljodid) und der wie oben abgeschiedene rohe Aether mit concentrirter weingeistiger Kalilauge verseift. Aus dem Kaliumsalz wurde wieder das unlösliche Kalksalz dargestellt, dieses mit kochender Salzsäure zersetzt und die gewonnene Dicytylmalonsäure,  $C_{35}H_{68}O_4$ , durch ihre Schwerlöslichkeit in Alkohol gereinigt. Sie bildet bei  $86-87^\circ$  schmelzende, aus mikroskopischen Krystallen bestehende Aggregate. Das Silbersalz,  $C_{35}H_{66}O_4Ag_2$ , ist ein weisser, flockiger, lichtbeständiger Niederschlag. Auf  $150-170^\circ$  erhitzt geht die Dicytylmalonsäure unter Kohlensäureabspaltung in Dicytylessigsäure,  $C_{34}H_{68}O_2$ , über, welche schwer in Alkohol sich löst, nur beim langsamen Erkalten der Lösung krystallinisch sich abscheidet, bei  $69-70^\circ$  schmilzt und bei  $63^\circ$  erstarrt. Das Silbersalz,  $C_{34}H_{67}O_2Ag$ , ist amorph und lichtbeständig. Pinner.

Ueber die zwischen dem Naphtalin und dem Acenaphten siedenden Steinkohlentheeröle. I. Methylnaphtalin und das angebliche Diphenyl von Friedrich Reingruber (*Ann. Chem.* 206, 367). Durch anhaltendes Fraktioniren, starkes Abkühlen und Weiterfraktioniren der bei  $-12^{\circ}$  ausgepressten flüssigen Antheile ist es Verfasser gelungen, aus den zwischen  $220^{\circ}$  und  $270^{\circ}$  siedenden Steinkohlentheerölen, eine bei  $238-245^{\circ}$  siedende Fraktion zu isoliren, welche durch Entwässern mit Phosphorsäureanhydrid, durch Erhitzen mit Chromsäuregemisch und schliessliches Erhitzen mit Natrium auf  $240^{\circ}$  gereinigt, bei  $242-243^{\circ}$  siedete und sich als Methylnaphtalin erwies. Dasselbe erstarrt bei  $-18$  bis  $-20^{\circ}$ , schmilzt etwas oberhalb  $-18^{\circ}$ , ist in allen Verhältnissen mischbar mit absolutem Alkohol, Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Eisessig u. s. w., verflüchtigt sich etwas mit Wasserdämpfen und giebt mit weingeistiger Pikrinsäurelösung keine Fällung. Durch seinen um  $10^{\circ}$  höheren Siedepunkt, sein Erstarrungsvermögen bei  $-18^{\circ}$  und sein spec. Gew. (1.0042 bei  $22^{\circ}$ ) unterscheidet es sich von dem von Fittig (*Ann.* 155, 112) synthetisch erhaltenen  $\alpha$ -Methylnaphtalin. Mit rauchender Schwefelsäure (3 Th.) geschüttelt liefert es eine Sulfosäure, deren Baryumsalz,  $(C_{11}H_9SO_3)_2Ba$ , kaum krystallinisch ist. Die freie Säure ist ein brauner Syrup, das Bleisalz eine röthlich-braune Masse. Durch concentrirtere Oxydationsgemische wird es vollständig verbrannt, mit Brom liefert es theerige Substitutionsprodukte. Verfasser bezeichnet es als  $\beta$ -Methylnaphtalin. Der weit überwiegende Theil der untersuchten Oele bestand aus festen Kohlenwasserstoffen, namentlich aus Naphtalin, welches in allen Fraktionen bis  $253^{\circ}$  gefunden wurde und aus Acenaphten. Die bei  $254^{\circ}$  siedenden Antheile, in denen Büchner (*diese Berichte* VIII, 23) Diphenyl aufgefunden zu haben glaubt, wurden nach dessen Methode auf Diphenyl verarbeitet, enthielten aber als festen Kohlenwasserstoff lediglich Naphtalin.

Pinner.

Synthese von zwei neuen Isomeren der Vanillinsäure von G. Körner und G. Bertoni (*Ann. di chim. medicin.* 1881, 65-73). Von den zehn möglichen Säuren der Formel  $C_6H_3 \cdot OCH_3 \cdot OH \cdot CO_2H$  sind bisher nur zwei, die Vanillinsäure und Isovanillinsäure bekannt. (Siehe Tiemann, *diese Berichte* VIII, 509; Matsumoto, XI, 125.) Zwei weitere haben die Verfasser folgendermassen dargestellt:

$\alpha$ -Methylresorcinamensäure bildet sich durch Einwirkung von trockner Kohlensäure auf Monomethylresorcinnatrium bei  $215^{\circ}$ . Sie schmilzt bei  $151,5^{\circ}$  und erstarrt wieder bei  $142^{\circ}$ , zerfällt beim raschen Erhitzen leicht in Kohlensäure und Methylresorcin, löst sich in 40 Theilen Wasser von  $100^{\circ}$  und in 135 Theilen von  $20^{\circ}$  und krystallisirt aus Benzol in haarförmigen Nadeln. Ihre Constitution

ist wahrscheinlich  $C_6H_3 \cdot OCH_3 \cdot OH \cdot CO_2H$ . Folgende ihrer Salze wurden dargestellt und analysirt:  $C_8H_7NaO_4 + H_2O$ ,  $C_8H_7KO_4$ ,  $(C_8H_7O_4)_2Ba + 4H_2O$ ,  $(C_8H_7O_4)_2Pb + H_2O$ , alle mit Ausnahme des Bleisalzes leicht in Wasser löslich.

$\alpha$ -Methylhydrochinonameisensäure wurde durch Ueberleiten trockner Kohlensäure über Methylhydrochinonnatrium bei 220—225° gewonnen. Sie löst sich leicht in Alkohol und Aether, in 587 Theilen Wasser von 10° und in 11 Theilen von 100°, krystallisirt in Nadeln von 141° Schmelzpunkt und 129° Erstarrungspunkt, zerfällt ebenfalls leicht und hat wohl eine Constitution, welche

folgender Formel entspricht:  $C_6H_3 \cdot OCH_3 \cdot CO_2H \cdot OH$ . Ausser den wasserfreien Salzen des Natriums und Kaliums wurden nachstehende Salze dargestellt:  $(C_8H_7O_4)_2Ba + 6H_2O$  (leicht löslich in Wasser) und das Blei- und Silbersalz (schwer löslich). Myliias.

**Untersuchungen über die oxydirende Wirkung der Chlorchromsäure** von Etard (*Ann. chim. phys.* 22, 218—287). Der Verfasser beschreibt genau die Darstellung der Chlorchromsäure, von welcher er 70 pCt. der theoretischen Ausbeute erhielt, die durch Chlorchromsäure zu bewirkende Oxydation des Toluols in Schwefelkohlenstofflösung und Chloroformlösung (siehe *diese Berichte* X, 236) und die Oxydation von Benzylchlorid zu Bittermandelöl, der Bromtoluole (*diese Berichte* XII, 373). Ein Gemenge von *o*- und *m*-Xylol lieferte *m*-Methylbenzaldehyd von 198° Siedepunkt, Aethylbenzol den bei 192—193° siedenden Phenylessigsäurealdehyd. Derselbe oxydirte sich jedoch an der Luft sehr schwer und gab mit Chromsäure Benzoesäure. Dennoch hält der Verfasser das Produkt für den genannten Aldehyd, nicht für Acetophenon, indem er sich auf den niedrigen Schmelzpunkt (—10°) und Siedepunkt beruft. — Propylbenzol von 167° Siedepunkt lieferte Phenylpropionaldehyd (208° Siedepunkt); Diäthylbenzol, aus Benzol, Aethylen und Chloraluminium erhalten, einen gegen 220° unter Zersetzung siedenden Aethylphenylacetaldehyd. Cymol vom Siedepunkt 174—176°, aus Terpentinöl durch Brom gewonnen, wurde zu Isocuminaldehyd (Schmelzpunkt 80°, Siedepunkt 220°) oxydirt, welcher sich an der Luft in Isocuminsäure vom Schmelzpunkt 51° und vom Siedepunkt 116—117° verwandelt. Ausser diesem wurde aus einem durch Schwefelsäurebehandlung aus französischem Terpentinöl gewonnenen Cymol ein Aldehyd erhalten, der Terecuminaldehyd genannt wird. Derselbe siedet bei 219—220°. Dieser Aldehyd oxydirt sich sehr schwer an der Luft, indem sich ein wenig einer Säure von 128—129° Schmelzpunkt bildet. Durch Schmelzen mit Kalihydrat liefert er nur Paratolylsäure von 176° Schmelzpunkt. (Vergl. hierzu Paternò und

Scichilone, *diese Berichte* XIV, 525.) Die Art der Einwirkung des Chromsäurechlorids auf die Homologen des Benzols lässt sich somit (vergl. auch *diese Berichte* XIII, 930) in folgende Sätze zusammenfassen: Die dem Benzol homologen Kohlenwasserstoffe verbinden sich mit 2 Molekülen Chromsäurechlorid, welche sich, falls mehrere Kohlenwasserstoffe der Fetreihe mit dem Benzolkern verbunden sind, nur an einen derselben anlagern. Diese Verbindungen werden durch Wasser zersetzt, indem sich ein Aldehyd, Chromchlorid und Chromsäure bildet.

Ueber die Einwirkung des Chromylchlorids auf Benzol, Dibrombenzol, Nitrobenzol, Nitrotoluol, Phenol, Anethol, Hexan, Amylchlorid und Essigsäure ist bereits berichtet worden. (Siehe *diese Berichte* X, 236, 496, 736, 941, 1172.) Mylius.

**Synthese der Glycerinsäure durch Vermittelung der Monochlormilchsäuren** von Eugen Frank (*Ann. Chem.* 206, 338). Vom Monochloraldehyd ausgehend hat Verfasser mit Erfolg die Glycerinsäure darzustellen versucht. Als Ausgangsmaterial diente das durch Umsetzung von Dichloräther mit Natriumalkoholat leicht darstellbare Monochloracetal, welches durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure (1 Theil Säure: 4—5 Theilen Wasser) am Rückflusskühler zersetzt wurde. Die überdestillirte Flüssigkeit wurde, da bei der Rektification reiner Chloraldehyd nicht gewonnen werden konnte, ohne Weiteres mit Blausäure versetzt, nach zweitägigem Stehen die Masse bis zum Verschwinden des Blausäuregeruchs eingedampft und das entstandene Cyanid mit verdünnter Salzsäure durch Stehenlassen über Nacht verseift. Die Flüssigkeit wurde alsdann auf dem Wasserbad möglichst weit eingedampft und die Monochlormilchsäure dem Rückstand durch Aether entzogen. Die Säure krystallisirt in farblosen, glänzenden, rosettenförmig geordneten Prismen, schmilzt bei  $71^{\circ}$ , ist äusserst leicht löslich in Wasser, Weingeist und Aether, aber nicht zerfliesslich. Ihre Salze krystallisiren meist gut, bis auf das Baryum- und Bleisalz, welche gummiartig sind, das sehr zersetzliche Silbersalz und das äusserst hygroskopische Kaliumsalz. Das Calciumsalz,  $(C_3H_4ClO_3)_2Ca + 3H_2O$  bildet in kaltem Wasser ziemlich schwer lösliche Blättchen, ebenso das Zinksalz,  $(C_3H_4ClO_3)_2Zn + 3H_2O$  und das rosenrothe Mangansalz  $(C_3H_4ClO_3)_2Mn + 3H_2O$ . Das Kupfersalz krystallisirt wasserfrei in grünen, seidenglänzenden Blättchen. Der Methyläther ist eine gelbliche, bei  $185-187^{\circ}$  siedende Flüssigkeit, der Aethyläther,  $C_3H_4ClO_3 \cdot C_2H_5$ , schmilzt bei  $37^{\circ}$  und siedet bei  $205^{\circ}$ . Die Umwandlung der Chlormilchsäure in Glycerinsäure gelingt am besten durch Umschütteln der Lösung des Kalksalzes mit der äquivalenten Menge Silberoxyd. Die vom Chlorsilber filtrirte Lösung liefert beim Eindampfen glycerinsauren Kalk, aus welchem noch das Bleisalz dargestellt wurde. Aus der aus dem Blei-

salz in Freiheit gesetzten Säure wurde schliesslich noch die  $\beta$ -Jodpropionsäure bereitet, um die Identität dieser synthetischen Glycerinsäure mit der gewöhnlichen ausser allen Zweifel zu setzen. Pinner.

Ueber die Umwandlung der Glucose in Dextrin von F. Musculus und A. Meyer (*Compt. rend.* 92, 528). Im Jahre 1872 hat Hr. Musculus durch Einwirkung concentrirter Schwefelsäure auf Glucose einen als Dextrin angesprochenen Körper dargestellt. Später hat Gautier mittelst Salzsäuregas aus Glucose eine Verbindung  $C_{12}H_{22}O_{11}$  gewonnen und Verfasser haben deshalb die erst erwähnte Reaktion wiederholt. Reine Glucose (30 g) wurde im Chlorcalciumbade geschmolzen und nach dem Erkalten in 4—5 Antheilen die gleiche Menge concentrirte Schwefelsäure so hinzugefügt, dass das mit einem Thermometer durchgerührte Gemenge auf  $60^{\circ}$  sich erhitzte. Darauf wurde die Masse mit absolutem Alkohol (800 g) behandelt und das Filtrat 8 Tage stehen gelassen. Der reichlich entstandene Niederschlag wurde erst mit kaltem, dann mit kochendem absolutem Weingeist gewaschen. Das erhaltene Produkt (10 g) ist ein weisses, amorphes, hygroskopisches, aber nicht zerfliessliches Pulver, welches Alkohol enthält und die Zusammensetzung  $C_{18}H_{28}O_{14} \cdot C_2H_6O$  besitzt. Bei  $110^{\circ}$  verliert es den Alkohol und es bleibt ein sehr hygroskopisches und zerfliessliches Pulver zurück. Beim Kochen mit Wasser wird die Alkoholverbindung zersetzt und man erhält einen Körper von der Zusammensetzung  $C_6H_{10}O_5 = C_{18}H_{28}O_{14} \cdot H_2O$ , eine gelbliche, amorphe Masse, sehr leicht löslich in Wasser, von fadem und süsslichem Geschmack, die durch Jod nicht gefärbt, durch Alkohol aus wässriger Lösung niedergeschlagen wird, Fehling'sche Lösung nur sehr schwach reducirt, das Drehungsvermögen  $131-134^{\circ}$  besitzt, durch Bierhefe nicht in Gährung versetzt und nicht durch Diastase, wohl aber bei mehrstündigem Kochen mit 4 pCt. Schwefelsäure in Zucker verwandelt wird. Es gleicht demnach in jeder Beziehung namentlich dem  $\gamma$ -Dextrin von Musculus, dessen Diffusionsvermögen bei der Dialyse es auch ungefähr besitzt (nach 24 Stunden diffundirten von Dextrin aus Glucose 0.54, von  $\gamma$ -Dextrin 0.32 pCt.)

Pinner.

Untersuchung des Buschthees von H. Greenish (*Pharm. Zeitschr. f. Russl.* 1881, 134—140). In dem von einer Cyclopiastammenden Capthee oder Buschthee wurde kein Coffein gefunden. Durch Bleioxydhydrat konnte aus dem wässrigen Auszug eine in Alkohol lösliche, durch Aether daraus fällbare Substanz, Cyclopin,  $C_{25}H_{38}O_{13} + H_2O$ , gewonnen werden. Ebenfalls durch Bleioxydhydrat fällbar, aber in Alkohol unlöslich war Oxycyclopin,  $C_{25}H_{30}O_{16}$ . Das Cyclopin lässt sich durch Säuren in Zucker und Cyclopiaroth, das Oxycyclopin in Zucker und Oxycyclopiaroth spalten, ersteres  $C_{19}H_{22}O_{10}$ , letzteres  $C_{19}H_{22}O_{12}$  zusammengesetzt. Das Cyclopin



hat einige Aehnlichkeit mit der Chinovagerbsäure, deren rothes Spaltungsprodukt sich aber abweichend von Cyclopiaroth in Aether löst. Beim Eindampfen des Aetheralkohol von der Fällung des Cyclopins schieden sich gelbe Krystallblätter aus, deren alkalische Lösung schön grün fluorescirt. Der Körper wird Cyclopiafluorescin genannt. Die Formeln der erwähnten Körper können keinen grossen Anspruch auf Zuverlässigkeit machen, da den analysirten Substanzen die Kriterien der Reinheit abgingen.

Mylius.

**Notizen über Capthee** von A. H. Church (*Pharm. Journ. trans.* 1881, 693). Der Verfasser weist darauf hin, dass die von Greenish (s. d. vorherg. Referat) als Cyclopiafluorescin beschriebene Substanz von ihm selbst aufgefunden und Cyclopiasäure genannt worden ist. (*Chem. News* 1870, 22, 2.) Dasselbst wurde ihr die Formel  $C_7H_8O_4$  gegeben und durch Titration mit Ammoniak wahrscheinlich gemacht, dass die Substanz eine zweibasische Säure ist.

Mylius.

**Ueber citronensaures Coffein** von J. U. Lloyd (*Pharm. Journ. trans.* 1881, 760). Bezüglich der meist verneinten Frage, ob citronensaures Coffein besteht, hat der Verfasser nochmals Untersuchungen angestellt, welche ihn zu dem Resultat führen, dass es in der That als fast krystallinisches körniges Pulver erhalten werden kann, wenn alkoholische Citronensäurelösung und Chloroformcoffeinlösung miteinander abgedampft werden. Dieser Abdampfrückstand enthält jedoch auch noch freie Citronensäure und Coffein. Jedes Lösungsmittel, in welchem Citronensäure leichter löslich ist als Coffein, zersetzt das Salz.

Mylius.

**Bemerkungen über die Saccharosen** von Berthelot (*Ann. chim. phys.* 22, 287). Herr Berthelot weist auf die Aehnlichkeit des von Peligot entdeckten Saccharins (*diese Berichte* XIII, 196) mit der Trehalose hin, zumal in der Krystallform und der Widerstandsfähigkeit gegen Temperaturerhöhungen und Schwefelsäure.

Mylius.

## Physiologische Chemie.

**Ueber das Chlorophyll der Pflanzen (dritte Mittheilung<sup>1)</sup>)** von F. Hoppe-Seyler (*Zeitschr. phys. Chem.* V, 75—78). Durch einstündiges Kochen des Chlorophyllans mit alkoholischer Kalilauge gelingt es die phosphorhaltigen Theile desselben abzutrennen; das Chlorophyllan selbst wird dabei in eine stickstoffhaltige Säure umgewandelt, die aus der alkalischen Lösung durch Essigsäure in grünen

<sup>1)</sup> Diese Berichte XII, 1555; XIII, 1244.

Flocken gefällt wird. Die Lösungen der Alkalisalze dieser Säure, die Verfasser Chlorophyllansäure nennt, zeigen im Spectrum den Chlorophyllabsorptionsstreifen zwischen *B* und *C* und einen weniger dunkeln zwischen *E* und *F*. Aus der ätherischen Lösung scheidet sich die Chlorophyllansäure zuweilen in mikroskopischen blauschwarzen, metallisch glänzenden Krystallen aus. Das Kaliumsalz ist in Alkohol sehr schwer löslich, das Barytsalz ist in Wasser unlöslich. Neben der Chlorophyllansäure entsteht beim Kochen des Chlorophyllans mit alkoholischem Kali Glyceriophosphorsäure und Cholin, dessen Platinverbindung dargestellt und analysirt wurde. — Da das Chlorophyllan auch durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol und Waschen mit Alkohol von dem phosphorsäurehaltigen Atomcomplexe nicht getrennt werden kann, so ist es sehr wahrscheinlich, dass das Chlorophyllan nicht mit Lecithin verunreinigt, sondern eine Verbindung mit Lecithin, oder selbst ein Lecithin ist.

Baumann.

Ueber die Zersetzungsprodukte der Eiweisskörper von A. Bleunard (*Compt. rend.* XCII, 458—460). Das Brom wirkt, wie Verfasser früher mitgetheilt hat (*diese Berichte* XIII, 1032), in Gegenwart von Wasser oxydirend auf das Glycoprotein,  $C_6H_{12}N_2O_4$ ; dabei entsteht neben Glycocoll ein Körper von der Zusammensetzung  $C_4H_7NO_3$ . Die Reindarstellung des letzteren gelingt nach folgendem Verfahren: das Glycoprotein wird bei einer Temperatur unter  $40^\circ$  mit Brom gesättigt und zur Entfernung der Bromwasserstoffsäure mit kohlensaurem Silber in der Kälte behandelt; das Filtrat wird durch Schwefelwasserstoff vom Silber befreit, zur Trockne verdunstet und mit absolutem Alkohol ausgekocht; die alkoholische Lösung wird zur Trockne gebracht und der Rückstand nunmehr mit kaltem Alkohol aufgenommen, welcher die Säure  $C_4H_7NO_3$  löst, während das Glycocoll ungelöst zurückbleibt. Die nach Verdunsten des Alkohols gewonnene Säure bildet eine gelbliche, amorphe Masse, die bei  $100^\circ$  syrupartig, bei gewöhnlicher Temperatur spröde und hart ist; sie ist in Wasser und in Alkohol sehr leicht löslich und reagirt stark sauer; die Analysen führen zu der Formel  $C_4H_7NO_3 + \frac{1}{2}H_2O$ . — Eine Substanz von denselben Eigenschaften erhält man durch Oxydation des von Schützenberger aus dem Fischleim dargestellten Leuceins, dessen Zusammensetzung  $C_4H_7NO_2 + \frac{1}{2}H_2O$  ist. Mit Kupferoxyd bildet die Säure zwei amorphe Verbindungen: 1)  $(C_4H_7NO_3)_2 + CuO$  löslich in Alkohol, 2)  $C_4H_7NO_3 + CuO$  in Alkohol unlöslich. Auch mit den Oxyden von Blei, Zink, Quecksilber und Silber wurden ähnliche Verbindungen erhalten. — Verfasser betrachtet die Glycoproteine als Verbindungen eines Leucins und eines Leuceins unter Austritt von Wasser; die Formeln  $C_4H_7NO_3 + \frac{1}{2}H_2O$  und  $C_4H_7NO_2 + \frac{1}{2}H_2O$  sind wahrscheinlich zu verdoppeln.

Baumann.

Ueber die Vertheilung des Arsens im thierischen Organismus nach Einverleibung von arseniger Säure von E. Ludwig (*Chem. Centralbl.* 1881, 90; 110; 121). Nach den von Scolosuboff im Jahre 1876 gemachten Untersuchungen ist man zu der Ansicht berechtigt gewesen, dass das Arsen sich vorzugsweise im Gehirn und Rückenmark anhäuft. Der Verfasser kann dagegen die früher geläufige Annahme, dass eine Anhäufung gerade in der Leber stattfindet, in Folge von Versuchen an Thieren und der Analyse durch Arsenikaufnahme zu Grunde gegangener Menschen bestätigen. Die Knochen nehmen das Arsen, wiewohl in geringem Masse, bei acuter und chronischer Arsenikvergiftung auf, halten es aber, wenn das Thier fortlebt, nur eine Zeitlang zurück. So fanden sich die Knochen eines Hundes am 27. Tage nach der letzten Gabe noch arsenhaltig, bei einem anderen, 40 Tage nach der letzten Gabe, arsenfrei. Im Gehirne fanden sich nach acuter sowohl wie nach chronischer Vergiftung nur sehr geringe Mengen, grössere in den Muskeln, nächst der Leber am meisten in den Nieren. Bei chronischen Vergiftungen, welche nicht zum Tode führen, bleibt das Arsen am längsten in der Leber zurück. So konnte es in der Leber eines Hundes 40 Tage nach der letzten Dosis noch aufgefunden werden, während Gehirn, Knochen und Muskeln bereits frei davon waren.

Mylius.

Ueber die Vertheilung des Arsens im menschlichen Körper in einem Fall von Arsenikvergiftung von S. W. Johnson und R. H. Chittenden (*Amer. chem. Journ.* 2, 332—338). Wie Ludwig, so finden auch die Verfasser, dass entgegengesetzt den Angaben von Scolosuboff nicht das Gehirn, sondern die Leber bei Arsenvergiftungen die grösste Menge des Giftes enthält. Sie beobachteten bei einer durch arsenige Säure vergifteten Frau nachstehende Gehalte der einzelnen Theile:

Magen und Milz enthielten . . . . .	0.0104 pCt. met. Arsen
Nieren . . . . .	0.00825 - - -
Leber . . . . .	0.00811 - - -
Eine Lunge und Herz . . . . .	0.00329 - - -
Uterus und Darm . . . . .	0.00260 - - -
Eine Lunge und Flüssigkeit aus dem Thorax	0.00140 - - -
Blase . . . . .	merkbare Spuren
Gehirn . . . . .	unwägbare Spuren.

In Knochen und Muskeln wurde die Menge des Arsens ebenfalls ermittelt. Sie schwankte von 0.00016 pCt. bis 0.00086 pCt. in den einzelnen Theilen von Arm und Bein. — Aehnliche Resultate gab der Körper eines mit Arsenik während 8 Tagen gefütterten Hundes 24 Stunden nach der letzten (nicht letalen) Dosis:

Der Darm enthielt . . . . .	0.002 pCt. metall. Arsen
Die Leber . . . . .	0.001 - - -
Die Nieren . . . . .	0.0005 - - -
Die Muskeln . . . . .	0.0002 - - -
Der Urin (der Blase entnommen)	0.0002 - - -
Das ganze Gehirn . . . . .	kaum Spuren
Das Blut . . . . .	bemerkbare Spuren.

Mylius.

### Analytische Chemie.

Die Bestimmung von Schwefel in Sulfiden, Kohle und Koke von Th. M. Drown (*Amer. chem. Journ.* 1880, 401), siehe diese Berichte XIV, 694.

Ueber das Vorhandensein von Alkohol im Boden, in den Wässern und in der Atmosphäre von A. Muntz (*Compt. rend.* 92, 499). Mittelst der Jodoformreaktion gelingt es Verfasser auf folgendem Wege Alkohol noch nachzuweisen, wenn derselbe in weniger als zu 1 Millionstel im Wasser enthalten ist. In einem 20 L fassenden verzinneten eisernen Kessel, welcher mit einer aufsteigenden Schlange aus weitem Bleirohr von 10 m Länge und dann mit einem Kühler verbunden ist, destillirt man langsam 15 L des zu untersuchenden Wassers, bis 150 ccm übergegangen sind. Diese 150 ccm werden in einem zweiten ähnlichen kleineren Apparat abermals fraktionirt und nur die ersten 5 ccm aufgefangen, welche dann mit Jod und Soda bei mässiger Temperatur behandelt werden. Nach 24 Stunden hebt man den grössten Theil des Wassers ab und beobachtet den Bodensatz unter dem Mikroskop. Bei Gegenwart von Jodoform sieht man die den Schneekristallen ähnlichen Sternhaufen dieser Verbindung. — Mit Hilfe dieser Methode ist es Verfasser gelungen, Alkohol nachzuweisen in Flusswasser, Quellwasser, Meerwasser, Regenwasser und im Schnee. Nur sehr reine Quellwässer erwiesen sich frei von Alkohol. Die Menge des Alkohols beträgt, wie vergleichende Versuche ergeben haben, ungefähr ein Millionstel im Regenwasser und im Seinerwasser, ebenso im Meerwasser, etwas mehr im Schnee. Das Vorhandensein des Alkohols wird erklärt durch die vielen gährungsartigen Zersetzungen, denen die organischen Materien auf der Erdoberfläche ausgesetzt sind. Der Alkohol verflüchtigt sich, verbreitet sich in der Atmosphäre und wird mit dem Regen niedergeschlagen. Im Erdboden müssen daher beträchtlichere Alkoholmengen enthalten sein, und in der That gelingt es schon, selbst aus an organischer Materie

armem Boden in 100 — 200 g Alkohol als Jodoform nachzuweisen, und fetter Boden enthält so viel Alkohol, dass man letzteren daraus in Substanz darstellen und als solchen identificiren kann. Pinner.

Die alkalischen Erden im Weine von R. Kayser (*Repert. anal. Chem.* 1881, 81). Häufige Aschenanalysen von Weinen führten zu der Erfahrung, dass der Kalkgehalt der Weine sehr wenig constant ist. Er ist am stärksten in jungen Weinen und vermindert sich durch Ablagern von weinsaurem Kalk mit zunehmendem Alter auf 0.016 bis 0.003 pCt. bei französischen, auf 0.012 bis 0.006 pCt. bei deutschen Weinen. Dagegen bleibt der Gehalt an Magnesia ziemlich constant. Er steht zum Phosphorsäuregehalt in Beziehung und ist um so grösser je mehr Phosphorsäure der Wein enthält. Eine grosse Zahl von Bestimmungen beider Bestandtheile hat das Gewichtsverhältniss von Phosphorsäure zu Magnesia 10 : 6 ergeben, etwa dem Salze  $MgHPO_4$ , entsprechend. Die geringste beobachtete Menge Magnesia war 0.01 (Pfälzer Landweine 78), die grösste im Malaga (0.036 — 0.040 g in 100 ccm. Moselweine enthielten 0.018 bis 0.022 g in 100 ccm).

Mylius.

Beiträge zur Kohlenstoff-Wasserstoff-Bestimmung von Etard (*Ann. chim. phys.* 22, 265 — 268). Wenn schwer verbrennbare Substanzen im Sauerstoffstrom verbrannt werden, so entzieht sich etwas Kohle der Oxydation zuweilen dadurch, dass die geschmolzene Substanz sich über das Schiffchen hinaus zwischen dessen Boden und die Glaswand zieht. Um dies zu vermeiden wird gerathen das Schiffchen auf einen Rost zu setzen, der dadurch gebildet ist, dass man einen Streifen Platinblech rinnenförmig biegt und mit einem Pfriem viermal nach innen und viermal nach aussen durchbohrt. Auf diesem Rost stehend wird das Schiffchen vom Sauerstoff vollkommen umspült. Statt des gekörnten Kupferoxyds empfiehlt der Verfasser die Anwendung von gekörntem Bimsstein, der nach dem Tränken mit concentrirter Kupfernitratlösung ausgeglüht worden ist. Dasselbe Material giebt nach der Reduktion durch Wasserstoff ein vorzügliches Mittel zur Reduktion der Stickstoffoxyde bei der Verbrennung stickstoffhaltiger Kohlenstoffverbindungen ab.

Mylius.

Ueber Werthbestimmung des Bleihyperoxydes von H. Fleck (*Repert. anal. Chem.* 1881, 82). Die einzige Methode, welche dem Verfasser übereinstimmende Resultate lieferte, war die Zersetzung durch Salzsäure mit Auffangen des gebildeten Chlors in Jodkaliumlösung und Titration des ausgeschiedenen Jodes. Eine zweite anwendbare Methode beruht auf Zersetzung von etwa 0.5 g Bleisuperoxyd durch Salzsäure und titrirte Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydulammoniak, welche man durch Permanganatlösung zurücktitrirt. Letztere Methode muss stets auf gleiche Weise ausgeführt werden,

wenn sie übereinstimmende Resultate geben soll. (Vielleicht sind die Differenzen durch Anwendung von Eisensulfat statt des Ammoniakdoppelsalzes zu vermeiden, da das Chlor auf das vorhandene Ammoniak doch vielleicht trotz der Anwesenheit des Eisenoxydsalzes einwirkt? Vergl. Biltz, *Arch. Pharm.* 196, 97 u. 199, 97.) Mylus.

### 161. Rud. Biedermann: Bericht über Patente.

Rheinische Stahlwerke in Ruhrort und Hörder Bergwerks- und Hüttenverein in Hörde. Verfahren zur Entphosphorung des Eisens beim Bessemerprocess. (D. P. 12700 v. 10. April 1879.) Ehe das Metall in die Birne einfließt, wird eine gewisse Menge Kalk oder Dolomit oder einer Mischung von 8 Th. Kalk und 1 Th. Eisenoxyd eingeworfen. Das Gewicht dieses Zuschlags ist nahezu gleich dem doppelten Betrag von dem in der Charge enthaltenen Silicium und Phosphor. Nachdem einige Minuten geblasen ist, wird die Birne gekippt, und wiederum eine geringere Menge basischen Zuschlags (2 bis 3 Th. Kalk auf 1 Th. Rotheisenstein) eingeworfen. Die Birne wird dann rasch aufgerichtet und das Blasen wird fortgesetzt, bis die Kohlenstofflinien des Spectrums verschwinden und bis aus dem Halse der Birne brauner Rauch mit einem Saum von weissem Rauch in reichlicher Menge austritt.

Th. Fleitmann in Iserlohn. Verfahren zum Schweißen von Eisen, Stahl, Kupfer und Legirungen des letztern mit Nickel, Kobalt und Legirungen derselben. (D. P. 13304 vom 8. Juni 1880.) Es ist ein vollkommener Abschluss der Luft von den zusammenzuschweißenden Metallflächen nothwendig. Zu dem Zweck werden die Metalle in dünnes Eisenblech geschlossen, das nachher abgebeizt wird, oder sie werden in luftdicht geschlossenen Gefäßen geglüht, oder die Luft wird aus den Oefen durch Kohlenwasserstoff- oder Kohlenoxydgas vertrieben.

J. Garnier in Paris. Fabrikation von Nickellegirungen. (Engl. P. 3009 v. 21. Juli 1880.) Reines Nickel enthält nach dem Schmelzen mehr oder weniger occludirten Sauerstoff und ist infolgedessen spröde. Diese schädliche Wirkung des Sauerstoffs wird beseitigt, wenn ein Stoff eingeführt wird, der sowohl für Sauerstoff, als auch für Nickel eine starke Verwandtschaft hat. Ein solcher Stoff ist Phosphor. Derselbe kann als solcher oder als Phosphor-Nickel oder in Verbindung mit einem andern Metall zugesetzt werden.

P. de Villiers in St. Leonardt. Unoxydirbare Legirungen. (Engl. P. 3394 v. 20. August 1880.) Die Legirung, die besonders