

Referate.

Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

Studien zur chemischen Dynamik; I. Einwirkung der Säuren auf Acetamid von W. Ostwald (*Journ. pr. Chem.* N. F. 27, 1; vgl. die vorläufige Mittheilung über denselben Gegenstand; diese Berichte XVI, 77). Verfasser hat die Geschwindigkeit untersucht, mit welcher sich die Umwandlung des Acetamids in Ammoniumsalz bei Gegenwart verschiedener Säuren vollzieht. Die Beobachtungen wurden bei 65° und bei 100° angestellt. Die Umwandlung fand in wässriger Lösung statt, deren Gehalt so gewählt wurde, dass dasselbe Volum der Lösung bei allen Versuchen die gleiche Menge Acetamid und eine äquivalente Menge der betreffenden Säure enthielt. Verschiedene Proben derselben Mischung wurden während angemessener Zeiten auf die Versuchstemperatur erhitzt, darnach rasch abgekühlt und auf die Menge des gebildeten Ammoniaks untersucht. Näheres bezüglich der analytischen Methode muss im Original nachgesehen werden (vergl. diese Berichte XVI, 77). Die Umsetzung beginnt in allen Fällen mit relativ grosser Geschwindigkeit, die sich während des Fortschreitens der Reaktion stetig vermindert. Für gleiche Zeiten ist jedoch der Betrag der Umsetzung sehr verschieden, je nach der Natur der angewendeten Säure. Die Umsetzung erfolgt um so rascher, je stärker die Säure ist. Ein Bild der beobachteten Unterschiede giebt in der unten folgenden Tabelle die mit T überschriebene zweite Spalte, welche die Zeiten enthält, die verfließen müssen, bis die Hälfte des Acetamids umgewandelt ist, bei Gegenwart der in der ersten Spalte genannten Säuren. — Das Acetamid verwandelt sich in Ammoniumsalz einfach durch Aufnahme von Wasser. Aber durch Wasser allein erfolgt dieselbe ausserordentlich langsam. Die Säuren beschleunigen die Wirkung offenbar durch eine Art prädisponirender Verwandtschaft, welche von dem Neutralitätsbestreben der Säuren herrührt. Die Reaktion verläuft bei Gegenwart stärkerer Säuren schneller, weil das entstehende Ammoniumsalz beständiger ist. Hr. Ostwald glaubt daher die Affinitäts-

grösse der Säuren durch die Geschwindigkeit der betrachteten Reaktionen messen zu können. Zu diesem Zweck stellt er zunächst den zeitlichen Verlauf der Umwandlung durch eine Gleichung dar, in dem er annimmt, nach dem Vorgang von Guldberg, dass die Geschwindigkeit den Mengen der einwirkende Stoffe proportional sei. Setzt man die anfänglich vorhandenen (äquivalenten) Mengen von Acetamid und Säure = 1 und die zur Zeit t umgewandelte Menge = x , so wird zu derselben Zeit die Geschwindigkeit sein $\frac{dx}{dt} = k(1-x)(1-x)$;

daraus folgt $\frac{dx}{(1-x)^2} = k dt$, und durch Integration $\frac{1-x}{x} = kt$, wenn die Integrationsconstante so bestimmt wird, dass für $t = 0$ auch $x = 0$ ist. Bei dieser Entwicklung ist angenommen, dass das gebildete Ammoniak die zugesetzte Säure neutralisire, dass die freiwerdende Essigsäure keine Wirkung ausübe und dass überhaupt keine sonstigen Nebenreaktionen stattfinden. Da diese Voraussetzungen keinesfalls vollständig zutreffen, so kann die erhaltene Gleichung nur als eine erste Annäherung betrachtet werden. Als solche hat sie sich aber dem Verfasser bewährt, bei einer graphischen Vergleichung der gewonnenen Resultate mit der Curve, welche die Gleichung darstellt. — In der Gleichung bedeutet k eine Constante, welche von der Stärke der betreffenden Säure abhängt. Man erhält den Werth dieser Constanten am einfachsten, wenn man in die Gleichung die Zeit T einsetzt, für welche $x = 1/2$. Dann ist $\frac{x}{1-x} = 1$ und folglich $k = \frac{1}{T}$.

Die Zeiten der halbvollendeten Umwandlung sind deshalb vom Verfasser aus mehreren naheliegenden Beobachtungen durch Interpolation berechnet worden. Dividirt man die Werthe von k durch den grössten für Chlorwasserstoffsäure gefundenen Werth, so erhält man $\frac{k}{k_{\text{HCl}}}$

= $\frac{T_{\text{HCl}}}{T}$, welcher Ausdruck ein Maass für die relative Stärke der untersuchten Säuren im Vergleich zur Chlorwasserstoffsäure dem Ammoniak gegenüber abgibt. Die unten folgende Tabelle enthält das Verhältniss $\frac{T_{\text{HCl}}}{T} = \frac{k}{k_{\text{HCl}}}$ in der dritten Spalte. — Man hat bisher die relative Affinität der Säuren mehrfach dadurch zu bestimmen versucht, dass man das Verhältniss aufsuchte, nach welchem sich zwei Säuren in eine unzureichende Menge einer Basis bei chemischem Gleichgewicht theilen. Dieses Theilungsverhältniss steht aber, nach der Guldberg'schen Theorie, zu den oben ermittelten Grössen k in naher Beziehung. Wenn zwei Säuren sich in eine Base theilen müssen, so wird die eine so lange die andere verdrängen, als ihre Neutralisationsgeschwindigkeit grösser ist. Gleichgewicht tritt ein, wenn die Geschwindigkeiten der beiden entgegengesetzten möglichen Vorgänge

gleich gross ist. Seien nun von jeder Säure und von der Base je ein Aequivalent vorhanden und sei die Menge der Base, welche mit der ersten Säure gesättigt ist = y , und folglich die Menge des Salzes der zweiten Säure = $1 - y$, der freien ersten Säure = $1 - y$, der freien zweiten Säure = y , so ist die Neutralisationsgeschwindigkeit der ersten Säure $k_1(1 - y)(1 - y)$ und die der zweiten Säure gleich $k_2 \cdot y \cdot y$. Wenn Gleichgewicht herrscht, muss daher $k_1(1 - y)^2 = k_2 y^2$ sein, oder $\frac{k_1}{k_2} = \left(\frac{y}{1 - y}\right)^2$. Das Theilungsverhältniss (Avidität nach

J. Thomsen) ist also $\frac{y}{1 - y} = \sqrt{\frac{k_1}{k_2}}$. Die Grössen k würden hier dieselbe Bedeutung haben, wie oben, wenn die Säuren sich mit derselben Base sättigten. Nimmt man mit dem Verfasser an, dass das Verhältniss $\frac{k_1}{k_2}$ von der Natur der Basen und von der Art der betrachteten Vorgänge nicht mehr abhängt, sondern nur noch von der relativen Affinität der Säuren, so kann man die Resultate der vorliegenden Arbeit mit den Affinitätsmessungen, die sich auf chem. Gleichgewicht beziehen, unmittelbar vergleichen. Die beiden letzten Spalten der Tabelle enthalten eine Zusammenstellung der Werthe des Theilungsverhältnisses berechnet nach den vorliegenden Geschwindigkeitsbeobachtungen $\sqrt{\frac{k}{k_{\text{HCl}}}} = \sqrt{\frac{T_{\text{HCl}}}{T}}$, und nach des Verfassers volumchemischen Beobachtungen (*Journ. pr. Chem.* [2] 18, 362) über das chemische Gleichgewicht. (Vergl. folgende Tabelle auf S. 380.)

Wenn man bedenkt, dass die Zahlen der letzten Spalten nach gänzlich verschiedenen Methoden erhalten sind, und dass bei beiden Methoden nicht alle störenden Umstände berücksichtigt sind, so muss man anerkennen, dass die Voraussetzungen und Schlussfolgerungen des Verfassers durch die Erfahrung befriedigend unterstützt werden.

Horstmann.

Umwandlung des Acetamids bei Gegenwart von Säuren.

Name der Säuren	Zeit der halbvollendeten Umsetzung = T		$\frac{T_{HCl}}{T} = \frac{k}{k_{HCl}}$		$\sqrt{\frac{k}{k_{HCl}}} = \sqrt{\frac{T_{HCl}}{T}}$		$\sqrt{\frac{k}{k_{HCl}}}$ nach Gleichgewichts- beobachtungen
	bei 65°	bei 100°	bei 65°	bei 100°	bei 65°	bei 100°	
Chlorwasserstoff	72.1	4.98	1.000	1.000	1.00	1.00	0.98
Salpetersäure	75.2	5.35	0.959	0.933	0.98	0.97	1.00
Bronwasserstoff	74.0	5.14	0.974	0.969	0.98	0.98	0.95
Trichloressigsäure	112.8	—	0.639	—	0.80	—	0.80
Dichloressigsäure	433.7	—	0.166	—	0.41	—	0.33
Monochloressigsäure	457.0	—	0.017	—	0.13	—	0.07
Ameisensäure	289.50	2138	0.0027	0.0023	0.05	0.05	0.04
Milchsäure	293.40	2128	0.0027	0.0023	0.05	0.05	0.03
Schwefelsäure	180	14.1	0.428	0.353	0.65	0.59	0.67
Oxalsäure	1516	118.6	0.051	0.042	0.23	0.20	—
Weinsäure	13660	929	0.0056	0.0054	0.08	0.07	0.05
Apfelsäure	33310	—	0.0022	—	0.05	—	0.03
Bernsteinsäure	—	7976	—	0.0006	0.03	0.02	0.01
Citronensäure	44810	3088	0.0016	0.0016	0.04	0.04	—
Phosphorsäure	—	3880	—	0.0013	—	0.04	—
Arsensäure	—	4005	—	0.0013	—	0.04	—

Ueber die wechselseitige Verdrängung der Halogene und die secundären Verbindungen, welche dabei betheiligt sind von Berthelot (*Bull. soc. chim.* XXXIX, 58). Vergl. diese *Berichte* XV, 2207.

Horstmann.

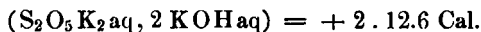
Ueber die durch Schmelzung dargestellten Doppelsalze von Berthelot und Ilosvay (*Bull. soc. chim.* XXXIX, 52). Vergl. diese *Berichte* XV, 1555.

Horstmann.

Ueber die Metasulfite von Berthelot (*Compt. rend.* 96, 208). Als Kaliummetasulfit bezeichnet Verfasser das Salz $K_2S_2O_5$, welches man erhält, wenn man eine concentrirte Lösung von Kaliumcarbonat mit Schwefeldioxyd sättigt und die sich ausscheidenden Krystalle bei 120^0 trocknet. Das Salz wurde von Muspratt und von Marignac als wasserfreies Bisulfit beschrieben. In verdünnten Lösungen entsteht durch Neutralisiren von Kalihydrat mit überschüssiger schwefeliger Säure zunächst das saure Salz $KHSO_3$, welches sich aber in der Lösung, nach des Verfassers Beobachtungen, in das Metasulfit umzuwandeln scheint. Man findet nämlich $(SO_2aq, KOH aq) = +16.6$ Cal., und weiter, wenn man zu der entstandenen Lösung des sauren Sulfates sogleich noch ein weiteres Aequivalent KOH hinzubringt:



Wenn man aber vorher die Lösung auf 100^0 unter Luftabschluss erhitzt, so wird durch dieselbe Menge KOH weniger Wärme (+ 12.9 Cal.) entwickelt. Wenn man dagegen Auflösungen des Metasulfites durch KOH in neutrales Sulfit verwandelt, so findet man stets dieselbe Wärmemenge, wie auch die Lösung dargestellt und behandelt worden sein möge, und zwar beträgt diese Wärmemenge weniger, als die Neutralisationswärme des frisch bereiteten sauren Sulfites, nämlich:



Die Umwandlung des sauren Sulfites in Metasulfit erfolgt darnach unter Wärmeentwicklung. Die Vorgänge sind gerade umgekehrt, wie bei den entsprechenden Sulfaten. Das Kaliummetasulfat, $K_2S_2O_7$, wird durch Wasser in saures Sulfat zerlegt, ebenfalls unter Wärmeentwicklung. — Die wasserhaltigen Krystalle, welche man beim Sättigen concentrirter kalter Lösungen von Kaliumcarbonat mit Schwefeldioxyd erhält, bestehen nach des Verfassers Ansicht auch in der Hauptsache aus Metasulfit, dem das Wasser nur mechanisch anhängt. — Die Zersetzung des Metasulfites durch Hitze ist charakteristisch. Dieselbe erfolgt nach der Gleichung:



wie Verfasser durch Messung des Schwefeldioxydes und Untersuchung

des Rückstandes constatirt hat. Wäre die Zersetzung etwa nach der Gleichung:



verlaufen und das normale Sulfit hätte sich nachträglich in Sulfat und Schwefel zerlegt, so hätte die Menge des Schwefeldioxydes gerade doppelt so gross sein müssen, als sie gefunden wurde. Ausserdem enthielt der Rückstand nur reines Sulfat. — Die Bildungswärme des Metasulfites, von den Elementen ausgehend, beträgt nach den angeführten Messungen

$$(\text{S}_2, \text{O}_5, \text{K}_2) = + 369.2 \text{ Cal.}$$

Diese Zahl vergleicht der Verfasser mit den Bildungswärmen anderer Schwefelverbindungen.

Horstmann.

Ueber den Selenstickstoff von Berthelot und Vieille (*Compt. rend.* 96, 213). Der Selenstickstoff zersetzt sich explosiv in seine Elemente, wobei 42.6 Cal. frei werden. Die Bildungswärme der Verbindung ist also negativ:

$$(\text{N}, \text{Se}) = - 42.6 \text{ Cal.}$$

Horstmann.

Untersuchungen über die Sulfite der Alkalimetalle von Berthelot (*Compt. rend.* 96, 142). Verfasser hat folgende Wärmemengen gemessen:

$$\left. \begin{array}{l} (\text{SO}_2, \text{aq}) \quad \text{bei ca. } 12^\circ = + 8.34 \text{ Cal.} \\ (\text{SO}_2\text{aq}, \text{K}_2\text{Oaq}) \quad \text{bei ca. } 13^\circ = + 31.8 \text{ Cal.} \\ (\text{SO}_2\text{aq}, \frac{1}{2}\text{K}_2\text{Oaq}) \quad \text{bei ca. } 13^\circ = + 16.6 \text{ Cal.} \end{array} \right\} \begin{array}{l} (1 \text{ Molekulargewicht} \\ \text{SO}_2 \text{ in } 5 \text{ L Wasser}) \end{array}$$

Die wässerige, schwefelige Säure war theils frisch hergestellt, theils längere Zeit aufbewahrt, was aber keinen merklichen Unterschied bedingte. Ein Ueberschuss von der Base zu dem neutralen Salze gesetzt, bringt nur noch eine unbedeutende Wärmeentwicklung hervor.

$$\begin{array}{ll} (\text{K}_2\text{SO}_3, \text{aq}) & \text{bei } 12^\circ = + 1.46 \text{ Cal.} \\ (\text{K}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}, \text{aq}) & \text{» » } = + 1.10 \text{ »} \\ (\text{K}_2\text{SO}_3\text{aq}, 2\text{HClaq}) & \text{» » } = - 1.8 \text{ »} \\ (\text{K}_2\text{SO}_3\text{aq}, 9\text{HClaq}) & \text{» » } = - 2.4 \text{ »} \\ (\text{SO}_2\text{aq}, 2\text{KClaq}) & \text{» » } = + 0.96 \text{ »} \end{array}$$

Wegen einiger Differenzen dieser Zahlen gegen entsprechende Werthe von J. Thomsen hält Verfasser das von letzterem angewandte Titrirverfahren für weniger zuverlässig als seine analytischen Methoden, ohne aber diese Vermuthung zu begründen. — Das normale Kaliumsulfid wird durch Erhitzen in einer Stickstoffatmosphäre genau nach der Gleichung:



zersetzt, wie sich Verfasser durch Analysen überzeugt hat. Horstmann.

Ueber die natürliche Bildung des Mangandioxydes und über einige Reaktionen der Peroxyde von Berthelot (*Compt. rend.* 96, 88) Geologische Thatsachen machen wahrscheinlich, dass

der Braunstein in der Natur entstanden ist durch Oxydation von Mangancarbonat, welches in kohlenstoffhaltigem Wasser gelöst war. Aus CO_3Mn wird CO_2 durch O (aus der Luft) verdrängt, in dem Moment, wo sich das Salz aus der Lösung ausscheidet. (Vgl. Dieulaifait, *Compt. rend.* 36, 125 und *das Referat darüber in diesem Hefte der Berichte.*) Verfasser zeigt, dass diese Umwandlung exothermisch ist, ebenso wie die analoge Reaktion, welche vermuthlich die natürlich vorkommenden Oxyde des Eisens erzeugt. Umgekehrt wird aus Baryum-superoxyd der Sauerstoff durch CO_2 verdrängt und zwar ebenfalls exothermisch. Die entwickelte Wärmemenge ist sogar gross genug, um die negative Bildungswärme des Wasserstoffhyperoxydes, welches sich unter Umständen bei der Reaktion bildet, zu decken. Die fraglichen Erscheinungen werden von Berthelot hervorgehoben, weil sie zu Gunsten seiner thermischen Theorie sprechen.

Horstmann.

Ueber die Beziehung zwischen der Spannung und Temperatur gesättigter Wasserdämpfe und gesättigter Kohlensäuredämpfe von A. Jarolimek (*Monatsh. für Chem.* 3, 835—837). Verfasser stellt für die Beziehung zwischen Temperatur und Tension des Wasserdampfes die Formel auf: $T = 326.7 p^{0.04233} + 46.3 p^{0.3039}$, welche für die Spannungen (p) zwischen 0.0004 und 28 Atmosphären genaue Zahlen liefert. Auch für die Kohlensäure lassen sich ähnliche Beziehungen aufstellen.

Pinner.

Ueber die Gesetze, welche die durch Säuren beeinflusste Schwankung des Drehungsvermögens der Alkaloide beherrschen von A. C. Oudemans (*Rec. trav. chim.* 1, 18—40). Die benutzten Basen waren theils einsäurige: Chinamin, Conchinamin, theils zweisäurige: Chinin, Chinidin, Cinchonin, Cinchonidin, die Säuren, theils organisch, theils anorganisch, kamen in verschiedenen Beträgen auf gleiche Mengen Basis zur Verwendung. Aus den in zahlreichen Tabellen niedergelegten Beobachtungen leitet der Verfasser unter Vorbehalt die folgenden Regeln ab: 1) Das spezifische Drehungsvermögen der einsäurigen Basen in wässriger Lösung ihrer Neutralsalze ist für alle Salze gleich und unabhängig von dem chemischen Charakter der Säure; kleine Abweichungen rühren von einer durch das Wasser bedingten Dissociation her. 2) So lange das Salz durch Wasser nicht zersetzt ist, coincidirt dies spezifische Drehungsvermögen mit dem Maximum des spezifischen Drehungsvermögens. 3) Die zweisäurigen Basen zeigen in den basischen Salzen ein anderes spezifisches Drehungsvermögen als in den neutralen Salzen und ist ersteres niedriger als letzteres. 4) u. 5) Das wahre spezifische Drehungsvermögen der zweisäurigen Basen in neutralen und dasjenige in basischen Salzen ist wahrscheinlich unabhängig von der Natur der Säure, aber in Folge störender Einflüsse (Zersetzung, verschiedene Concentration) nicht erkennbar.

Gabriel.

Ueber das spezifische Drehungsvermögen einiger Alkaloide unter dem Einfluss der Säuren von A. Tykoeiner durch (*Rec. trav. chim.* 1, 144—149; aus Inaug.-Diss., Freiburg 1882). Die in der vorangehenden Arbeit aufgestellte Regel bezüglich einsäuriger Basen (1) wird auch für Brucin, Strychnin, Morphin und Codeïn bestätigt gefunden.

Gabriel.

Ueber das spezifische Drehungsvermögen des Apocinchonins und Hydrochlorapocinchonins unter dem Einfluss der Säuren von A. C. Oudemans (*Rec. trav. chim.* 1, 173—185). Verfasser zeigt, dass das spezifische Drehungsvermögen (α_D) des Apocinchonins in den Lösungen von verschiedenen Neutralsalzen zwischen $180.3—215.4^0$, in den Lösungen von verschiedenen basischen Salzen zwischen $164—175.5^0$, dass ferner die Maxima zwischen 207.5^0 bis 218^0 liegen, und dass die entsprechenden Werthe für Hydrochlorapocinchonin sich auf $215.4—228.5^0$ resp. $192.5—194.9$ resp. $223.4—234.5^0$ stellen; die beiden Basen folgen also den in dem zweitvorangehenden Referat angegebenen Regeln (vergl. dagegen O. Hesse, *Ann. Chem. Pharm.* 209, 68). Die Zusammensetzung einiger basischer Salze des Apocinchonins — sie sind mit Ausnahme des Nitrats schwer löslich und bilden feine Nadeln — wird durch folgende Formeln gegeben, in welchen Ap = 1 Molekül Apocinchonin zu setzen ist: $ApClH + 2H_2O$; $ApBrH + H_2O$; $ApJH + H_2O$; $Ap_2 \cdot H_2SO_4 + 3H_2O$; $ApHClO_3$; $ApHClO_4 + H_2O$; $Ap_2C_2H_2O_4 + 2H_2O$. Von den Salzen des Hydrochlorapocinchonins sind als nicht sehr wasserlösliche, meist feinnadlige Körper erwähnt (Apc = 1 Mol. Base), a) basische: $ApcClH + H_2O$; $Apc_2H_2SO_4 + 3H_2O$; $ApcHNO_3$; $ApcHClO_3$; $ApcHClO_4 + xH_2O$. b) neutrale: $Apc2HBr$; $Apc_2C_2H_2O_4 + xH_2O$. Das optische Drehungsvermögen der letztgenannten Base in alkoholischer Lösung ergab sich zu 210 resp. 211^0 ; (vergl. dagegen O. Hesse, *diese Berichte* XV, 270).

Gabriel.

Die Osmose der Salze im Zusammenhang mit der Constitution der Lösung von J. E. Enklaar durch (*Rec. trav. chim.* 1 253—270; aus *Arch. Néerl.* 17, 232 ff.). Der im Holzschnitt wieder gegebene, mit Thermoregulator versehene Diffusionsapparat enthält eine Membran aus Hasen- oder Kaninchenblase, welche sich nach mannigfaltigen Versuchen als am zweckmässigsten erwies. Diffusionsversuche mit den Chloriden des Kaliums, Natriums, Ammoniums, Magnesiums und Calciums zeigten, dass die durch eine Membran unter sonst gleichen Bedingungen diffundirte Salzmenge in der That der aufgelösten Salzmenge proportional ist, wie bereits frühere Experimente andeuteten (vergl. Wüllner, 2. Aufl. I, 238. Gesetz der Proportionalität). Unterwirft man eine Mischung von KCl, NaCl und NH_4Cl der Osmose, so bewahrt jedes der Salze seine eigene osmotische

Geschwindigkeit, während in Gemischen von Chlorcalcium mit Salmiak und den Chloriden der alkalischen Erden sich nicht ganz scharf die ursprünglichen osmotischen Geschwindigkeiten der Componenten erkennen lassen, was vielleicht auf Bildung von Doppelsalzen aus den Componenten zurückzuführen ist. Mit denselben Salzen wurde das Axiom, dass die molekularen osmotischen Geschwindigkeiten der Salze, wenn sie aus ihrer Lösung reines Wasser diffundiren, den Molekulargewichten umgekehrt proportional seien, geprüft und annähernd bestätigt gefunden, d. h. die diffundirten, auf die gleiche Menge gelösten Salzes bezogenen Quantitäten weichen bei verschiedenen Salzen nicht erheblich von einander ab. Lässt man Mischungen von Kalisalpeter mit je einem der genannten Chloride diffundiren, so zeigt die diffundirte Chlormenge, dass sich der Salpeter mit NaCl oder CaCl_2 anscheinend völlig, mit MgCl_2 partiell umgesetzt hat. Bei der Osmose einer Mischung von Salzsäure mit Kochsalz in reines Wasser ergab sich, dass beide Substanzen viel langsamer als jede für sich diffundiren, dass die Salzsäure schon in sehr kleinen Quantitäten angewandt die osmotische Strömung des Kochsalzes beeinflusst, dass dieser Einfluss mit den Mengen der Säure nur wenig schwankt, und dass endlich die aus den Salzsäure-Kochsalzlösungen diffundirenden Salzsäuremengen dem ursprünglichen Säuregehalt proportional sind.

Gabriel.

Ueber die Aufbewahrung von Sauerstoffgas im Zinkgasometer von Julius Löwe (*Wiedem. Ann.* 18, 176). Um das Sauerstoffgas für die Elementaranalyse vor einer Verunreinigung mit sauren Substanzen (Kohlensäure u. s. w.) zu schützen, hängt der Verfasser einen starken, mit 20–30 g frisch gelöschten Kalk (als Pulver) gefüllten und dann zugeschnürten Leinwandbeutel in die Nähe der Ausflussröhre des Wassergefässes des Gasometers.

Gabriel.

Beschleunigung des Abdampfens von Flüssigkeiten von H. Vogel (*Repert. analyt. Chem.* 1883, No. 1, p. 9). Verfasser bewirkt dieselbe, indem er über die Schale einen Trichter mit abgesprengtem Trichterrohre, durch welches ein engeres mit einem Pfropfen befestigtes Rohr hindurchgeht, anbringt und die Dämpfe absaugt.

Proskaner.

Eine Quecksilberzelle als Ersatz für Gummischlauchverbindung von A. Michaelis (*Dingl. polyt. Journ.* 247, 35–36). Arbeitet man mit Extraktionsmitteln, welche, wie z. B. der Schwefelkohlenstoff, die Anwendung von Gummischlauchverbindungen verbieten, so kann man eine handliche, bewegliche und schnell zu lösende Verbindung zweier Glasröhren in der Weise bewerkstelligen, dass man das eine von unten her über das Niveau eines mit Quecksilber gefüllten Gefässes ragen lässt und das zweite, etwas weitere Rohr über das erstere bis unter das Niveau stülpt.

Gabriel.

Ozon bei Gegenwart von Platinschwarz von E. Mulder und H. G. L. van der Meulen (*Rec. trav. chim.* 1, 167 bis 172). Das Ozon verwandelt sich durch Ueberleiten über Platin in Sauerstoff, ohne dass das Metall an Gewicht zunimmt; man kann annehmen, dass der gewöhnlich vom Platinschwarz gebundene Sauerstoff unter dem Einfluss des Platins dislocirt (disloqué) ist, das heisst, dass die Atome des Sauerstoffmoleküls sich ein wenig von einander getrennt haben (Platinschwarz ruft auf Jodkaliumstärkepapier Bläuung hervor) und das Ozon in gewöhnlichen Sauerstoff verwandelt; letzteres kann auch geschehen sein durch Wasserstoffsperoxyd, welches sich aus Wasser- und Sauerstoff bei Gegenwart von Platinschwarz gebildet haben könnte.

Gabriel.

Bildung von Schwefelsäureanhydrid bei der Verbrennung von Schwefel und Schwefelkies von G. Lunge (*Chem. Ztg.* 1883, 29—30). Verfasser zeigte in Gemeinschaft mit Salathé (*diese Berichte* X, 1824), dass beim einfachen Rösten von spanischen, kupferhaltigen Kiesen 5.8—6.4 pCt. Schwefel, und wenn das Röstgas über vorgelegtes, glühendes Eisenoxyd strich. 16.8—18 pCt. des Schwefels direkt in Schwefelsäure übergehen. Dasselbe Resultat erhielt Verfasser mit einem Schwelmer Kiese. Verbrennungsversuche mit Schwefel (im Luftstrom) ergaben, dass 91.1—95.5 pCt. in schweflige, 2.48 bis 2.80 pCt. in Schwefelsäure überging (der Rest im Schiffchen konnte nicht ganz verbrannt werden); wurde Eisenoxyd vorgelegt, so stieg letztere auf 11.3 pCt. Um eine Sublimation von Schwefel während der Verbrennung zu verhindern, wurden die Gase über eine 60 cm lange Schicht von glühenden Glasstücken geleitet.

Gabriel.

Ueber die Oxydation des auf Weinberge ausgestreuten Schwefels von A. Bazarow (*J. d. russ. phys.-chem. Ges.* 1882 (1) 396). Da im Allgemeinen angenommen wird, dass der Schwefel an der Luft unveränderlich sei, er aber trotzdem seit 20 Jahren fast überall mit Erfolg gegen die durch die Entwicklung des *Oidium Tuckeri* bedingte Traubenkrankheit angewandt wird, so untersuchte Bazarow, um das Vorsichgehen einer Oxydation zu beweisen, die Luft eines seit einigen Tagen, an denen trockne und warme Witterung geherrscht, mit Schwefelblumen bestreuten Weinberges. Zu dem Zwecke wurden an 250 L durch Baumwolle gesogener Luft durch Natronlauge geleitet, dann die erhaltene Lösung mit Chlor oxydirt und durch Chlorbaryum gefällt. Auf diese Weise wurden in der Luft 0.009 Gewichtsprocent schwefliger Säure gefunden, eine Menge, die Dank der scharf ausgeprägten desinficirenden Eigenschaften dieser Säure die Wirkung des ausgestreuten Schwefels genügend erklärt. (Ein direkter Nachweis der schwefligen Säure ist nicht ausgeführt worden. Anm. d. Ref.)

Jawein.

Trennung der Magnesia von Kali und Natron von G. Camperi (*Ann. chim.* LXXV, S. 150). In einer Mischung der Salze von Magnesium und Natrium wird das Kali nachgewiesen durch Zusatz einer alkoholischen Lösung von dem Doppelsalz von Natrium- und Wismuthhyposulfit $\text{Na}_3\text{Bi}^{\text{III}}(\text{S}_2\text{O}_3)_3$. Die Gegenwart der geringsten Menge von Kali giebt sich durch eine Gelbfärbung zu erkennen; der entstehende Niederschlag ist das Kaliumdoppelsalz $\text{K}_3\text{Bi}^{\text{III}}(\text{S}_2\text{O}_3)_3$. Wenn Kalium in einer Probe der Mischung auf diese Weise nachgewiesen ist, wird die Magnesia durch Kaliumcarbonat gefällt (bei Gegenwart von Schwefelsäure wird vorher Chlorbaryum zugesetzt, sodann, ohne zu filtriren, Kaliumcarbonat). Die vom Magnesiumcarbonat abfiltrirte Lösung wird wie gewöhnlich mittelst Kaliumantimoniat auf Natron geprüft.

Döbner.

Löslichkeit einiger Quecksilberverbindungen in Benzol von A. P. N. Franchimont (*Rec. trav. chim.* 1, 55). Quecksilberbromid löst sich etwas in kaltem, viel stärker in heissem Benzol und scheidet sich daraus beim Erkalten in Krystallen ab; ebenso verhält sich Chlor- und Bromquecksilber, während die Kupfer- und Bleiverbindungen sich nicht lösen.

Gabriel.

Sammlung der in der Staats-Münze ausgeführten Arbeiten von A. D. van Riemsdijk (*Rec. trav. chim.* 1, 188—190; aus *Mededeel. Laborat. Rijks Munt.* No. 5, 1882). Die bei den Goldproben erhaltenen Probirplättchen (cornets) müssen bedeckt (zwischen zwei Kapellen) geschmolzen werden, sonst erleidet man Verlust, weil das eingeschlossene Gas unter Aufschäumen entweicht. Uebersteigt der Platingehalt einige Hundertstel, so bleibt das Goldkorn in der Kapelle bleihaltig zurück. Silber, welches nicht mehr als 0.015 Platin enthält, kann cupellirt werden, es zeigt dabei nicht regelmässig den Silberblick, der aber stets beobachtet wird, wenn es ausserdem noch Kupfer und Gold enthält. Bei der Behandlung platinhaltigen Goldes mit Salpetersäure wird letztere nicht strohfarben, wenn nicht Palladium zugegen ist, sondern braun von gelöstem Platin: Platin wird von Salpetersäure (20° B.) völlig gelöst, wenn es im Silber zu nicht mehr als 0.015 Theilen vorhanden ist. Ein Palladiumgehalt im Gold über 0.02—0.025 Theilen bewirkt, dass bei der Cupellation Blei im Korn zurückbleibt; dies lässt sich durch Zusatz von Silber vermeiden. Dem Silber ist ein Palladiumgehalt bis 0.100—0.150 bei der Cupellation nicht schädlich; das rhodiumhaltige Gold lässt sich nicht cupelliren: der grössere Theil des Rhodiums bleibt im Korn. Weder Iridium noch Osmium, ebenso wenig Ruthenium legiren sich mit Gold. Selbst unter Zusatz von Kupfer, Blei und Ruthenium cupellirt hält das Gold nur eine Spur Ruthenium zurück.

Gabriel.

Untersuchungen über das Uran von Clemens Zimmermann. Zweite Abhandlung. (*Ann.* 216, 1—46.) Den in *diesen Berichten* XIV, 1934 (Uranobromid und Uranochlorid) und XV, 847 (specifische Wärme des Uranmetalls) vom Verfasser veröffentlichten Mittheilungen ist Folgendes hinzuzufügen. Beim Leiten von Wasserstoff über schmelzendes Uranobromid $U\text{Br}_4$ wird dieses allmählich zu Uranotribromid $U\text{Br}_3$ reducirt, welches dunkelbraune, sehr hygroskopische Nadeln bildet und sehr leicht und unter starker Wärmeentwicklung sich in Wasser zu einer purpurrothen Flüssigkeit löst. An der Luft färbt sich die Lösung schmutzig braun, dann schmutzig grün, schliesslich smaragdgrün.

In Uranosalzlösungen bringen Aetzalkalien und Ammoniak einen hellgrünen, im Ueberschuss des Fällungsmittels unlöslichen Niederschlag von Uranohydrat hervor, der an der Luft rasch in braunschwarzes Uranoxydoxydulhydrat, schliesslich in gelbes Alkaliuranat übergeht. Alkalicarbonate erzeugen einen weissgrünen, bald dunkler werdenden Niederschlag, Ferrocyankalium einen gelbgrünen, bald rothbraun werdenden, Ferricyankalium einen rothbraunen, Schwefelammonium einen hellgrünen, bald dunkelbraun werdenden Niederschlag. Weinsäure verhindert die Fällung durch Alkalien und durch Schwefelammonium. Die Reaktionen der Uranosalze sind in den Lehrbüchern meist falsch angegeben.

Pinner.

Chemische Untersuchung des Danburit von Scopi in Graubünden von E. Ludwig (*Monatsh. für Chem.* 3, 819—821). Verfasser fand die Zusammensetzung dieses seltenen und zum ersten Male in der Schweiz aufgefundenen Minerals zu $\text{CaSi}_2\text{B}_2\text{O}_8$.

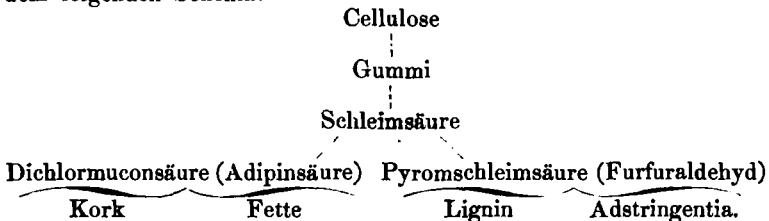
Pinner.

Organische Chemie.

Ueber die gegenseitige Beziehung zwischen der organischen Chemie und den Lebenserscheinungen von C. F. Cross und E. J. Bevan (*Phil. Mag.* (5) 14, 346—357). Aus der allgemein gehaltenen Abhandlung sei folgendes hervorgehoben. Die organische Chemie soll ihre reichen Erfahrungen bezüglich des Verhaltens der Kohlenstoffverbindungen zur Erklärung der Entstehung, der Wandlung und des Zufalls der die Gewebe der Organismen bildenden Stoffe verwenden. Die Annahme einer besonderen »Lebenskraft« ist zwar gefallen, allein wir finden sie in der modernen »Energie«, wenn auch modificirt, wieder vor. — Dass man die ganz eigenartige Natur der chemischen Erscheinungen des Lebens nicht berücksichtigt hat, zeigten die vorwiegend rein empirischen Methoden, die näheren Pflanzen-

bestandtheile zu trennen, Methoden, welche unberechtigter Weise dem Scheidungsverfahren für organische Stoffe nachgeahmt sind. — Die Pflanze bildet nämlich Gewebe und Organe und sondert ausserdem gleichsam als Proviant für künftiges Wachsthum gewisse Stoffe ab, welche verhältnissmässig einfach constituirt und leicht zu isoliren und zu definiren sind. Dagegen werden die chemischen Wirkungen derjenigen Substanzen, welche in beständiger Wandlung (Differentiation) begriffen sind, und aus denen die erstgenannten Stoffe hervorgehen, sich ohne Kenntniss ihrer biologischen Beziehungen kaum verstehen lassen, und daher kommt es, dass sich Mängel in der Bezeichnung und Klassifikation solcher Substanzen bemerkbar machen; so ist z. B. die Cellulose vom Chemiker als scharf charakterisirte Substanz beschrieben, vom Physiologen dagegen mit Bezug auf ihre Funktion im Pflanzenkörper als ein verschiedene Modifikationen fähiger Körper und als Muttersubstanz vieler aromatischer Körper (Gerbsäure u. s. w.) bezeichnet worden.

Auch die Kohle, welche eine tiefgreifend veränderte Cellulose darstellt, liefert (bei der Destillation) aromatische Stoffe. Die Faser-substanz der Holzfasern besteht vorwiegend aus dem Cellulosemolekül, auf welchem sich aromatische Moleküle, von innerlich veränderter Cellulose herrührend, aufgebaut haben. An der Cellulose können wir also die Wandlungen eines Kohlehydrates zu aromatischen (adstringirenden, harzartigen) Substanzen bis zur Kohle verfolgen. Die einzelnen Phasen derartiger Umwandlungen müssen analytisch verfolgt werden und werden alsdann den Zusammenhang der einzelnen Körpergruppen erläutern. So ergaben sich z. B. wichtige Beziehungen aus dem folgenden Schema:



Gabriel.

Ueber die Synthese optisch aktiver Kohlenstoffverbindungen von E. Mulder (*Rec. trav. chim.* 1, 231—232). Ob die Entstehung rechtsdrehenden Amylalkohols aus inaktiven, (Le Bel) oder rechtsdrehender Mandelsäure aus inaktiver (Lewkowitsch, *diese Berichte* XV, 1506) vermittelt Fermenten durch die Zerstörung von etwa gleichzeitig auftretenden rechtsdrehenden Isomeren bedingt wird, würde am besten bewiesen, wenn die Spaltung der inaktiven in die entgegengesetzt aktiven Substanzen gelänge, oder wenn Traubensäure bei der Gährung (mit *Pericillium glaucum*) z. B. nur Rechtsweinsäure gäbe.

Gabriel.

Ueber die Dichte und den Ausdehnungscoefficienten des Diäthylamins von A. C. Oudemans (*Rec. trav. chim.* 1, 56—62). (Aus *Arch. Néerl.* XVI.) Die reine Base siedet bei 55,5° unter 759 mm Druck, hat die Dichte 0.7262 bei 0°, 0.7159 bei 10°, 0.7055 bei 20°, 0.6949 bei 30°, 0.6844 bei 40°, 0.6735 bei 50°. Gabriel.

Eine Reaktion auf Verbindungen der normalen Cyanursäure und des Körpers von Cloëz von E. Mulder (*Rec. trav. chim.* 1, 41—42). Veranlasst durch die Mittheilung von Ponomareff (*diese Berichte* XV, 513) theilt Verfasser mit, dass die in der Ueberschrift genannten Substanzen, nicht aber die Isocyanursäure und ihre Verbindungen mit Brom Additionsprodukte bilden. Normales Aethylcyanurat in Wasser gelöst, giebt z. B. mit Bromwasser ein krystallinisches, wenig wasserlösliches Produkt. Daraus wird geschlossen, dass die Normalcyanursäure durch die Formel $(\text{---C(OH)::N---})_3$, die Isosäure durch den Ausdruck $(\text{---CO::NH---})_3$ zu geben sei. Gabriel.

Studien über die Eigenschaften der normalen Cyansäure von E. Mulder (*Rec. trav. chim.* 1, 191—222). Verfasser findet, dass durch Einwirkung von Bromcyan auf Natriumäthylat in Aetheralkohol nicht bloß bei Ausschluss von Wasser (vergl. *diese Berichte* XV, 69) sondern noch bei Gegenwart desselben normales Aethylcyanurat entsteht (neben wenig Urethan). Kaltes Wasser löst circa 0.7 pCt. des Aethers auf, die Lösung trübt sich beim Erwärmen auf 29°, wird beim Erkalten wieder klar und zeigt, von neuem erwärmt, dieselben Reaktionen; mit Brom bildet der Aether das Additionsprodukt $(\text{CNO C}_2\text{H}_5)_3\text{Br}_6::(\text{---NBr---CBr(O C}_2\text{H}_5\text{---)})_3$, (vergl. das vorangehende Referat), welches beim Erwärmen oder Trocknen wieder in Brom und Aether zerfällt: daher wurde die Brombestimmung in der Weise ausgeführt, dass man eine abgewogene Menge des Aethers mit überschüssigem Brom versetzte, über bromhaltiger Schwefelsäure abdunsten liess, und den Rückstand, als er dem Anschein nach fest geworden, zurückwog. Der Normalcyanursäureäther siedet bei 235° unter 40—50 mm Druck, geht bei 250° in den Isocyanursäureäther (Schmp. 95°) über, schießt aus etwa 10° warmem Aetheralkohol in schönen, glänzenden und beständigen Prismen an, während die aus Wasser erhältlichen Nadeln effloresciren und 12 Moleküle Wasser enthalten. — Es wird die Bildung der Normalcyanursäure aus der Cyansäure mit der Umwandlung von Acetylen in Benzol in Parallele gestellt und eine Betrachtung über die Constitutionsformeln für Benzol, Pyridin, Barbitursäure, welche alle einen Kern von 6 Atomen (Kohlenstoff oder Kohlenstoff und Stickstoff) enthalten, angestellt. — Das rohe normalcyanursäure Aethyl, wie es nach dem Verdunsten des Aetheralkohols aus dem Filtrat (nach vollendeter Einwirkung von Bromcyan auf Natriumalkoholat) zurückbleibt, scheint hauptsächlich

nach der Formel $(\text{NCO C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C}_2\text{H}_6\text{O})_x$ zusammengesetzt zu sein und kleine Mengen mono- und diamidocyanursäures Aethyl zu enthalten: in dem abgedunsteten Aetheralkohol ist etwas Urethan nachweisbar. Der Körper von Cloëz ist keine reine Verbindung, sondern scheint viel normalcyansäures Aethyl zu enthalten, doch stimmt er nicht in allen Punkten mit dem normalcyansäuren Aethyl überein. Gabriel.

Ueber die Identität der Braunkohlenparaffine mit den künstlichen Normalparaffinen von F. Krafft (*Chem. Ztg.* 1883, 154). Ein nach vorhergehendem Erweichen bei $52-54^\circ$ schmelzendes Handelsprodukt wurde nach systematischen Krystallisationen aus Aetherweingeist wiederholt unter vermindertem Druck fraktionirt. Aus den tiefer siedenden Antheilen liessen sich die normalen Kohlenwasserstoffe, $\text{C}_{22}\text{H}_{46}$, $\text{C}_{24}\text{H}_{50}$, $\text{C}_{26}\text{H}_{54}$ und $\text{C}_{28}\text{H}_{58}$, mit allem früher (*diese Berichte* XV, 1687 ff.) beschriebenen Eigenschaften isoliren, wie aus den in der Notiz angeführten Siedepunkten, specifischen Gewichten und Schmelzpunkten hervorgeht; die 4 Präparate machen je 8—12 pCt., d. h. zusammen ca. 40 pCt. des Rohmaterials aus. In den Zwischenfraktionen sind vielleicht auch die ungraden Zwischenglieder der vorgenannten Kohlenwasserstoffe enthalten. Auch die natürlichen höheren Fettsäuren von der Caprinsäure bis zur Stearinsäure sind nach des Verfassers früheren Versuchen (a. a. O.) sämmtlich normal. »Eine ungezwungene Erklärung dieser im ersten Momente auffallenden Thatsache findet sich in dem Umstande, dass im Allgemeinen solche Körper in Bezug auf Beständigkeit und somit auch in ihrer Bildungstendenz vor ihren sämmtlichen Isomeren sich wesentlich auszeichnen.«

Gabriel.

Ueber die Umwandlung des Propylbromids in Isopropylbromid durch die Wärme von L. Aronstein (*Rec. trav. chim.* 1, 134—142). Die Umwandlung ist gegen Erwartung (vergl. *diese Berichte* XIV, 609) niemals eine vollständige; nach 20 stündigem Erhitzen auf 280° nimmt die Menge des Isopropylbromids nicht mehr zu. Der Grund für diese Erscheinung konnte darin liegen, dass die Dissoziationsprodukte, Propylen und Bromwasserstoff sich einestheils zu Iso-, anderentheils zu Normalpropylbromid vereinigen, allein dagegen spricht die Beobachtung, dass Isopropylbromid selbst durch acht tägige Digestion bei 280° nicht nachweisbare Mengen Propylbromid bildet, sondern unverändert bleibt. Wohl aber erklärt sich die unvollständige Umwandlung der normalen in die Isoverbindung aus der grösseren Dissociationsspannung der letzteren, welche aus der folgenden, mit Hilfe zahlreicher Dampfdichtebestimmungen berechneten Tabelle ersichtlich wird:

Temperaturen	Zersetztes Propylbromid	Zersetztes Isopropylbromid
100°	—	—
113°	—	5.4 pCt.
138°	—	7.8 »
180°	2.9 pCt.	15.1 »
210°	10.4 »	21.0 »
262°	31.9 »	56.0 »

Bei gleicher Temperatur steigt also in dem Maasse, wie sich aus der Normalen die Isoverbindung bildet, der Druck immer höher und die Dissociation nimmt dem entsprechend immer mehr ab (vergleiche Naumann, *diese Berichte* XI, 2045), um schliesslich ganz aufzuhören. Auch die Umwandlung des Isobutylbromids in die tertiäre Verbindung hat eine Grenze, wie Eltekoff (*diese Berichte* VIII, 1244) fand und Verfasser ermittelt, dass sich ersteres bei 210° gar nicht, bei 262° zu 28.5 pCt. dissociirt, während letzteres nach Bakhuis Roozeboom (*diese Berichte* XIV, 2396) bei 204° resp. 250° zu 42.7 resp. 61.2 pCt. zerfällt (nach Naumann's Formel l. c. berechnet, während Bakhuis Roozeboom 60 resp. 76 pCt. angiebt). Alkohol, Bromid und Acetat des Propyls lagern sich oberhalb 300° nicht in Isoverbindungen um; auch Aethylendibromür bleibt unverändert.

Gabriel.

Ueber die Umwandlung organischer Chloride in Jodide vermittelt Jodcalciums von P. van Romburgh (*Rec. trav. chim.* 1, 151—153). Allylchlorid mit trockenem Jodcalcium 6 Stunden auf 100° im verschlossenen Rohr erhitzt, verwandelt sich fast vollständig in Jodallyl (Sdp. 100—102° bei 761 mm Druck, Dichte 1.846 bei 15°). Amylchlorid (Sdp. 102°) geht nach 24stündiger Digestion beinahe ganz in Amyljodid (Sdp. 147° bei 759 mm Druck, Dichte 1.499 bei 15°). Aethylenchlorid giebt nach 3 Stunden kleine Mengen Aethylenjodid (Schmp. 82°, vergl. Aronstein und Kramps, *diese Berichte* XIII, 489). Benzylchlorid liefert bei vierstündiger Digestion eine braunrothe Masse, aus welcher bei Handwärme schmelzende Krystalle von heftig angreifendem Geruch — voraussichtlich Benzylchlorid — isolirt werden konnten.

Gabriel.

Ueber die Isomeren des Monochlorallyljodids von P. van Romburgh (*Rec. trav. chim.* 1, 233—238). Um Allylidenchlorür, $\text{CH}_2 : \text{CH} \cdot \text{CHCl}_2$, in das entsprechende Jodür zu verwandeln, wurde ersteres mit Aluminiumjodid zusammengebracht, wobei sich indess unter tiefgreifender Zersetzung Salzsäure abspaltete; dagegen entstand durch Jodkalium oder noch schneller (3 Stunden bei 100°) durch Jodcalcium ein Product, aus welchem sich nach Auswaschen mit Wasser

eine gegen 162° bei 760.4 mm Druck unter partieller Zersetzung siedende Substanz von der Dichte 1.977 bei 15° isoliren liess, welche die Zusammensetzung C_3H_4JCl besitzt. — Aethylidenchlorid wird aber durch Jodcalcium (9 Stunden bei 100°) nicht angegriffen; daraus schloss Verfasser, dass der Körper C_3H_4JCl nicht Allylidenchlorojodür, $CH_2:CH.CH_2JCl$, sondern β -Chlorallyljodid, $CHCl:CH.CH_2J$, durch Umlagerung entstanden, sei (in ähnlicher Weise lagert sich das Chlorür um, vergl. *diese Berichte* XV, 245); in der That scheint aus β -Chlorallylchlorid und Jodcalcium das nämliche Jodid zu entstehen; es reizt die Augen, riecht stechend und giebt mit Quecksilber ein Quecksilberchlorallyljodid in weissen Platten.

α -Chlorallyljodid, $CH_2:CCl.CH_2J$, entsteht aus dem entsprechenden Chlorid und Jodcalcium in 3—4 Stunden bei 100° , wurde wie sein Isomeres isolirt, siedet bei $92-95^{\circ}$ unter 40 mm Druck nicht ganz ohne Zersetzung, hat bei 15° die Dichte 1.88—1.913 und verbindet sich mit Quecksilber. Die α - und die β -Verbindung gaben mit Kali α - resp. β -Chlorallylalkohol; ersterer ist farblos, aromatisch und siedet zwischen $136-146^{\circ}$ und wirkt auf die Haut weniger heftig als die β -Verbindung. α -Chlorallyljodid bildet mit Silbernitrat fast farbloses, öliges, wasserunlösliches α -Chlorallylnitrat (Sdp. ca. 140°) und mit Cyankalium eine nitrilartig riechende, durch Kali Ammoniak abgebende Flüssigkeit.

Gabriel.

Ueber die Formine des Glycerins von P. van Romburgh (*Rec. trav. chim.* 1, 186—187). (Aus *Maandbl. v. Naturw.* XI, 8.) Zur Aufklärung der Constitution des früher (*diese Berichte* XIV, 2827) beschriebenen Diformins wurden die folgenden Versuche angestellt. Primäres Chlorhydrin und Natriumformiat geben, auf 160° erhitzt, ein Produkt, dessen alkoholischer Auszug bei der Destillation Kohlenoxyd und dem Anschein nach Aethylformiat und Allylalkohol liefert. Zweifach primäres Dichlorhydrin und Natriumformiat gaben nach 7 stündiger Erhitzung auf 180° Kohlenoxyd und anscheinend Chlorallyl. Epichlorhydrin wirkt nicht auf Natriumformiat bei 130° , wohl aber auf Kaliumformiat bei 150° unter Bildung von Kohlenoxyd und der ätherische Auszug der Reaktionsmasse giebt u. A. Kohlenoxyd, und dem Geruch nach zu urtheilen, Allylalkohol. Trichlorhydrin (normales) wirkt weder für sich noch auf Zusatz von Ameisensäure in 30 Stunden bei 130° auf Kaliumformiat ein.

Gabriel.

Ueber Trimethylenglycol und Trimethylenbasen von Gustav Niederist (*Monatsh. f. Chem.* 3, 838—849). Verfasser hat gefunden, das Trimethylenbromid, welches nach den Angaben von Erlenmeyer bereitet worden war, durch 18 stündiges Kochen mit der 30—35fachen Menge Wasser ziemlich glatt in Trimethylenglycol übergeführt wird. Ammoniak reagirt auf Trimethylenbromid unter Erzeugung sehr com-

plicirter Verbindungen. Beim Stehenlassen von Bromid mit alkoholischem Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur scheidet sich neben Bromammonium ein gallertartiger, in Wasser unlöslicher Körper und die in Wasser leicht löslichen Bromhydrate zweier nicht flüchtigen Basen aus, von denen das eine mit Bromcadmium eine ölige, das andere mit Goldbromid eine amorphe, schwer lösliche Doppelverbindung liefert. Dem gallertartigen Körper schreibt Verfasser die Zusammensetzung $C_{48}H_{109}N_{15} \cdot 11HBr$ zu. Durch Kochen mit starker Kalilauge wird derselbe bromfrei und ist alsdann ebenfalls eine gallertartige, unlösliche, sehr hygroskopische Masse, die aus $C_{48}H_{109}N_{15}$ zusammengesetzt sein soll. Das Cadmiumdoppelsalz der zweiten Base soll $C_{16}H_{42}N_4Br_6Cd$, das Goldbromiddoppelsalz der dritten Base $C_{12}H_{31}N_3 \cdot 4HBr \cdot 4AuBr_3$ zusammengesetzt sein. Münner.

Die Wirkung des Essigsäureanhydrides auf Epichlorhydrin von A. P. N. Franchimont (*Rec. trav. chim.* 1, 43—45) soll nach P. Truchot (*Jahresber. f.* 1865, 503) in der Bildung von Diacetylchlorhydrin, $C_3H_5 \cdot (C_2H_3O_2)_2Cl$, Siedepunkt 245° , bestehen. Verfasser hat den Versuch wiederholt und gefunden, dass die Verbindung durch wiederholte Fraktionirung eine chlorfreie Fraktion vom Siedepunkt $258—260^\circ$ und eine Fraktion $188—190^\circ$ vom Chlorgehalt des Monacetdichlorhydrins liefert. Darnach könnte das vermeintliche Diacetylchlorhydrin ein Gemisch von Monacetdichlor- und Triacetylhydrin sein (wofür auch die analogen Versuche von v. Romburgh [s. folg. Referat] sprechen), doch liessen sich die beiden Componenten nicht rein abscheiden. — Propylchlorid und Essigsäureanhydrid wirkten bei 180° fast gar nicht, abgesehen von der Bildung einer Spur Acetylchlorides, auf einander ein. — Die Reaktion zwischen Epichlorhydrin und Essigsäureanhydrid scheint sich in gleichem Sinne, allerdings bei niedrigerer Temperatur, in offenen Gefässen und augenblicklich zu vollziehen, wenn man trocknes Natriumacetat hinzufügt. Gabriel.

Die Wirkung des Benzoësäureanhydrides auf Epichlorhydrin von P. van Romburgh (*Rec. trav. chim.* 1, 46—52) ist analog derjenigen des Essigsäureanhydrids (siehe vorangehendes Referat). Die beiden Substanzen in molekularen Mengen zusammengebracht vermischen sich unter Temperaturerniedrigung und werden darnach 7 bis 10 Stunden in geschlossenen Röhren im Schiessofen erhitzt. Beim Öffnen zeigt sich kein Druck, der Rohrinhalt lässt sich nicht ohne Zersetzung destilliren und verwandelt sich nach einiger Zeit in eine öldurchtränkte Krystallmasse, welche nach wiederholter Krystallisation aus Alkohol farblose, bei 74° schmelzende, in Aether, Benzol, Aceton, Chloroform und heissem Alkohol sehr leicht, viel weniger in kaltem Alkohol und Petroleumäther lösliche Nadeln bildet; dieselben haben bei 12° die Dichte 1.228, sind optisch inaktiv (in 200 mm langer

Schrödt einer 5procentigen Benzollösung) und bilden der Analyse zufolge Tribenzoylhydrin, $\text{CH}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2) \cdot (\text{C}_2\text{H}_5\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)_2$; mit dieser Auffassung harmoniren auch die Mengen Benzoësäure und Glycerin, welche man durch Verseifung des Körpers mit alkoholischem Kali erhält. Von Wasser resp. wässrigem Alkali wird er nur schwierig selbst bei hoher Temperatur angegriffen. Dieselbe Substanz bildet sich übrigens, wenn man Glycerin (2 g) und Benzoësäureanhydrid (16 g) 16 Stunden auf 200° , oder Glycerin mit der 20fachen Menge Benzoësäure (Berthelot) erst 16 Stunden auf 200° , dann 24 Stunden auf 270° erhitzt. — In den öligen Nebenprodukten liegt anscheinend ein Gemisch von Dibenzoylchlorhydrin und Benzoyldichlorhydrin vor, deren Bildung durch Gleichungen versinnlicht wird. — Aus Trichlorhydrin und Kaliumbenzoat entstand weder bei zweitägigem Erhitzen auf 160° , noch nach Zusatz von Alkohol und 43stündige Digestion bei 100° das obige Tribenzoylhydrin (s. d. folg. Referat).

Gabriel.

Einwirkung von Kaliumbenzoat auf Tribromhydrin von P van Romburgh (*Rec. trav. chim.* 1, 143). Bei halbtägigem Erhitzen auf 200° bildet sich Tribenzoylhydrin (vergl. das vorangeh. Referat).

Gabriel.

Ueber den Paraldehyd von A. P. N. Franchimont (*Rec. trav. chim.* 1, 239—242). Die gewöhnlich angenommene Constitutionsformel für Paraldehyd, $(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_3$, nach welcher die Sauerstoffatome beiderseitig an Kohlenstoff gebunden sind, lässt ihn als eine Art Aether auffassen. Hiermit stimmen einige Eigenschaften des Paraldehyds, andere, scheinbar dem widersprechende, lassen sich erklären. Reiner Paraldehyd wird von Natrium nicht einmal in der Hitze angegriffen, bildet mit selbst starker Kalilauge kein Harz, reducirt nicht einmal kochende Silberlösung, verbindet sich weder mit Ammoniak noch mit Bisulfiten, löst besonders in der Wärme Jod-, noch besser Chlorquecksilber, verwandelt sich dagegen mit Bromquecksilber bei 90° in gewöhnlichen Aldehyd zurück. Wird der Paraldehyd mit Chloracetyl, oder Bromacetyl, oder Chlorbenzoyl, oder Schwefelsäure vermischt, so ist die Umwandlung in gewöhnlichen Aldehyd von merklichem Wärmeverlust begleitet, mit Essigsäureanhydrid zeigt sich keine Abkühlung und die Bildung von gewöhnlichem Aldehyd tritt erst bei 130° ein. Gegen Alkalimetalle, gewisse Salze u. s. w. verhält sich also Paraldehyd wie ein Aether, während er von denjenigen Körpern, mit welchen er dieselben Verbindungen wie der Aldehyd selber liefert, zuvor depolymerisirt wird.

Gabriel.

Ueber einige Oxyde der Reihe $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}$ und über deren Verhalten zu Wasser von A. Eltekow (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1882 (1) 355). Die eigentlichen Oxyde der allgemeinen Formel $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}$ unterscheiden sich, den Eigenschaften des Aethylen-

und Propylenoxyds nach zu urtheilen, von den isomeren Aldehyden und Ketonen bekanntlich dadurch, dass sie die Fähigkeit besitzen, sich direkt mit Wasser und anderen Molekülen zu vereinigen. Diese charakteristische Eigenthümlichkeit soll nun den übrigens nur mangelhaft erforschten höheren Oxyden theilweise oder auch ganz abgehen. Um beurtheilen zu können, welche Verbindungen der Reihe $C_nH_{2n}O$ in der That zu den Oxyden gehören und ob die Fähigkeit zur direkten Vereinigung mit der Zunahme des Molekulargewichts allmählich ganz abhanden kommt unternahm Eltekow folgende Untersuchung.

Das Amylenoxyd von Bauer (*Ann. Chem.* 115, 9). Um ein Amylenoxyd von bestimmter Struktur, und zwar das Trimethyläthylenoxyd, zu erhalten, ging Eltekow vom Trimethyläthylen (Sdp. 37—38°) aus, das durch das Bromür in den Essigester und dann mittelst Aetzkali in das bei 176—177° siedende Amylenglycol, das Trimethyläthylenglycol, $OH(CH_3)_2C \cdot CH(CH_3)OH$, übergeführt wurde. Letzteres wurde nun genau nach den Angaben von Bauer zuerst mit Salzsäure, um das Chlorhydrin zu erhalten, und dann mit Kalilauge behandelt. Die auf diese Weise erhaltene bewegliche Flüssigkeit, mit Ketongeruch, von der Zusammensetzung $C_5H_{10}O$ und mit constantem Siedepunkte von 94—95°, erwies sich aber nicht als das erwartete Amylenoxyd, sondern als das reine Methylisopropylketon, denn beim Zusammenschütteln mit saurem, schwefligsaurem Natrium verwandelte es sich vollständig in die für das Keton charakteristischen Krystalle. Bei der Oxydation entstand nur Essigsäure. Diese Ketonbildung erklärt sich durch die Annahme, dass bei der Einwirkung von Salzsäure kein Chlorhydrin entsteht, sondern eine Abspaltung eines Moleküls Wasser aus dem Trimethyläthylen vor sich geht. Ein mit dem angeblichen Amylenoxyd von Bauer identisches Produkt soll sich nach Carius (*Ann. Chem.* 126, 199) bei der Zersetzung des durch Vereinigung von unterchloriger Säure mit Amylen entstehenden Chlorhydrins bilden. Eltekow beweist aber, dass das auf diesem Wege entstehende Produkt das wirkliche Amylenoxyd ist. Zur Darstellung desselben wurde zu gut mit Eiswasser abgekühltem Trimethyläthylen ganz allmählich unter beständigem Schütteln eine Lösung von unterchloriger Säure zugesetzt, wobei nur dann eine vollständig klare Lösung des Chlorhydrins erhalten wird, wenn auch die geringste Erwärmung vermieden worden war. Zur Beseitigung des Ueberschusses der unterchlorigen Säure wurde erst saures schwefligsaures Natrium, dann bis zu erfolgter Abscheidung der Oelschicht trocknes Kaliumcarbonat zugesetzt und endlich unter Zusatz von festem Aetzkali abdestillirt. Das aus dem Destillate durch Pottasche abgeschiedene und

dann fraktionirte Trimethyläthylenoxyd, $O \begin{array}{l} \diagup C(CH_3)_2 \\ | \\ \diagdown CH \cdot CH_3 \end{array}$, stellt

eine farblose, bewegliche, bei 75—76° siedende Flüssigkeit dar, die mit saurem, schwefligsaurem Natrium in keine Verbindung eingeht. Das spezifische Gewicht ist 0.8293 bei 0°; die Dampfdichte entspricht der Formel $C_5H_{10}O$. Beim Zusammenschütteln des Oxydes mit dem dreifachen Volum Wasser erfolgt, schon bei Zimmertemperatur, eine vollständige Lösung und es entsteht das Additionsprodukt des Amylenoxyds zu Wasser, das Trimethyläthylenglycol. Auch mit anderen Molekülen (von Säuren, Ammoniak) entstehen Additionsprodukte.

Das Isopropyläthylenoxyd, $O \begin{array}{l} \diagup CH \cdot C_3H_7 \\ \diagdown CH_2 \end{array}$, wurde ganz analog

dem eben beschriebenen Oxyde mittelst der unterchlorigen Säure, aus dem, nach Wischnegradsky (*Ann. Chem.* 190, 328) dargestellten Isopropyläthylen gewonnen. Dasselbe siedet bei 82°; seine Eigenschaften entsprechen denen des isomeren Trimethyläthylenoxyds, mit saurem schwefligsaurem Natrium bildet es gleichfalls keine Verbindung. Ein wesentlicher Unterschied zeigt sich aber in seinem Verhalten zu Wasser, mit dem es bei Zimmertemperatur sich nicht verbindet. Vollständige Lösung erfolgt erst nach 50—60 stündigem Erhitzen auf 100°, hierbei bildet sich natürlich das Isopropyläthylenglycol. Auf demselben Wege gelang auch die Darstellung des dritten isomeren Oxydes,

des Methyläthyläthylenoxyds, $O \begin{array}{l} \diagup CH \cdot C_2H_5 \\ \diagdown CHCH_3 \end{array}$ Als Ausgangs-

punkt diente dazu das symmetrische Methyläthyläthylen aus dem Jodür des sekundären Methylpropylcarbinols. Dieses bei 80° siedende Oxyd verhält sich ganz analog dem Isopropyläthylenoxyd; mit Wasser vereinigt es sich nur bei andauerndem Erhitzen auf 100° zu dem symmetrischen Amylenglycol (Sdp. 187—188°). Das Verhalten der soeben beschriebenen drei Oxyde zu Wasser führt zu der Annahme: »dass Oxyde, in welchen das Sauerstoffatom mit einem tertiären Kohlenstoffatom verbunden ist, sich viel energischer mit Wasser vereinigen werden, als diejenigen, in welchen der Sauerstoff nur mit primären oder sekundären Kohlenstoffatomen in unmittelbarer Verbindung steht.« Die weiteren Versuche bestätigen diese Annahme vollkommen.

Das Isobutylenoxyd, $O \begin{array}{l} \diagup C(CH_3)_2 \\ \diagdown CH_2 \end{array}$, wurde durch Zersetzen des

Chlorhydrins des Isobutylenglycols, welches nach Butlerow's Vorschrift (*Ann. Chem.* 144, 25) bereitet worden war, erhalten. Dasselbe siedet bei 51—52°; die Dampfdichte entspricht der Formel C_4H_8O , das spezifische Gewicht ist 0.8311 bei 0°. Mit Wasser vereinigt es sich schon bei gewöhnlicher Temperatur unter bedeutender Erwärmung zu dem Isobutylenglycol, dessen Ausbeute, ebenso wie bei den schon

beschriebenen Oxyden, wieder der Theorie entsprach. Das Dimethyl-
 äthylenoxyd, $\text{O} \begin{array}{l} \diagup \text{CH} \cdot \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CH} \cdot \text{CH}_3 \end{array}$, wurde wieder auf demselben Wege aus

dem symmetrischen Butylen dargestellt, welches letztere nach Puchot (*diese Berichte* XIII, 2395) aus dem Isobutylalkohol gewonnen war. Da aber das auf diese Weise entstehende symmetrische Butylen immer noch Isobutylen enthält, so wurde das verdichtete Gas in zugeschmolzenen Röhren nach Butlerow (*diese Berichte* IX, 77) mit Schwefelsäure zur Entfernung des Isobutylens behandelt. Das bei 56 bis 57° siedende Dimethyläthylenoxyd ist ganz analog seinem isomeren Oxyde; mit Wasser vereinigt es sich aber bedeutend langsamer zu dem entsprechenden Glycole. Obgleich die Lösung schon bei Zimmertemperatur beginnt, so erfordert sie zur Beendigung dennoch Erwärmen. — Von Oxyden mit 6 Kohlenstoffatomen waren bis jetzt 3 bekannt, doch als wirkliches Glycolanhydrid war keins derselben genügend charakterisirt. Eltekow wählte zu seinen Untersuchungen ein sekundär-sekundäres und ein tertiär-tertiäres Oxyd. Als Ausgangspunkt zur Gewinnung des Methyl(normal)propyläthylenoxyds,

$\text{O} \begin{array}{l} \diagup \text{CH} \cdot \text{C}_3\text{H}_7 \\ \diagdown \text{CH} \cdot \text{CH}_3 \end{array}$, diente der Mannit, aus dem nach der von Hecht

(*Ann. Chem.* 172, 70) verbesserten Methode von Erlenmeyer und Wanklyn das Methylpropyläthylen dargestellt wurde, welches dann mittelst des Chlorhydrins des Hexylenglycols in das erforderliche Oxyd übergeführt wurde. Dasselbe siedet bei 109—110°, mit Wasser verbindet es sich zu dem entsprechenden Glycole nur bei sehr andauerndem Erwärmen auf 100—110° in zugeschmolzenen Röhren. Um zu dem anderen Hexylenoxyde zu gelangen, musste erst der entsprechende Kohlenwasserstoff erhalten werden.

Darstellung des Tetramethyläthylens. Zuerst wurde nach Wischnegradsky (*Ann. Chem.* 190, 328) aus dem käuflichen Amylen das Trimethyläthylen durch Ausscheiden aus dem von der Schwefelsäure aufgenommenen Theile des Amylens gewonnen. Der so erhaltene Kohlenwasserstoff siedete constant bei 37—38° und liess sich quantitativ in das Chlorür des tertiären Amylalkohols überführen. Die Gewinnung des nöthigen Hexylens aus diesem Amylen wurde durch Erhitzen des letzteren mit Methyljodid in Gegenwart von Bleiglätte ausgeführt (*diese Berichte* XI, 412). Bei dieser Reaktion entstehen nun zwei Kohlenwasserstoffe: das bei 73° siedende Tetramethyläthylen und ein Heptylen mit dem Siedepunkte 78—80°. Zur Werkstellung der Trennung wurde das Gemenge der beiden Kohlenwasserstoffe durch Behandeln mit rauchender Salzsäure in die Chlorüre übergeführt, die dann durch fraktionirte Destillation getrennt werden konnten, da die flüssige Chlorwasserstoffverbindung des Tetramethyläthylens bei

112° siedet, die feste Verbindung des Heptylens aber erst bei über 130° schmilzt. Das aus dem flüssigen Chlorüre durch Zersetzen mit alkoholischer Kalilösung erhaltene Hexylen erwies sich als fast vollkommen reines Tetramethyläthylen vom Siedepunkt 73°. Mit Brom gab es ein bei 140° schmelzendes Bromür. Aus dem festen Chlorüre wurde, und zwar in theoretischer Menge, das unsymmetrische Methyl(tertiär)butyläthylen vom Siedepunkt 78—80° erhalten, also das zuerst von Butlerow aus dem Jodür des Pentamethyläthol erhaltene Heptylen (*diese Berichte* VIII, 166). Das Bromür dieses primär-tertiären Heptylens gab beim Einwirken von Wasser und Bleioxyd ein 7 Kohlenstoffatome enthaltendes Aldehyd, wie es nach den von Eltekow selbst entdeckten Regelmässigkeiten zu erwarten war (*diese Berichte* XI, 990). Die Entstehung des Tetramethyläthylens aus dem Amylen erklärt sich leicht aus der Gleichung $(\text{CH}_3)_2\text{C} : \text{C}(\text{CH}_3)\text{H} + \text{CH}_3\text{J} = (\text{CH}_3)_2\text{C} : \text{C}(\text{CH}_3)_2 + \text{HJ}$. Um aber die gleichzeitige Entstehung des Heptylens von Butlerow, ohne Annahme einer molekularen Umlagerung zu verstehen, muss man voraussetzen, dass im angewandten Amylen, ausser dem Trimethyläthylen, noch eine bedeutende Menge des unsymmetrischen Methyläthyläthylens vorhanden sein musste. Zur Bestätigung dieser Voraussetzung griff Eltekow wieder zu seiner bekannten Reaktion der Einwirkung von Bleioxyd und Wasser auf das Bromür des Trimethyläthylens, wobei vollkommene Reinheit desselben vorausgesetzt, nur das Methylisopropylketon entstehen durfte. In der That wurde aber neben diesem Ketone auch etwas Valerianaldehyd aufgefunden, doch in so geringer Menge, dass hierdurch das so reichliche Auftreten des Heptylens bei der Gewinnung des Hexylens nicht erklärt werden kann.

Das Tetramethyläthylenoxyd. Da beim allmählichen Zugiessen von unterchloriger Säure zu dem Tetramethyläthylen sich bald eine krystallinische Masse auszuscheiden begann, so wurde der Kohlenwasserstoff vorher mit Aether verdünnt. Um aber zugleich einen jeden Ueberschuss von Säure vermeiden zu können, der ja die Bildung von Nebenprodukten zur Folge haben würde, wurde jedesmal durch einen besonderen Versuch schon vorher bestimmt, wieviel unterchloriger Säure zur vollständigen Lösung des Hexylens verbraucht werden muss. Nach Beendigung der Reaktion und Abdunstung des Aethers blieben lange Nadeln zurück, die alle Eigenschaften des Pentamethylätholhydrats besaßen, aber die Analyse zeigte, dass sich das Pinakonchlorhydrin, $\text{Cl}(\text{CH}_3)_2\text{C} : \text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$, gebildet hatte. Der Schmelzpunkt war 55°. Wurde dieses Chlorhydrin mit einer concentrirten Lösung von Aetzkali zersetzt, so erhielt man in der Vorlage Krystalle des Pinakonhydrats, und nur beim Destilliren über festem Aetzkali in Gegenwart von sehr wenig Wasser sammelte sich in der Vorlage das erwartete Tetramethyläthylenoxyd, das bei 95—96° siedet. Die Dampfdichte entspricht

der Formel $C_6H_{12}O$. Mit saurem schwefligsaurem Natrium bildet es keine Verbindung, mit Wasser geht aber die Vereinigung unter bedeutender Wärmeentwicklung vor sich, und zwar noch energischer als die bei der Bildung des Isobutylenoxyds beobachtete, was übrigens auch vorauszusehen war, da dieses Hexylenoxyd zwei tertiäre Kohlenstoffatome enthält. Dass beim Schütteln des Tetramethyläthylenoxyds mit Wasser, trotz vorsichtgehender Vereinigung die Lösung klar bleibt, wird wahrscheinlich durch die Entstehung einer übersättigten Lösung bedingt, denn es genügt das Rohr zu öffnen um sofort eine Krystallmasse des Pinakonhydrats zu erhalten.

Was endlich das Verhalten der beiden einfachsten Oxyde zu Wasser anbetrifft, so dürfte ihre Vereinigung mit Wasser nicht besonders energisch vor sich gehen, da sie ja keinen tertiären Kohlenstoff enthalten. Mit dem Aethylenoxyde wurden keine Versuche angestellt; das Verhalten des Propylenoxyds rechtfertigt aber die gemachte Voraussetzung vollkommen, denn obgleich dasselbe sich in 3 Volume Wasser wohl auflöst, so scheidet es sich dennoch bei Zusatz von Pottasche wieder unverändert aus. Die Bildung des Propylen-glycols geht erst bei 7—8stündigem Erhitzen auf 100° vor sich.

Wie vorliegende Untersuchung zeigt, erleidet also die durch die Lage des Sauerstoffatoms bedingte charakteristische Eigenthümlichkeit der Oxyde zu direkter Vereinigung mit Zunahme des Molekulargewichts nur eine ganz geringe Einbusse, kommt aber nicht ganz abhanden. Die Hydratation z. B. des Dimethyläthylenoxyds verläuft etwas schneller, als die des Methyläthyläthylenoxyds, und letztere wiederum besser, als die des Methylpropyläthylenoxyds. Doch den bedeutendsten und hauptsächlichsten Einfluss auf die genannte Eigenthümlichkeit der Oxyde übt immer die Struktur der beiden unmittelbar mit dem Sauerstoff verbundenen Kohlenstoffatome aus.

Jawein.

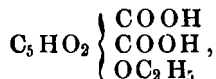
Ueber Nitrophenyläther der dreibasischen Ameisensäure von A. Weddige (*Journ. pr. Chem.*, N. F., 26, 444). Zur Darstellung des Orthonitrophenyläthers werden 2 Aequivalente Chloroform und 3 Aequivalente Nitrophenolkalium mit der 4—6fachen Menge Alkohols 10 Stunden im geschlossenen Rohr auf $140—150^{\circ}$ erhitzt. Das von Chloroform und Alkohol durch Erwärmen befreite Reaktionsprodukt wird mit kohlen-saurem Natron ausgekocht und dann aus Alkohol umkrystallisirt. Der Aether ist auch in heissem Alkohol schwer löslich und krystallisirt daraus beim Erkalten in feinen farblosen Nadeln, die bei 182° schmelzen. Der Paranitrophenyläther wird am besten aus heissem Benzol umkrystallisirt; er ist in Alkohol noch schwerer löslich als jener. Sein Schmelzpunkt liegt bei 232° . Durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure gehen die Nitrophenyläther in krystallisirte Basen über, welche, zumal auf die Fähigkeit hin, bei der Oxydation Farbstoffe zu liefern, näher untersucht werden sollen.

Schotten.

Darstellung von Chlorkohlensäuremethyläther, Notiz von A. Klepl (*Journ. pr. Chem.*, N. F., 26, 347). Chlorkohlenoxyd wird in wenige Cubikcentimeter, reinen, durch Eiswasser gekühlten Chlorkohlensäuremethyläthers geleitet und diesem nach und nach kleine Mengen Methylalkohol zugefügt. Nach Verbrauch von 150 ccm Alkohol wird zweckmässig eine neue Operation angefangen. Der so dargestellte Chlorkohlensäuremethyläther siedet nach wenigen Destillationen im Linnemann'schen Apparat bei 71—71.5°. Das Chlorkohlenoxyd wurde nach der Vorschrift von Wilm und Wischin (*Ann. Chem.* 147, 150) hergestellt und durch Ueberleiten über erwärmtes Antimon von Chlor befreit. Chlorkohlensäureäthyläther lässt sich nach der beschriebenen Methode ebenfalls mit Vortheil darstellen. Schotten.

Wirkung des Natriumäthylates auf symmetrisches dibrombernsteinsaures Natrium von E. Mulder und H. J. Hamburger (*Rec. trav. chim.* 1, 154—155). In 25 g circa 98procentigen Alkohol wurden 0.2875 g Natrium gelöst, alsdann mit 1 g trockenem Natriumdibromsuccinat unter später zu beschreibenden Bedingungen zusammengebracht. Die entstandene gelatinöse Masse ward nach Wasserzusatz abfiltrirt und die Lösung mit Alkohol gefällt; die neuentstandene, gelatinöse Fällung stellte nach dem Auswaschen mit Alkohol und Trocknen im Vacuum eine voluminöse, sehr hygroskopische Masse dar von der Zusammensetzung $\text{NaO} \cdot \text{CO} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{ONa}$, das ist äthoxybrombernsteinsaures Natrium (monobromoäthylmalate). Das letzte Bromatom scheint sich also schwieriger ersetzen zu lassen. Gabriel.

Die Mekonsäure und einige Derivate derselben von E. Mennel (*Journ. pr. Chem.* N. F. 26, 449—473). Leitet man in die in dem doppelten Gewicht Alkohol suspendirte, vollkommen trockene Mekonsäure so lange Salzsäuregas, bis sich aus der anfangs eingetretenen Lösung Krystalle abscheiden, so hat sich vorzugsweise der bei 179° schmelzende Monoäthyläther gebildet. Bei weiterer Einwirkung der Salzsäure entsteht der Diäthyläther, Schmelzpunkt 111.5°. Durch Digestion des Silbersalzes dieses Aethers mit Jodäthyl wird auch der Wasserstoff des alkoholischen Hydroxyls durch Aethyl ersetzt; es entsteht der schon diese *Berichte* XIV, 1408 von Ost erwähnte Mekonsäuretriäthyläther. Anhaltendes Kochen mit Wasser verwandelt diesen Aether in die zweibasische Aethylmekonsäure,



Schmelzpunkt 200°. Sie ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwieriger in Aether. Auch die Salze sind leicht löslich mit Ausnahme des Kupfersalzes und des mit 1½ Molekülen Wasser krystalli-

sirten Bleisalzes. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt geht die Säure unter Kohlensäureabspaltung in die in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht lösliche, bei 240° schmelzende Aethylkomensäure über. Das Silbersalz dieser Säure krystallisiert aus heissem Wasser in Nadeln mit $2\frac{1}{2}$ Molekülen Wasser. Mit concentrirter Salzsäure im Rohr auf 120° erhitzt geht die Säure in Komensäure über. Wird der oben erwähnte Mekonsäuremonoäthyläther, in heissem Wasser gelöst, mit Ammoniak übergossen, so scheidet sich auf Zusatz von Salzsäure Monomekonaminsäure krystallinisch aus. Mit zwei Molekülen Ammoniak verbindet sich dieselbe zu einem basischen Ammoniaksalz. Die Säure wie das Salz sind sehr unbeständig; beim Eindampfen der wässrigen Lösung entsteht Mekonsäure. Wird Mekonsäure in Gegenwart von Wasser mit Brom behandelt, so bildet sich unter Abspaltung von Kohlensäure die in Blättchen krystallisierende Bromkomensäure neben der in grossen Krystallen ausfallenden Bromoxylbromkomensäure, $C_5HBrO_2 \left\{ \begin{array}{l} COOH \\ OBr \end{array} \right. + 3 H_2O$. Die letztere geht unter der Einwirkung reducirender Agentien, und zwar schon durch schweflige Säure in Bromkomensäure über. Der Aethyläther der Bromoxylsäure entsteht in analoger Weise aus Mekonsäureäther. Für sich oder mit Wasser erhitzt geht er in den in weissen Nadeln krystallisirenden, bei 140° schmelzenden Bromkomensäureäther über, welcher sich auch aus dem Silbersalz der Bromkomensäure und Jodäthyl darstellen lässt. Auf den Di- und Triäthyläther der Mekonsäure wirkt Brom nicht ein.

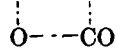
Schotten.

Einwirkung von Säureanhydriden auf Aldehyde, Acetone und Oxyde von A. P. N. Franchimont (*Rec. trav. chim.* 1, 243 bis 251). Aus den durch mehrstündige Einwirkung bei Wasserbadtemperatur erzielten Produkten von Benzoylchlorid auf Aethyl- oder Paraäthyl- oder Valeraldehyd, oder Aceton liessen sich ausser Benzoesäure und eventuell den bekannten Condensationsprodukten des Acetons keine definirten Körper isoliren, ebenso wenig aus Benzoylbromid oder Acetylchlorid und Aceton. Die von Wurtz, Simpson (1858) und Tawildaroff (1874) dargestellten Additionsprodukte von Chlor- oder Bromacetyl und Aldehyd konnten auch aus Paraldehyd erhalten werden und wurden genauer untersucht. Das Acetylchloridaldehyd entsteht durch 6 stündige Digestion der beiden Componenten bei 100° und siedet nach wiederholter Destillation der mittleren (120—124°) Fraktionen des Reaktionsproduktes unter geringer Zersetzung bei 121.5° unter 746 mm Druck und zeigt die Dichte 1.114 bei 15°; von Wasser wird es leicht zersetzt und giebt bei Digestion mit Silbernitratlösung den ganzen Chlorgehalt ab, während es bei der Carius'schen Halogenbestimmung einen schwer zersetzlichen, nach Chlorpikrin riechenden Körper bildet; die höher siedenden (über 124°) Fraktionen enthalten

Aethylidendiacetat, welches sich auch aus Essigsäureanhydrid und Paraldehyd (besser Aldehyd) bereiten lässt, unzersetzt bei 167° und 744 mm Druck siedet und die Dichte 1.073 bei 15° besitzt; die niedriger siedenden (unter 120°) Fraktionen scheinen nur aus Chloracetyl und Aldehyd zu bestehen. — Die besprochenen Verbindungen werden den durch Addition zweier Säureanhydride entstehenden Körpern zur Seite gestellt und zerfallen durch Hitze allgemein in beständigere Substanzen oder in die Componenten; so zerfällt auch Benzöbutter-säureanhydrid bei der Destillation in Benzoë- und Buttersäure.

Gabriel.

Untersuchungen über die ungesättigten Säuren von Rudolph Fittig. Sechster Theil. (*Ann.* 216, 26 — 199). Verfasser theilt in Verbindung mit einer Reihe von Schülern die Fortsetzung seiner ausgedehnten Untersuchungen über ungesättigte Säuren mit. Es handelte sich dabei zunächst darum, durch eine grössere Zahl von Thatsachen festzustellen, dass in den Lactonen und Lactonsäuren der Ring C . C . C



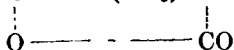
charakteristischer Bestandtheil ist und dass Lactonbildung eintritt, sobald ein Hydroxyl an einem in γ -Stellung zu einer Carboxylgruppe befindlichen Kohlenstoff vorhanden ist. Ferner sollte untersucht werden, ob auch lactonartige Bindung zwischen zwei Kohlenstoffen, die in δ -Stellung sich befinden, eintreten kann.

1. Ueber zwei neue Caprolactone von Leo Guttstein. Aus Natriumacetessigäther und α -Brompropionsäureäther (erhalten durch Erhitzen von Propionsäure mit der berechneten Menge Brom auf 130°, Vermischen des farblosen Produkts mit absolutem Alkohol, Sättigen mit Salzsäuregas und nach Verjagung des überschüssigen Alkohols Fällen mit Wasser und Destillation des abgeschiedenen Aethers, der bei 162° siedete) wurde nach bekannter Methode β -Methylacetsuccinsäureäther, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} \begin{array}{l} \text{CO}_2 \text{C}_2 \text{H}_5 \\ \text{CH}(\text{CH}_3) \end{array} \cdot \text{CO}_2 \text{C}_2 \text{H}_5$, dargestellt, der bei 262 — 263° siedende Aether mit Salzsäure zersetzt und die erhaltene β -Acetoisobuttersäure, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \begin{array}{l} \text{CO}_2 \text{H} \\ \text{CH}_3 \end{array}$, um daraus die Oxysäure, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \begin{array}{l} \text{CO}_2 \text{H} \\ \text{CH}_3 \end{array}$, die ihrerseits unter Wasserabspaltung in das Lacton übergehen musste, zu gewinnen, mit Natriumamalgam bei gelinder Wärme so reducirt, dass durch vorsichtigen Schwefelsäurezusatz die Flüssigkeit schwach alkalisch gehalten wurde. Nach beendigter Einwirkung wurde die Flüssigkeit angesäuert, aufgeköcht, Pottasche bis zur alkalischen Reaction hinzugefügt und mit Aether ausgeschüttelt. Nach Verjagung des Aethers

bleibt das symmetrische Caprolacton, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_3$,

$$\begin{array}{c} \text{O} \text{---} \text{---} \text{CO} \\ | \qquad \qquad | \end{array}$$

als eine bei 206° siedende, bei -17° noch nicht erstarrende Flüssigkeit, die in 20—25 Volumen Wasser sich löst, beim Erwärmen der wässerigen Lösung zunächst sich zum Theil wieder ausscheidet, um bei 80° sich wieder klar zu lösen. Beim Kochen mit Basen geht das Lacton über in α -Methyl- γ -oxyvaleriansäure, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2\text{H}$, deren Baryumsalz ein allmählich glasartig erstarrender Syrup und deren Silbersalz ein schnell sich schwärzendes, ziemlich leicht lösliches Salz ist. — Das β -Methylvalerolacton, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2$, konnte nicht in reinem Zustande darge-

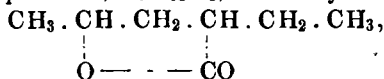


stellt werden, weil es nicht gelang, den als Ausgangsmaterial benutzten

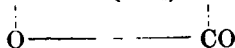
α -Methylacetsuccinsäureäther, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C} \cdot (\text{CH}_3) \cdot \begin{array}{l} \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{CO}_2 \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$

rein zu gewinnen. Er sollte aus Jodmethyl und Natriumacetsuccinsäureäther bereitet werden, allein schon der Acetsuccinsäureäther zersetzt sich etwas bei der Destillation, wie es auch der oben erwähnte β -Methylacetsuccinsäureäther thut, und in erhöhtem Maasse zersetzt sich der α -Methylacetsuccinsäureäther. Es wurde deshalb der unreine, nicht völlig methylirte Aether mit Salzsäure verseift, dann reducirt u. s. w. und so ein Gemenge von Valerolacton und Caprolacton, welches bei 205—212° siedete und durch Fraktionirung nicht getrennt werden konnte, erhalten.

2. Ueber ein neues Hepto- und Octolacton von Sidney Young. Das Heptolacton, $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_2$, α -Aethylvalerolacton,

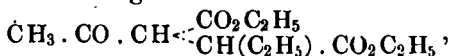


wurde aus dem aus Brombuttersäureäther und Natriumacetessigäther dargestellten β -Aethylacetsuccinsäureäther durch Verseifen mit Salzsäure, Reduciren der entstandenen Aethylacetpropionsäure mit Natriumamalgam u. s. w. gewonnen. Das Lacton siedet bei 219.5°, erstarrt nicht bei -18°, besitzt bei 16° das specifische Gewicht 0.992, ist ziemlich schwer in Wasser löslich und liefert beim Kochen mit Basen Oxyheptylsäure, deren Baryumsalz ein allmählich erhärtender Syrup ist und sich leicht unter Bildung von Baryumcarbonat zersetzt und deren Silbersalz ein ziemlich leicht löslicher Niederschlag ist. Die freie Oxyheptylsäure zerfällt schon bei gewöhnlicher Temperatur zum grössten Theil in Lacton und Wasser. — Das Octolacton, $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2$, α -Aethyl- β -methylvalerolacton, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, wurde aus dem

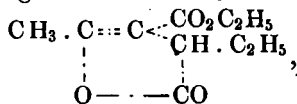


durch Methylierung des β -Aethylacetsuccinsäureäthers gewonnenen Methyläthylacetsuccinsäureäther durch Verseifung, Reduktion u. s. w., wenn auch in nicht ganz reinem Zustande, gewonnen. Das Lacton siedet bei 227—228° und liefert mit Basen die Oxyoctylsäure.

3. Ueber eine eigenthümliche Zersetzung der substituirten Acetessigäther von Demselben. Beim Stehenlassen der durch Verseifung des β -Aethylacetsuccinsäureäthers erhaltenen Aethylacetopropionsäure im Exsiccator bei niederer Temperatur beobachtete Verfasser die Abscheidung einer krystallisirenden Säure neben der erwähnten flüssigen Verbindung. Diese neue Säure, welche Ketolactonsäure genannt wird, entsteht nicht bei der Verseifung des reinen Aethers mit Salzsäure, sondern bildet sich (als Aethyläther) bei der Destillation des Aethylacetsuccinsäureäthers. Es wurde nämlich bei jedesmaliger Wiederholung der Destillation das Auftreten von unter 100° siedenden Produkten, die als Aethylalkohol erkannt wurden, und höher siedenden Produkten (oberhalb 265°) beobachtet und gerade diese hochsiedenden Stoffe lieferten beim Erhitzen mit Salzsäure die Ketolactonsäure in grosser Menge. Die neue Säure, $C_8H_{10}O_4$, bildet farblose, glänzende Krystalle, schmilzt bei 181° und ist kohlen-sauren Salzen gegenüber eine einbasische Säure. Das Baryumsalz, $(C_8H_9O_4)_2Ba + 2H_2O$, bildet sehr leicht in Wasser, nicht in Alkohol lösliche, verwitternde Krystalle, das Silbersalz, $C_8H_9O_4Ag$, ist ein weisser, schnell krystallinisch werdender, schwer löslicher Niederschlag. Setzt man zur Säure Barytwasser, so findet beim Erwärmen Abscheidung von Baryumcarbonat statt. Lässt man jedoch Barytwasser auf die Säure nur bei gewöhnlicher Temperatur einwirken, so erzeugt Silberlösung in der durch Kohlensäure vom überschüssigen Baryt befreiten Lösung einen körnigen Niederschlag des Salzes $C_8H_{10}Ag_2O_5$, das beim Erwärmen auf 60° sich zersetzt. Beim Kochen mit Barytwasser geht die Ketolactinsäure unter Kohlensäureabspaltung in das Salz der Säure $C_7H_{12}O_3$ über. Die Constitution der Ketolactonsäure erklärt Verfasser durch folgende Reaktionen:



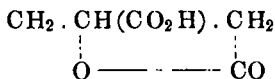
Aethylsuccinsäureäther geht über in C_2H_6O und



Ketolactonsäureäther, der beim Erhitzen mit Salzsäure zur Ketolactonsäure verseift wird.

4. Lactone aus Allylmalonsäure, Diallylmalonsäure und Diallylessigsäure von Ed. Hjelt sind im Wesentlichen von Hrn. Hjelt in *diesen Berichten* XV, 621 u. f. beschrieben.

5. Ueber Itamalsäure, Paraconsäure und Aconsäure von Alexander Beer. Nach Swarts erhält man beim Erhitzen einer verdünnten Lösung von Itamonochlorbrenzweinsäure, $C_5H_7ClO_4$, mit Calciumcarbonat, bis die Kohlensäureentwicklung aufhört, Eindampfen der mit etwas Kalkwasser völlig neutralisirten Lösung und Fällen mit Alkohol itamalsäuren Kalk, während aus dem Filtrat durch etwas Aether paraconsaurer Kalk sich ausscheidet. Durch genaue Zersetzung des itamalsäuren Kalks mit Oxalsäure und Verdunstenlassen der Lösung soll die freie Itamalsäure in leicht zerfliesslichen, bei $60-65^0$ schmelzenden Krystallen erhalten werden können. Die Paraconsäure soll im Gegensatz zur Itamalsäure schwer löslich in Aether sein und bei ca. 70^0 schmelzen. Die Salze der Paraconsäure, $C_5H_6O_4$, besitzen nach Swarts grosse Tendenz, in die um H_2O reichere Itamalsäure überzugehen, nur das Kalksalz und das Silbersalz haben grössere Beständigkeit. Verfasser hat die Versuche von Swarts wiederholt und als Ausgangsmaterial Itamonobrombrenzweinsäure (durch sechstägiges Stehenlassen von Itaconsäure mit bei 0^0 gesättigter Bromwasserstoffsäure gewonnen) angewendet und beim Kochen mit Calciumcarbonat ausschliesslich itamalsäuren Kalk, $C_5H_6O_4Ca + H_2O$, erhalten, welcher erst bei 180^0 und dann nur sehr langsam das Krystallwasser verliert, in Wasser sehr schwer löslich ist, beim Kochen seiner Lösung in Pulverform sich abscheidet, aber beim langsamen Verdampfen derselben, namentlich wenn er nicht ganz rein ist, noch etwas Bromcalcium enthält, bis zum dicken Syrup sich einengen lässt, ohne sich auszuscheiden. Bei der Zersetzung dieses Salzes durch Oxalsäure nach der Vorschrift von Swarts wurde jedoch keine Itamalsäure ($C_5H_8O_5$), sondern stets und lediglich Paraconsäure, $C_5H_6O_4$, erhalten. Man kann diese jedoch bequemer und in fast theoretischer Ausbeute darstellen, wenn man Itabrombrenzweinsäure mit der 10fachen Menge Wasser mehrere Stunden am Rückflusskühler kocht, nach dem Erkalten die entstandene Bromwasserstoffsäure mit der berechneten Menge Silberoxyd entfernt, etwas gelöstes Silberoxyd durch Schwefelwasserstoff beseitigt und eindampft. Der Paraconsäure wird die Constitution

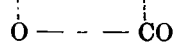


zugeschrieben. — Die aus Itadibrombrenzweinsäure dargestellte Aconsäure, $C_5H_4O_4$ (Schmelzpunkt $163-164^0$), deren Natriumsalz in grossen, asymmetrischen Tafeln krystallisirt, wird durch längeres Kochen mit Wasser zersetzt. Mit Brom vereinigt sie sich auch bei Abwesenheit von Wasser nicht und durch Natriumamalgam wird sie in eine ölige Säure übergeführt, deren Reinigung nicht möglich war.

6. Ueber das Phenylbutyrolacton und die Phenylparaconsäure von Harry W. Jayne. Um seine Ansicht, dass die von

Perkin dargestellte Phenylcrotonsäure und Phenylisocrotonsäure gerade umgekehrt constituirt seien, wie Perkin annimmt, dass die Phenylcrotonsäure die Constitution $C_6H_5 \cdot CH = C \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{C O}_2H \end{array}$, die Isophenylcrotonsäure aber $C_6H_5 \cdot CH = CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ besitze und ein Lacton zu bilden im Stande sei, durch den Versuch zu erweisen, hat Verfasser mit Hilfe der Perkin'schen Reaction die letztere Säure dargestellt. Es zeigte sich dabei, dass man eine viel bessere Ausbeute erhält, wenn man Benzaldehyd statt mit Bernsteinsäureanhydrid und bernsteinsaurem Natrium mit Essigsäureanhydrid und Natriumsuccinat im Oelbad fünf Stunden lang auf $125 - 130^\circ$ am Rückflusskühler erhitzt. Das in Wasser gelöste Reaktionsprodukt wird mit Aether ausgeschüttelt, der ätherischen Lösung die sauren Verbindungen durch Sodalösung entzogen und die alkalische, wässrige Flüssigkeit mit Salzsäure angesäuert. Es entsteht ein reichlicher Niederschlag, der ausser der Phenylcrotonsäure noch eine andere von Perkin, der bei viel höherer Temperatur operirte, nicht beobachtete Säure, die Phenylparaconsäure, enthält. Diese beiden Säuren sind durch Schwefelkohlenstoff, worin die Phenylparaconsäure unlöslich ist, leicht zu trennen. Das Natriumsalz der letzteren Säure ist übrigens in der wässrigen Lösung des Reaktionsproductes noch enthalten, woraus die Säure durch Fällen mit Salzsäure gewonnen werden kann.

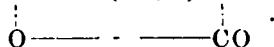
Die Isophenylcrotonsäure ist kaum in kaltem, schwer in kochendem Wasser löslich und krystallisirt daraus in langen, dünnen Nadeln; sie löst sich sehr leicht in Alkohol und Aether, schmilzt bei 86° und siedet fast unzersetzt bei 302° . Das Baryumsalz, $(C_{10}H_9O_2)_2Ba + 3H_2O$, bildet leicht lösliche, grosse Krystalle, das Calciumsalz, $(C_{10}H_9O_2)_2Ca + 3H_2O$, sehr leicht lösliche Nadeln, die das letzte halbe Molekül H_2O nicht ohne Zersetzung verlieren. Mit Bromwasserstoff vereinigt sich die Säure sehr leicht zu Phenylbrombuttersäure, $C_{10}H_{10}BrO_2$, welche bei 69° schmilzt und leicht Bromwasserstoffsäure abgibt. Beim kurzen Kochen mit Wasser, augenblicklich beim Uebergiessen mit verdünnter Sodalösung geht die gebromte Säure in das Phenylbutyrolacton, $C_6H_5 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2$,



über (vergl. Pechmann, *diese Berichte* XV, 890). Das Lacton schmilzt bei 37° , siedet bei 306° , ist etwas in kochendem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether löslich und krystallisirt aus Schwefelkohlenstoff in rhombischen Tafeln ($a : b : c = 0.6106 : 1 : 0.426$; Formen: $P, \infty P \tilde{2}, \infty P \infty, \infty P \infty, \frac{1}{2} P \infty, 0 P$). Es besitzt angenehmen, aromatischen Geruch und verwandelt sich beim Kochen mit Basen in die Phenylloxybuttersäure. Das Baryumsalz dieser Säure, $(C_{10}H_{11}O_3)_2Ba$, ist ein sprödes Gummi, das Silbersalz, $C_{10}H_{11}O_3Ag$,

ein weisser, lichtbeständiger Niederschlag. Die freie Säure lässt sich aus dem Baryumsalz durch Zersetzen mit Salzsäure bei 0° und Ausschütteln mit Aether gewinnen. Sie krystallisirt aus Schwefelkohlenstoff in durchsichtigen, flachen Krystallen, schmilzt bei 70°, geht aber schon bei 65 — 70° langsam in das Lacton über. — Die Isophenylcrotonsäure vereinigt sich mit Brom zu der bei 138° schmelzenden Phenylidibrombuttersäure, $C_{10}H_{10}Br_2O_2$. Durch anhaltende Einwirkung von Natriumamalgam lässt sich aus Isophenylcrotonsäure die Phenylbuttersäure, $C_{10}H_{12}O_2$, gewinnen, welche ziemlich löslich in warmem Wasser ist und daraus in langen Blättchen krystallisirt, bei 47.5° schmilzt und bei ca. 290° siedet. Ihr Calciumsalz ist amorph, ihr Baryumsalz bildet dünne Blättchen, beide Salze aber zersetzen sich schon bei 100°.

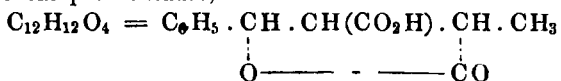
Die Phenylparaconsäure, $C_{11}H_{10}O_4$, ist stets das Hauptprodukt bei der Darstellung der Isophenylcrotonsäure. Sie löst sich ziemlich leicht in warmem Wasser und krystallisirt daraus in langen, glänzenden Nadeln, die bei 99° schmelzen, aber $\frac{1}{4}$ Molekül H_2O enthalten, das sie bei 100° verlieren, um dann bei 109° zu schmelzen. In Alkohol und Aether ist die Säure sehr leicht löslich, in Schwefelkohlenstoff völlig unlöslich. Als Lactonsäure giebt sie beim Neutralisiren mit kohlen sauren Salzen mit einem Aequivalent Base Salze. So bilden das Baryumsalz, $(C_{11}H_9O_4)_2Ba + 3H_2O$, leicht lösliche, glänzende, das Calciumsalz, $(C_{11}H_9O_4)_2Ca + 2H_2O$, seidenglänzende Krystalle. Beim Erhitzen auf 140° geht dasselbe in isophenylcrotonsäures Salz über. Das Silbersalz, $C_{11}H_9O_4Ag$, ist ein weisser, lichtbeständiger, flockiger Niederschlag. Beim Kochen der Phenylparaconsäure mit Barytwasser entsteht das phenylitamsäure Baryum, $C_{11}H_{10}O_5Ba + 2H_2O$, welches vierseitige, in Wasser schwer lösliche Tafeln bildet. Das in analoger Weise dargestellte phenylitamsäure Calcium ist wasserfrei. Das Silbersalz, $C_{11}H_{10}O_5Ag_2$, ist ein weisser, flockiger Niederschlag, der bei wiederholtem Umkrystallisiren krystallinisch wird. Die freie Phenylitamsäure existirt nicht. Beim langsamen Erhitzen zerfällt die Phenylparaconsäure bei 150° beginnend unter Entwicklung von Kohlensäure in Isophenylcrotonsäure und wenig Phenylbutyrolacton. Die Constitution der Phenylparaconsäure ist $C_6H_5 \cdot CH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2$



7. Ueber die Phenylloxypivalinsäure von Rud. Fittig und W. Jayne. Da bei der Darstellung der Isophenylcrotonsäure eine bessere Ausbeute bei Ersetzung des Bernsteinsäureanhydrids durch Essigsäureanhydrid erzielt wurde, da ferner als Hauptprodukt die Phenylparaconsäure entsteht, die fast ausschliesslich sich bildet, wenn die Reaktion im Wasserbade ausgeführt wird, so nimmt Fittig an

dass bei der Perkin'schen Reaktion das Essigsäureanhydrid sich überhaupt nicht an der Reaktion beteiligt und dass zunächst eine Aneinanderlagerung von Benzaldehyd und Natriumsalz nach Art der Aldolbildung stattfindet: $C_6H_5 \cdot CHO + X \cdot CH \cdot CO_2Na = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot C \overset{X}{\leftarrow} CO_2Na$, dass jedoch meist wegen der zu hohen Reaktionstemperatur dieses erste Produkt unter Wasserabspaltung sich zersetzt. Um für diese Ansicht Anhaltspunkte zu gewinnen, wurde Benzaldehyd mit isobuttersaurem Natrium und Isobuttersäureanhydrid im Wasserbad am Rückflusskühler erhitzt. Perkin hatte seiner Zeit hierbei, weil die Versuchstemperatur sehr hoch gehalten wurde, lediglich β -Butenylbenzol, $C_{10}H_{12}$, erhalten. Das Reaktionsprodukt wurde zunächst alkalisch gemacht, durch Aether der Benzaldehyd entfernt, dann die Flüssigkeit angesäuert, die abgeschiedene Isobuttersäure durch Kochen der Flüssigkeit zum grossen Theil verjagt, das rückständige Oel in Baryumsalz verwandelt und das gereinigte Salz durch Salzsäure zersetzt. Es entstand ein körniger Niederschlag, der die Zusammensetzung $C_{11}H_{14}O_3 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$ besass, also Phenylloxypivalinsäure ist, aus Wasser in glänzenden Nadeln krystallisirt, bei 134° schmilzt und bei wenig höherer Temperatur in Kohlensäure, Wasser und Butenylbenzol sich zersetzt.

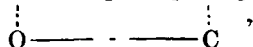
8. Ueber die Phenylhomoparaconsäure von Samuel L. Penfield. Durch achtstündiges Erhitzen von Benzaldehyd, brenzweinsaurem Natrium und Essigsäureanhydrid auf $120-130^\circ$ wurde die Phenylhomoparaconsäure,



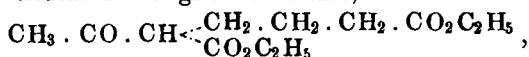
dargestellt. Das Reaktionsprodukt wird in Wasser gelöst, mit Aether, welcher Benzaldehyd, etwas Zimmtsäure und andere saure Körper löst, ausgeschüttelt, die wässrige Flüssigkeit mit Salzsäure versetzt und der Niederschlag aus heissem Wasser umkrystallisirt. Die neue Säure scheidet sich in Blättern ab, ist wenig in kaltem, leicht in kochendem Wasser, in Alkohol und Aether löslich, schmilzt bei 177° und liefert ein ziemlich leicht lösliches Silbersalz, $C_{12}H_{11}O_4Ag$. Mit Calciumcarbonat in der Hitze neutralisirt, liefert sie das ziemlich schwer lösliche phenylhomoitamalsäure Calcium, $C_{12}H_{12}O_5Ca + 3H_2O$, in Nadeln. Das phenylhomoitamalsäure Baryum, $C_{12}H_{12}O_5Ba + 2H_2O$, ist ebenfalls schwer löslich, das Silbersalz, $C_{12}H_{12}O_5Ag_2$, in Wasser unlöslich. Beim langen Zusammenstehen mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure liefert die Phenylhomoparaconsäure eine bei 149° unter Zersetzung schmelzende Säure, $C_{42}H_{13}BrO_4$, die bei gelindem Erwärmen mit Wasser in Kohlensäure, HBr, und die Säure $C_{11}H_{12}O_2$ zerfällt. Erhitzt man Phenylhomo-

paraconsäure über ihren Schmelzpunkt, so entwickelt sie Kohlensäure und es destilliren neben sauren Produkten Benzaldehyd und bei 176 bis 177° siedendes Phenylbutylen, welches wahrscheinlich mit dem von Aronheim (*Ann.* 171, 219) beschriebenen identisch ist und die Constitution $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH:CH \cdot CH_3$ besitzt.

9. Ueber das Deltalacton der normalen Capronsäure von Ludwig Wolff. Durch Reduktion der γ -Acetonbuttersäure hat Verfasser das δ -Lacton der Capronsäure, $CH_3 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2$



dargestellt. Er liess β -Jodpropionsäureäther (aus Glycerinsäure mittelst Jodphosphor gewonnen), der constant bei 202° siedete, auf Natriumacetessigäther einwirken und zerlegte den so erhaltenen, zwischen 265—275° siedenden Acetglutarsäureäther,



mit verdünnter Salzsäure zu γ -Acetbuttersäure, $C_6H_{10}O_3 = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. Diese Säure, eine wasserhelle, dicke Flüssigkeit, siedet bei 274—275°, ist leicht in Wasser, Alkohol und Aether löslich, erstarrt in einer Kältemischung und schmilzt dann bei 13°, zieht mit Begierde Wasser an und liefert ein bei 35—36° schmelzendes Hydrat, $C_6H_{10}O_3 + H_2O$, welches aus Wasser in monosymmetrischen Prismen krystallisirt ($a : b : c = 0.7691 : 1 : 0.8845$; Formen: 110, 001, $\bar{3}23$) und über Schwefelsäure wieder wasserfrei wird. Das Calciumsalz, $(C_6H_9O_3)_2Ca + H_2O$, bildet leicht lösliche, faserige Krystalle, das Zinksalz, $(C_6H_9O_3)_2Zn$, fettig anzufühlende Blättchen, das Silbersalz, $C_6H_9O_3Ag$, schwer lösliche Nadelbüschel. Das Kaliumsalz scheidet sich beim Sättigen seiner Lösung mit Pottasche als Oelschicht ab, die bald zu Blättchen erstarrt. Die Acetbuttersäure wurde mit Natriumamalgam reducirt, nach beendeter Einwirkung die Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, einige Minuten am Rückflusskühler gekocht und mit Aether ausgeschüttelt, weil durch Kaliumcarbonat das entstandene Lacton allmählich in die Oxycapronsäure überging. Die zur Entfernung der freien Säure mit Kaliumcarbonat geschüttelte, ätherische Lösung hinterlässt das Lacton, $C_6H_{10}O_2$, als ein Oel, welches bei 0° erstarrt, dann bei 17—19° wieder schmilzt, bei 230—231° siedet, mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar ist und in wässriger Lösung sich allmählich theilweise in Oxycapronsäure verwandelt. Durch Basen wird es leicht in Oxycapronsäure übergeführt, deren Baryumsalz, $(C_6H_{11}O_3)_2Ba$, amorph ist und deren Silbersalz, $C_6H_{12}O_3Ag$, ein voluminöser, gallertiger Niederschlag ist, aber beim Absaugen der Mutterlauge krystallinisch wird. Die Oxycapronsäure geht ihrerseits in wässriger Lösung theilweise in das Lacton über.

10. Beiträge zur Kenntniss des Cumarins von Gustav Ebert. Das Cumarin löst sich rasch in kochendem Barytwasser und scheidet sich beim Erkalten der Lösung nicht wieder ab, wohl aber schon durch Einleiten von Kohlensäure in die Lösung, wenn man das Kochen nicht zu lange fortgesetzt hat. In kochenden Alkalicarbonaten löst sich Cumarin und giebt mit denselben sehr unbeständige, in Alkohol lösliche Verbindungen. Auch mit Natriumäthylat scheint es sich beim Kochen zu vereinigen. Diesen Verbindungen wird das Cumarin durch Aether nicht entzogen. Um die eigenthümliche Isomerie der zuerst von Perkin aus Cumarin bereiteten Methylcumarinsäure mit der aus Orthocumarinsäure gewonnenen zu studiren, hat Verfasser durch Erhitzen eines Gemisches gleicher Moleküle Natriumäthylat, Cumarin und Jodäthyl die Aethylcumarinsäure, andererseits aus Orthocumarinsäure die Aethylcumarinsäure, $C_{11}H_{12}O_3$, dargestellt. Die Aethylcumarinsäure krystallisirt aus heissem Wasser, worin sie schwer löslich ist, in kleinen Blättchen; aus verdünntem Alkohol in grossen, glänzenden Tafeln, schmilzt bei $101-102^{\circ}$ und geht bei der Destillation, besser bei längerem Erhitzen auf höhere Temperatur, in Aethylcumarinsäure und einen amorphen, indifferenten Körper über. Die Aethylcumarinsäure krystallisirt aus verdünntem Alkohol in langen, seidenglänzenden Nadeln und schmilzt bei $132-133^{\circ}$. Das Calciumsalz der Aethylcumarinsäure, $(C_{11}H_{11}O_3)_2Ca + 2H_2O$, bildet kleine Nadeln (100 Theile seiner Lösung enthalten 2.15 Theile Salz), das Salz der Aethylcumarinsäure, $(C_{11}H_{11}O_3)_2Ca + 2H_2O$, bildet grosse, harte, schwerer lösliche Nadeln (100 Theile seiner Lösung enthalten 0.43 Theile Salz). Das Baryumsalz der Aethylcumarinsäure, $(C_{11}H_{11}O_3)_2Ba + 2H_2O$, ist sehr leicht in Wasser, ziemlich leicht in heissem Alkohol löslich und krystallisirt daraus in grossen, seidenglänzenden Nadeln. Das Salz der Aethylcumarinsäure $(C_{11}H_{11}O_3)_2Ba + 4H_2O$, ist nur mässig leicht in kaltem Wasser, ausserordentlich leicht in Alkohol löslich. Durch Chromsäuremischung werden beide Säuren völlig verbrannt, durch Kaliumpermanganat beide zu Aethylsalicylaldehyd und Aethylsalicylsäure oxydirt, durch Natriumamalgam beide zu Aethylmelilotsäure reducirt, welche sich mit der aus Melilotsäure durch Aethylierung gewonnenen Säure identisch erwies. Die Aethylmelilotsäure krystallisirt aus verdünntem Alkohol in glänzenden Nadeln, schmilzt bei $80-80.5^{\circ}$, bildet ein in Wasser leicht lösliches Baryumsalz, $(C_{11}H_{13}O_3)_2Ba$, welches aus heissem, absoluten Alkohol in warzenförmig gruppirten Nadeln krystallisirt, und ein sehr schwer in kaltem Wasser lösliches Calciumsalz, $(C_{11}H_{13}O_3)_2Ca + 2H_2O$, welches in grossen, glänzenden Prismen krystallisirt. Endlich liefern beide, die Aethylcumarinsäure und die Aethylcumarinsäure, ein und dasselbe Bromadditionsprodukt $C_{11}H_{12}Br_2O_3$, welches bei 155° schmelzende, in Schwefelkohlenstoff schwer lösliche Krystalle

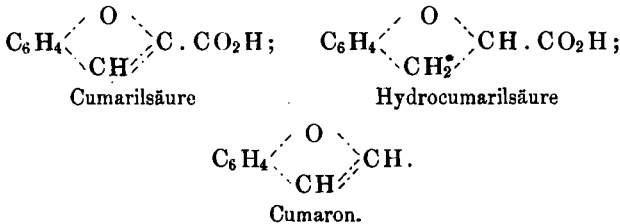
bildet. Es sind demnach alle dargestellten Derivate der Aethylcumarinsäure identisch mit den gleich zusammengesetzten Derivaten der Aethylcumarsäure. Da aber Perkin angiebt, das Bromadditionsprodukt der α -Methylcumarsäure (Methylcumarinsäure) sei verschieden von dem der β -Methylcumarsäure (Methylcumarsäure nach Ebert), so wurden die beiden Methylcumarsäuren dargestellt und ihre Bromadditionsprodukte mit einander verglichen. Sie zeigten sich völlig identisch in Bezug auf ihre Löslichkeit und ihren Schmelzpunkt. (Sie schmelzen unter starker Zersetzung bei 162° .) Unsere Constitutionsformeln reichen für die Erklärung der Verschiedenheit der Cumarinsäure und der Cumarsäure nicht mehr aus, ebenso wenig wie für die der Angelicasäure von der Tiglinsäure.

11. Ueber die Cumarilsäure von Rudolph Fittig und G. Ebert. Durch Addition von Brom zu Cumarin hat Perkin ein Dibromid, $C_9H_6O_2Br_2$, daraus durch Bromwasserstoffabspaltung Bromcumarin, $C_9H_5BrO_2$, endlich aus diesem eine Säure $C_9H_5O_3$, die Cumarilsäure, dargestellt. Diese Säure haben die Verfasser einer erneuten Untersuchung unterzogen. Das Dibromid des Cumarins krystallisirt aus Schwefelkohlenstoff in grossen Prismen, die bei 105° schmelzen und bei 120° Bromdämpfe entwickeln. Es wurde direct in Cumarilsäure übergeführt, indem es allmählich in heisse, alkoholische Kalilauge eingetragen und die Masse dann noch kurze Zeit erwärmt wurde. Nach Verjagung des Alkohols wurde die Säure gefällt und aus 50procentigem Alkohol umkrystallisirt. Sie bildet farblose Nadeln, schmilzt bei $190-191^{\circ}$, destillirt fast ohne Zersetzung bei $310-315^{\circ}$ und ist eine einbasische Säure. Das Baryumsalz, $(C_9H_5O_3)_2Ba + 4H_2O$, ist schwer löslich in Wasser und krystallisirt in perlmutterglänzenden Blättchen, das Calciumsalz, $(C_9H_5O_3)_2Ca + 3H_2O$, ist ebenfalls schwer löslich und krystallisirt in kleinen Nadeln, das Silbersalz, $C_9H_5O_3Ag$, ist ein auch in heissem Wasser schwer löslicher, krystallinischer Niederschlag. Mit Brom verbindet sich die Säure nicht. Dagegen wird sie durch Wasserstoff in die Hydrocumarilsäure, $C_9H_7O_3$, übergeführt. Von Kaliumpermanganat wird sie völlig verbrannt, von schmelzendem Kaliumhydrat in Salicylsäure und Essigsäure gespalten.

Die Hydracumarilsäure, $C_9H_7O_3$, durch Natriumamalgam aus der Cumarilsäure dargestellt und nach dem Ansäuern mit Aether ausgeschüttelt, ist ziemlich leicht in Wasser löslich und krystallisirt daraus in perlmutterglänzenden Blättchen, destillirt leicht mit Wasserdämpfen, schmilzt bei 116.5° , siedet unter theilnehmender Zersetzung, anscheinend in Phenol, bei $298.5-300.5^{\circ}$ und nimmt keinen Wasserstoff mehr auf. Ihr Baryumsalz, $(C_9H_7O_3)_2Ba + 2H_2O$, ist leicht löslich und krystallisirt in kleinen Tafeln, ebenso ihr Calciumsalz, $(C_9H_7O_3)_2Ca + 2H_2O$; ihr Silbersalz, $C_9H_7O_3Ag$, ist auch in

heissem Wasser sehr schwer löslich und krystallisirt daraus in kleinen, glänzenden, lichtbeständigen Krystallen. Ihr in Wasser unlöslicher Aethyläther, $C_9H_7O_3 \cdot C_2H_5$, schmilzt bei 23° , siedet bei 273° und ist in Natronlauge nur sehr langsam und unter Zersetzung in die Säure löslich. Essigsäureanhydrid wirkt auf den Aether nicht ein. Es ist durch diese beiden Thatsachen das Vorhandensein eines Phenolhydroxyls in der Hydrocumarilsäure, die der Cumarsäure isomer ist, schon sehr unwahrscheinlich gemacht.

Wird Cumarilsäure mit Kalk erhitzt, so spaltet sie sich glatt in Kohlensäure und Cumaron, C_8H_6O . Das Cumaron ist ein farbloses, bei -18° nicht erstarrendes, bei $168.5-169.5^\circ$ siedendes Oel, leicht flüchtig mit Wasserdämpfen und vollkommen unlöslich in Natronlauge. Es ist also kein Phenol. Es verbindet sich leicht mit Brom zu einem Cumarondibromid, $C_8H_6Br_2O$, welches aus Schwefelkohlenstoff in grossen, farblosen Prismen krystallisirt, bei 86° schmilzt und beim Aufbewahren sich zersetzt. — Die Hydrocumarilsäure zersetzt sich nicht glatt bei der Destillation mit Kalk und liefert neben grossen Mengen von Kohle eine geringe Menge von Phenol. — Da die Cumarilsäure und ihre Derivate kein Phenolhydroxyl enthalten, giebt Fittig vorläufig für diese Körper folgende Constitutionsformeln:



12. Ueber die Hydropiperinsäure und Piperhydronsäure von Eugen Bari. Verfasser hat die Beobachtung gemacht, dass, wenn man die Reduktion der Piperinsäure durch Natriumamalgam in stark alkalischer Lösung, also ohne stets die freie Natronlauge abzustumpfen, vor sich gehen lässt, man eine von der von Fittig beschriebenen Hydropiperinsäure verschiedene mit derselben isomeren Hydropiperinsäure, die als β -Säure bezeichnet wird, erhält. Während die α -Hydropiperinsäure bei 78° schmilzt, schmilzt die β -Säure bei $130-131^\circ$. Dieselbe ist in allen Lösungsmitteln schwerer löslich als die α -Säure und krystallisirt in langen, dünnen Nadeln. Ihr in kaltem Wasser sehr schwer lösliches Calciumsalz krystallisirt in Nadelbüscheln. Ihr Ammoniumsalz ist beträchtlich leichter löslich als das Salz der α -Säure, eignet sich daher zur Trennung beider Säuren und scheidet

sich in sehr dünnen Nadeln aus. Erhitzt man die α -Säure mehrere Stunden mit 10 Theilen 10procentiger Natronlauge im Wasserbade, so geht sie vollständig in die β -Säure über. Die α -Hydropiperinsäure vereinigt sich bei 0° mit 2 Atomen Brom zu $C_{12}H_{12}O_4Br_2$, Dibrompiperhydronsäure, wie bereits Fittig mitgetheilt hat, dagegen liefert die β -Hydropiperinsäure, unter denselben Bedingungen mit Brom behandelt, unter Bromwasserstoffentwicklung Monobrom- β -Hydropiperinsäure, $C_{12}H_{11}BrO_4$, welche aus heissem Benzol in gestreiften Blättchen krystallisirt, bei 170—171° ohne Zersetzung schmilzt und in Alkalicarbonaten sich leicht löst.

Behandelt man die β -Hydropiperinsäure oder deren Bromderivat längere Zeit mit überschüssigem Natriumamalgam, so erhält man die noch unbekannte, gesättigte Säure der Piperinsäure, die Piperhydronsäure, $C_{12}H_{14}O_4$, welche aus verdünntem Alkohol in kleinen, dünnen Tafeln krystallisirt und bei 96° schmilzt. Ihr Calciumsalz, $(C_{12}H_{13}O_4)_2Ca + H_2O$, ist in kaltem Wasser sehr schwer, leichter in heissem Wasser löslich und krystallisirt daraus in kleinen Kryställchen. Es hält bei 100° noch $1H_2O$ zurück und zersetzt sich bei 130°.

13. Ueber die Einwirkung von Schwefelsäure auf Zimmtsäure in der Wärme von Ernst Erdmann. Durch Erhitzen der Zimmtsäure mit ca. 4 Theilen Schwefelsäure und 4 Theilen Wasser an Rückflusskühler hat Verfasser eine neue Säure, Distyrensäure, $C_{17}H_{16}O_2$ und einen Kohlenwasserstoff, Distyrol, $C_{16}H_{16}$, erhalten. Nach längerem Erhitzen (sobald das nach dem Erkalten auf der Oberfläche sich abscheidende Oel keine Krystalle mehr absetzt) wird das abgeschiedene Oel mit Aether verdünnt, die ätherische Lösung durch Schütteln mit Natriumcarbonatlösung von der Säure befreit und aus der Sodalösung die Säure gefällt. Um sie von noch vorhandener Zimmtsäure zu befreien, wird sie in das Kalksalz verwandelt und dieses durch Auskochen mit Wasser von dem in heissem Wasser leicht löslichen zimmtsaurem Kalk getrennt. Darauf wird das Kalksalz durch Natriumcarbonat in das Natriumsalz übergeführt und dieses mit Salzsäure zersetzt. Die freie Säure $C_{17}H_{16}O_2$ ist eine amorphe, beim Erwärmen erweichende, bei 50° völlig geschmolzene Substanz, kaum löslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig, schwerer in Ligroin. Ihre Salze sind ebenfalls amorph. Das Calciumsalz, $(C_{17}H_{15}O_2)_2Ca$, ist sehr wenig auch in kochendem Wasser löslich, das Baryumsalz, $(C_{17}H_{15}O_2)_2Ba$, ist weit leichter löslich, das Silbersalz, $C_{17}H_{15}O_2Ag$ ist leicht empfindlich. Der Aethyläther, $C_{17}H_{15}O_2 \cdot C_2H_5$, ist ein dicker Syrup. — Die Säure ist fast ohne jede Zersetzung destillirbar, bei der Oxydation liefert sie Benzoësäure.

Das Distyrol, $C_{16}H_{16}$, ist eine farblose, blau fluorescirende, bei 310—312° siedende Flüssigkeit vom specifischen Gewicht 1.027 bei 0°.

1.016 bei 15⁰, wird bei der Oxydation in Benzaldehyd und Benzoë-säure übergeführt und vereinigt sich mit Brom zu einem bei 102⁰ schmelzenden, in seidenglänzenden Nadeln krystallisirenden, in Aether, Schwefelkohlenstoff und Benzol sehr leicht, in heissem Alkohol, Essigsäure und Ligroin leicht löslichen Dibromid, C₁₆H₁₆Br₂. Bei längerem Erhitzen am Rückflusskühler zersetzt sich das Distyrol in Toluol Styrol (erkannt durch sein Dibromid, C₈H₈Br₂), Cumol (Isopropylbenzol, erkannt durch die Sulfosäure) und höher siedende Produkte.

Pinner.

Untersuchung eines Honigs aus Sumatra von A. P. N. Franchimont (*Rec. trav. chim.* 1, 223). (Aus *Tijdschr. v. d. Nederl. Maatsch. ter. bev. v. Nijerheid.* 4^{de} Reeks, Deel VI, blz. 326.) Das Objekt rührt von der *Apis indica* her, befand sich schon in partieller Gährung, enthielt Wasser, Dextrose, Levulose, kleine Mengen Wachs, Pollenkörner, Pflanzentheile, weder Saccharose noch Dextrin und gab 0.23 pCt. Asche.

Gabriel.

Ueber einige aus dem Reis extrahirte Fette von G. Campari (*Ann. chim.* LXXV, 153). Aus den bei 100⁰ getrockneten Keimen des Reis wird durch Schwefelkohlenstoff ein bei 32⁰ C. schmelzendes Fett ausgezogen, aus welchem durch Verseifung Palmitinsäure isolirt wurde.

Döbner.

Zur Chemie der Holzfaser von C. F. Cross und E. J. Bevan (*Chem. Soc.* 1883, I, 18—27). Durch Behandlung von Jutefaser mit feuchtem Chlor haben die Verfasser Chlorverbindungen dargestellt, welche, mit Salzsäure digerirt, noch Furfurol liefern. Durch Kochen von Cellulose mit 60procentiger Salpetersäure haben sie eine Oxycellulose gewonnen, C₁₈H₂₆O₁₈; dieselbe löst sich in verdünntem Alkali und wird durch Säuren, Salze oder Alkohol wieder gefällt. Die Lösung ist rechtsdrehend. Mit Jod geht die Oxycellulose, erst nachdem sie getrocknet ist, eine blaue Verbindung ein, nicht im frisch gefällten Zustand.

Schotten.

Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Benzol und dessen Homologen von G. Lunge (*Chem. Ztg.* 1883, 1—2). Da concentrirte Schwefelsäure als Reinigungsmittel für Rohbenzol angewandt wird, schien es wichtig festzustellen, wie viel Kohlenwasserstoff bei gewöhnlicher resp. mittlerer Temperatur von Schwefelsäure gelöst wird. Der Betrag wurde durch die Bestimmung des nach Ab-sättigung mit Baryumcarbonat in Lösung übergegangenen Baryums (sulfonsaures Salz) ermittelt.

	Angewandte Säure pCt.	Zeit des Schüttelns in Minuten	Temperatur	Gelöster Kohlenwasserstoff pCt.
I. Benzol . .	5	5	22°	0.098
Toluol . .	5	5	22°	0.162
Xylol . . .	5	5	22°	0.273
II. Xylol . . .	5	10	22°	0.290
III. Xylol . . .	10	5	22°	0.610
IV. Benzol . .	5	5	48—50°	0.133
Toluol . .	5	5	48—50°	0.290
Xylol . . .	5	5	48—50°	0.540

Die Einwirkung der Schwefelsäure nimmt also mit steigendem Molekulargewicht, mit der Menge der Schwefelsäure und mit der Temperatur zu; die Verlängerung des Schüttelns scheint ohne nennenswerthen Einfluss.

Gabriel.

Ueber Paradiäthylbenzol von Heinrich Aschenbrandt (*Ann.* 216, 211—223). Aus *p*-Dibrombenzol und Jodäthyl mittelst Natrium dargestelltes *p*-Diäthylbenzol, welches bei 181—182° siedete, wurde in die Sulfosäure übergeführt. Die freie Säure konnte nur als braune, dicke Flüssigkeit erhalten werden. Das Baryumsalz, $(C_{10}H_{13}SO_3)_2Ba + 4H_2O$, bildet leicht lösliche, perlmutterglänzende Blätter, das Kupfersalz, $(C_{10}H_{13}SO_3)_2Cu + 6H_2O$, blaugrüne Tafeln, das Bleisalz, $(C_{10}H_{13}SO_3)_2Pb + 3H_2O$, weisse, glänzende Blätter, das Kaliumsalz, $C_{10}H_{13}SO_3K + 3\frac{1}{2}H_2O$, perlmutterglänzende Tafeln, das Silbersalz sehr leicht lösliche, glänzende Tafeln, das Ammoniumsalz platte Tafeln, das Strontiumsalz, $(C_{10}H_{13}SO_3)_2Sr + 4H_2O$, glänzende Blätter, das Calciumsalz, $(C_{10}H_{13}SO_3)_2Ca + 5H_2O$, kleine Blättchen, das Natriumsalz, $C_{10}H_{13}SO_3Na$, grosse Blätter, das Quecksilbersalz kleine Blättchen, das Nickelsalz, $(C_{10}H_{13}SO_3)_2Ni + 5H_2O$, ziemlich schwer lösliche, grüne Blätter, das Cobaltsalz, $(C_{10}H_{13}SO_3)_2Co + 5H_2O$, rothe, schwer lösliche Tafeln, das Magnesiumsalz ziemlich schwer lösliche Prismen. — Durch Oxydation des *p*-Diäthylbenzols mit verdünnter Salpetersäure wurde die *p*-Aethylbenzoësäure, $C_6H_4 \cdot C_2H_5 \cdot CO_2H$, dargestellt und identisch gefunden mit der von Fittig und König aus einem Gemisch von Diäthylbenzolen gewonnenen Säure. Die Aethylbenzoësäure bildet atlasglänzende Blätter; schmilzt bei 112—113°, sublimirt in Blättern, destillirt mit Wasserdämpfen über und ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform. Das Calciumsalz, $(C_9H_9O_2)_2Ca + 3H_2O$, bildet farblose Nadeln, das Baryumsalz, $(C_9H_9O_2)_2Ba + 2H_2O$, leicht lösliche, perlmutterglänzende Blätter,

das Strontiumsalsz kleine, leicht lösliche Blättchen. — Durch rauchende Salpetersäure wird die Aethylbenzoësäure in Nitroäthylbenzoësäure, $C_9H_9(NO_2)O_2$, übergeführt. Dieselbe krystallisirt aus kochendem Wasser in langen, feinen, glänzenden Nadeln, die am Licht sich gelb färben, bei $155-156^{\circ}$ schmelzen und in den gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht löslich sind. Das Baryumsalsz, $(C_9H_8NO_4)_2Ba + 4H_2O$, bildet ziemlich schwer lösliche Nadelbüschel, ebenso das Calciumsalsz, $(C_9H_8NO_4)_2Ca + 2H_2O$, das Strontiumsalsz, $(C_9H_8NO_4)_2Sr + 4H_2O$, schwer lösliche Blätter, das Natriumsalsz, $C_9H_8NO_4Na + 2H_2O$, leicht lösliche Blätter, das Kaliumsalsz sehr leicht lösliche Nadeln. — *p*-Aethylbrombenzol, $C_6H_4BrC_2H_5$, als Nebenprodukt bei der Einwirkung ungenügender Mengen Natrium auf ein Gemisch von *p*-Dibrombenzol und Jodäthyl erhalten, ist eine stark lichtbrechende, bei 204° siedende, in einer Kältemischung nicht erstarrende Flüssigkeit.

Pinner.

Ueber Paradinormalpropylbenzol von Hermann Körner (*Ann.* 216, 223—232). Durch Einwirkung von Natrium auf ein mit etwas Benzol verdünntes Gemisch von *p*-Dibrombenzol und Propylbromid wurde das *p*-Dipropylbenzol, $C_6H_4(C_3H_7)_2$, dargestellt. Es ist eine farblose, stark lichtbrechende, bei $218-220^{\circ}$ siedende, mit Wasserdämpfen flüchtige Flüssigkeit von aromatischem, an Sassafrasöl erinnerndem Geruch. Durch rauchende Schwefelsäure in die Sulfosäure übergeführt, liefert sie eine in perlmutterglänzenden, bei 62° schmelzenden, stark hygroskopischen Nadeln krystallisirende *p*-Dipropylbenzolsulfosäure, deren Bleisalsz, $(C_{12}H_7SO_3)_2Pb + H_2O$, in concentrisch gruppirten, seidenglänzenden Nadeln, deren Baryumsalsz, $(C_{12}H_{17}SO_3)_2Ba + \frac{1}{2}H_2O$, in feinen Nadeln, deren Calciumsalsz, $(C_{12}H_{17}SO_3)_2Ca + 9H_2O$, in rhombischen, leicht verwitternden Prismen und deren Natriumsalsz, $C_{12}H_{17}SO_3Na + 4H_2O$, in leicht löslichen Blättern krystallisirt. — Durch rauchende Salpetersäure wird das Dipropylbenzol in eine flüssige und eine feste Nitroverbindung übergeführt. Die feste Verbindung ist Dinitrodipropylbenzol, $C_{12}H_{16}(NO_2)_2$, welche farblose, perlmutterglänzende, bei 65° schmelzende Tafeln bildet. — Durch überschüssiges Brom wird der Kohlenwasserstoff in Dibromdipropylbenzol, $C_{12}H_{16}Br_2$, übergeführt, welches aus Alkohol in bei 48° schmelzenden Nadeln oder Tafeln krystallisirt. — Bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure liefert das Dipropylbenzol die *p*-Propylbenzoësäure, $C_6H_4 \cdot C_3H_7 \cdot CO_2H$, welche mit Wasserdampf überdestillirt, aus Wasser in kleinen glänzenden Prismen krystallisirt und bei 140° schmilzt. Das Baryumsalsz, $(C_{10}H_{11}O_2)_2Ba + 2H_2O$, bildet farblose Tafeln, das Calciumsalsz, $(C_{10}H_{11}O_2)_2Ca + 3H_2O$, feine, leicht lösliche Nadeln, das Strontiumsalsz, $(C_{10}H_{11}O_2)_2Sr + 2\frac{1}{2}H_2O$, ziemlich schwer lösliche, glänzende Blätter, das Bleisalsz, $(C_{10}H_{11}O_2)_2Pb + 2H_2O$, feine, sehr schwer

lösliche Nadeln. Die Säure ist demnach identisch mit der von Paternò und Spica aus Isopropyl-Propylbenzol dargestellten Propylbenzoësäure (vergl. *diese Berichte* X, 1746). — Durch rauchende Salpetersäure wird die Propylbenzoësäure in Nitropropylbenzoësäure, $C_{10}H_{11}(NO_2)O_2$, übergeführt. Diese krystallisirt aus Alkohol in grossen, breiten, farblosen Nadeln, ist ziemlich in heissem Wasser löslich, mit Wasserdämpfen flüchtig und schmilzt bei 113° . Ihr Baryumsalz, $(C_{10}H_{10}NO_4)_2Ba + 4H_2O$, bildet farblose, rechteckige, in kaltem Wasser schwer lösliche Tafeln, ihr Strontiumsalz, $(C_{10}H_{10}NO_4)_2Sr + 5H_2O$, in kaltem Wasser schwer lösliche Nadelbüschel.

Pinner.

Ueber das Verhalten des Durols gegen Chromsäure und über Dinitrodurylsäure von Rudolph Gissmann (*Ann.* 216, 200—211). Verfasser hat Durol $C_6H_2(CH_3)_4$ nach der Methode von Jannasch aus Dibrommetaxylol, Jodmethyl und Natrium dargestellt und gefunden, dass bei der Oxydation des Kohlenwasserstoffs mittelst Chromsäure bei überschüssig angewendetem Oxydationsmittel lediglich Essigsäure entsteht, dass man am besten mit der berechneten Menge Chromsäure in Eisessiglösung operirt. Es entsteht hierbei Durylsäure $C_6H_2(CH_3)_3CO_2H$ (Schmp. 150°), deren Baryumsalz ($7H_2O$) und Calciumsalz ($2H_2O$) zur Charakterisirung der Säure dargestellt wurden. Starke Salpetersäure wirkt auf die Säure heftig ein und erzeugt Dinitrodurylsäure $C_6(NO_2)_2(CH_3)_3CO_2H$, die wenig in kaltem, leichter in heissem Wasser, sehr leicht in Aether, Chloroform und Benzol löslich ist und sich daraus stets amorph abscheidet, aber aus heissem etwas verdünntem Alkohol in schönen Krystallen, die jedoch bald verwittern und in amorphes Pulver zerfallen, erhalten wird und bei 205° schmilzt. Ihr Calciumsalz $(C_{10}H_9N_2O_6)_2Ca + 3H_2O$ bildet schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser lösliche Nadeln, die beim Erhitzen explodiren. Ihr Baryumsalz $(C_{10}H_9N_2O_6)_2Ba + 3H_2O$ bildet pfirsichblüthrothe, ziemlich leicht lösliche Nadeln. — Mit der berechneten Menge Brom giebt eine auf 0° abgekühlte essigsäure Durollösung Monobromdurol $C_{10}H_{13}Br$ neben Dibromdurol, welche durch Destillation mit Wasserdampf von einander getrennt werden können. Das Monobromdurol krystallisirt aus Alkohol, worin es in der Kälte schwer löslich ist, in perlmutterglänzenden, bei 61° schmelzenden Blättchen.

Pinner.

Neues Verfahren zur Fabrikation von Anilin von M. Arnu (*Chem. Industrie* 1882, 375; aus *Chem. Review d. Journ. soc. chem. ind.* 353). 1 Theil Schwefelkohlenstoff und 2 Theile Ammoniak werden in einem mit Rührwerk versehenen Apparat mit Mono- oder Dinitrobenzol zusammengebracht und constant auf 50° erhitzt. Die entweichenden Gase leitet man gleichfalls in Mono- oder Dinitrobenzol.

Nach einigen Stunden wird die Flüssigkeit absetzen gelassen, das Anilin abgehoben und rectificirt. II) Oder man erhitzt 1 Theil Schwefelkohlenstoff und 2 Theile Ammoniak auf 50°, leitet die Gase in die genannten Nitrokörper, bis diese reducirt sind. Nach dem Abheben des Anilins wird die zurückbleibende Flüssigkeit auf Rhodan-ammonium verarbeitet.

Gabriel.

Abscheidung des Phenols aus alkalischer Lösung durch Kohlensäure von G. Lunge (*Chem. Ztg.* 1883, 29). Statt durch Schwefel- oder Salzsäure, würde sich durch Billigkeit (Kohlensäure aus Rauchgasen) und Unschädlichkeit eines Ueberschusses des Fällungsmittels, ferner durch die Möglichkeit, die entstehenden Soda-laugen zu causticiren und von neuem zu verwenden, für die Grossindustrie empfehlen. Dennoch ist das Verfahren nicht eingeführt; dass es praktisch verwerthbar ist, zeigt ein Versuch des Verfassers: aus 500 g Carbolöl wurden 37 g krystallisirte Carbonsäure gewonnen.

Gabriel.

Einwirkung von Benzoësäureanhydrid auf Monochloraceton und auf Benzoësäure-Brenztraubenäther von P. van Romburgh (*Rec. trav. chim.* 1, 53—56). Aus einem molekularen Gemisch von Benzoësäureanhydrid und Monochloraceton entsteht durch 3stündige Digestion bei 180° neben Benzoësäure eine schwarze unerquickliche Masse. — Monochloraceton und Kaliumbenzoat in alkoholischer Lösung 12 Stunden erhitzt, geben Benzoësäure-Brenztraubenäther $\text{CH}_3\text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_6\text{H}_5$ (vergl. Henry, *diese Berichte* V, 966), welcher sich aus dem gegen 245° bei 380 mm Druck siedenden Reaktionsprodukt nach dem Erkalten in farblosen, bei 25° schmelzenden, in Aether löslichen Krystallen abschied; die Substanz reducirt alkalische Kupferlösung bereits in der Kälte, und ihre 10procentige, alkoholische Lösung ist in 200 mm langer Schicht optisch inaktiv. Mit Benzoësäureanhydrid auf 180° erhitzt, schwärzt sie sich schliesslich, während Benzoësäure sublimirt.

Gabriel.

Ueber das Verhalten der Benzoësäure in der Kalischmelze von L. Barth und J. Schreder (*Monatsh. für Chem.* 3, 799—818). Bereits vor 10 Jahren hat Hr. Barth nachgewiesen, dass durch schmelzendes Kali die Benzoësäure gleichzeitig oxydirt und reducirt werde und so Veranlassung zur Entstehung von Paroxybenzoësäure und kohlenstoffreichen sauerstoffarmen Verbindungen gebe. Verfasser haben jetzt diese Reaktion wieder aufgenommen, indem sie je 100 g Benzoësäure mit je 600 g Kali so lange erhitzten (ca. $\frac{3}{4}$ Stunden), bis ein brauner Rauch aus der Schmelze sich entwickelte. Das Schmelzprodukt wurde in verdünnte Schwefelsäure eingetragen, von dem Niederschlage heiss filtrirt, das Filtrat mit Aether ausgeschüttelt und der Rückstand der ätherischen Lösung mit Schwefelkohlenstoff

ausgezogen. Die Lösung in Schwefelkohlenstoff, welche hauptsächlich Benzoësäure enthielt, wurde nach Entfernung des Lösungsmittels mit Wasserdampf destillirt, wobei neben Benzoësäure sehr geringe Mengen von Salicylsäure übergingen, die jedoch nur durch ihre Reaktionen erkannt, nicht isolirt werden konnten, während eine klebrige Masse zurückblieb, aus welcher durch Bleiacetat etwas Oxyisophtalsäure gefällt werden konnte, im Uebrigen jedoch der Reinigung unüberwindliche Schwierigkeiten entgegengesetzte. Der in Schwefelkohlenstoff unlösliche Theil des ätherischen Rückstandes wurde mit Bleiacetat versetzt, wodurch α -Oxyisophtalsäure gefällt wurde, das Filtrat vom Bleiniederschlag durch Schwefelsäure entbleit, mit Aether ausgezogen und der Rückstand der ätherischen Lösung durch Umkrystallisiren und durch rasches Destilliren in Para- und Metaoxybenzoësäure zerlegt. Die α -Oxyisophtalsäure wird durch Schwefelsäure nur schwierig in eine Sulfosäure übergeführt, durch trockenes Brom nicht verändert, durch Brom bei Gegenwart von Wasser in Tribromphenol verwandelt.

Der beim Ansäuern der Kalischmelze entstandene Niederschlag wurde mit Benzol ausgezogen, die Lösung verdampft und der Rückstand der Destillation unterworfen, darauf das Destillat mit Ammoniak neutralisirt und mit Chlorbaryum versetzt. Dadurch wurde Paradiphenylcarbonsäure $C_{13}H_{10}O_2$ gefällt, während Metadiphenylcarbonsäure in Lösung blieb. Die Paradiphenylcarbonsäure wurde in langen, bei 216—217° schmelzenden Nadelbüscheln, die noch nicht näher bekannte Metadiphenylcarbonsäure in weissen, bei 160—161° schmelzenden Blättern erhalten. Letztere ist schwer in Wasser, leicht in Aether, Benzol, Eisessig löslich, ihr Aethyläther ist ein farbloses Oel, ihr Baryumsalz bildet Nadelbüschel, die $3\frac{1}{2}H_2O$ enthalten, ihr Calciumsalz, welches in Häuten sich ausscheidet, enthält $3H_2O$, ihr Kupfersalz ist ein grünlich blauer, ihr Silbersalz ein weisser, flockiger Niederschlag, ihr Ammoniumsalz verliert alles Ammoniak schon beim Stehen an der Luft, ihr Natriumsalz ist eine undeutlich krystallinische Masse mit 2 Molekülen H_2O , welches in wässriger Lösung beim Schütteln mit Aether an diesen etwas freie Säure abgibt. Bei der Destillation mit Kalk liefert die Metasäure Diphenyl, bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch Isophtalsäure. — Ausser den beiden Diphenylcarbonsäuren befindet sich im erwähnten Destillat in sehr geringer Menge eine in Ammoniak unlösliche Verbindung $C_{26}H_{18}O_3$, welche bei 206—210° schmilzt. — Ausser den beschriebenen Verbindungen entstehen in der Kalischmelze noch Condensationsprodukte der Benzoësäure, aus denen jedoch keine reine Substanz isolirt werden konnte.

Vimmer.

Ueber die Einwirkung von salpetriger Säure auf Guajakol von J. Herzig (*Monatsh. für Chem.* 3, 825—834). Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine ätherische Lösung von Guajakol entsteht

neben geringen Mengen von Carboxytartronsäure $C_4H_4O_7$ (vergl. Barth, *diese Berichte* XIV, 524) als Hauptprodukt Dinitroguajakol $C_6H_2(OCH_3) \cdot OH \cdot (NO_2)_2$, welches aus verdünntem Weingeist in goldglänzenden platten Nadeln krystallisirt, bei $122-123^\circ$ schmilzt, nicht bitter schmeckt und durch Zinn und Salzsäure leicht in Diamidogajakol übergeführt wird. Das schwer lösliche Zinndoppelsalz der Diamidoverbindung $C_7H_6O_2(NH_2)_2 \cdot 2HCl \cdot SnCl_2 + H_2O$ schmilzt etwas oberhalb 100° und zersetzt sich. Das Chlorhydrat und die freie Base konnten in reinem Zustande nicht dargestellt werden. Beim Schütteln mit Luft färbt sich die wässrige Lösung des salzsauren Diamidogajakols roth, auf Zusatz von Eisenchlorid wird sie zunächst violettroth gefärbt, dann scheiden sich in kleiner Menge glänzende braunrothe, in Wasser leicht lösliche Blättchen aus; durch Brom wird sie erst roth gefärbt, bei weiterem Zusatz von Brom schmutzig braun, schliesslich gelb und es scheidet sich nach einiger Zeit Hexabromacetone aus.

Pinner.

Ueber Guajakonsäure und Guajakharzsäure von J. Herzig (*Monatsh. für Chem.* 3, 822—824). Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Guajakonsäure nach der Methode von Gruber (*diese Berichte* XII, 514) und Barth hat Verfasser Dinitroguajakol vom Schmelzpunkt $122-123^\circ$ erhalten. Beim Erhitzen der Guajakharzsäure mit Salzsäure entsteht, wie aus der Guajakonsäure Chlormethyl und Brenzcatechin, ausserdem ein bei 183° schmelzender Körper. Durch salpetrige Säure konnte jedoch aus Guajakharzsäure kein Dinitroguajakol gewonnen werden.

Pinner.

Ueber die Constitution einiger Bromderivate des Naphtalins von R. Meldola (*Chem. soc.* 1883, I, 1—9). Das bei 81° schmelzende β -Dibromnaphtalin (*diese Berichte* XII, 1961) wurde auf folgende Weise dargestellt. α -Acetnaphtalid wurde bromirt und durch Verseifung in Monobromnaphtylamin übergeführt. Letzteres wurde in die Diazoverbindung verwandelt, diese neuerdings bromirt und durch Kochen mit Eisessig in β -Dibromnaphtalin verwandelt. Aus Dibrom- α -acetnaphtalid wurde auf demselben Wege das bei $113-114^\circ$ schmelzende Tribromnaphtalin dargestellt. β -Acetnaphtalid liefert bei der gleichen Behandlung Orthodibromnaphtalin, Schmp. 63° . Dasselbe krystallisirt in rhombischen Prismen und ist mit keinem der Bromide identisch, welche bei der direkten Bromirung des Naphtalins entstehen. Aus den Reaktionsprodukten der weiteren Bromirung des Monobrom- β -acetnaphtalids liess sich nur ein bei 138° schmelzendes Tetabromacetnaphtalid isoliren, aus welchem sich die Acetylgruppe durch Kochen mit Alkali nicht eliminiren liess. Durch Bromiren von *p*-Nitroacetnaphtalid wurde ein bei 224° schmelzendes Bromnitroderivat erhalten, isomer dem von Liebermann (*diese Berichte* VIII, 1108) durch Nitriren des *p*-Bromnaphtalids dargestellten.

Schotten.

Ueber Dibromnaphthalin aus β -Naphthol von F. Canzoneri (*Gazz. chim.* XII, 424). Durch Erwärmen von Monobrom- β -Naphthol (Schmp. 82—84°) mit Phosphorbromür entsteht ein bei 67—68° schmelzendes Dibromnaphthalin, welches in klinorhombischen Prismen krystallisirt, in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether löslich ist. Rauchende Salpetersäure verwandelt es in ein in Nadeln krystallisirendes Dibromnitronaphthalin bei 100—105° schmelzend. Das genannte Dibromnaphthalin ist allem Anschein nach identisch mit dem von Glaser, später von Guareschi aus Naphthalin erhaltenen (Schmp. 71°). In kleiner Menge entstand bei der Einwirkung des Phosphorbromürs auf Brom- β -naphthol noch ein Monobromnaphthalin (Schmp. 55—60°).

Döbner.

Ueber ein Condensationsprodukt von Phenanthrenchinon mit Acetessigäther von F. Japp und F. Streatfeild (*Chem. Soc.* 1883, I, 27—34). Werden Phenanthrenchinon (100 Theile) und Acetessigäther (90 Theile) mit 150 ccm Natronlauge (1:6) erwärmt, so vereinigen sie sich unter Austritt von einem Molekül Wasser. Statt der Natronlauge lässt sich auch Ammoniak im geschlossenen Rohr anwenden. Das Condensationsprodukt krystallisirt aus heissem Benzol in Nadeln, Schmp. 185°. Es verbindet sich mit zwei Atomen Brom zu einem gleichfalls krystallinischen Körper. Durch Phosphor und Jodwasserstoffsäure wird es zu einem, bei 124° schmelzenden Körper reducirt, indem die Acetylgruppe durch die Vinylgruppe ersetzt wird. Die neue Verbindung geht beim Erwärmen mit verdünnter Natronlauge in eine Säure über nach der Gleichung $C_{20}H_{16}O_3 + 2H_2O = C_{18}H_{14}O_4 + C_2H_6O$. Diese Säure ist zweibasisch. Ausser der Verseifung des Aethers wird offenbar die COgruppe des Phenanthrenchinons in die Carboxylgruppe verwandelt unter gleichzeitiger Lösung der Bindung, welche die beiden COgruppen in Phenanthrenchinon zusammenhält. Bei der Oxydation liefert die Säure kein Phenanthrenchinon, wohl aber die beiden Körper, aus denen sie successive hervorgegangen ist. Die Säure schmilzt bei 295°. Bei der trocknen Destillation liefert sie, wie ihre Muttersubstanz, einen bei 213° schmelzenden Körper von der Zusammensetzung $C_{14}H_{10}O$.

Schotten.

Studien über das Pyridin von H. Weidel und M. Russo (*Monatsh. für Chem.* 3, 850—885). Durch Einwirkung von Natrium auf Pyridin haben die Verfasser das von Anderson in gleicher Weise dargestellte Dipyridin bereitet, dessen Zusammensetzung jedoch nicht zu $C_{10}H_{10}N_2$, sondern $C_{10}H_8N_2$ gefunden wurde, und aus diesem durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure eine dem Nicotin isomere Base, das Isonicotin $C_{10}H_{14}N_2$ dargestellt. In vollkommen wasserfreies und auf 75° erwärmtes Pyridin trägt man nach und nach kleine Stücke von Natrium ein, welches sich, indem die Flüssigkeit schliess-

lich sich fast schwarz färbt, ohne Gasentwicklung allmählich löst. Auf 200 g Pyridin werden so ca. 25 g Natrium verbraucht. Das Reaktionsprodukt, nach dem Erkalten eine zähe, schwarze Masse, wird zweckmässig zunächst durch Ueberleiten von feuchter Luft schliesslich bei 100° von unverändertem Natrium befreit, wobei es heller wird, dann in Wasser eingetragen, mit Aether ausgeschüttelt, die ätherische Lösung verdampft, der Rückstand bis 320° abdestillirt, das Destillat in verdünnter Salzsäure gelöst und mit Sublimat versetzt. Es scheidet sich ein gefärbter Niederschlag ab, der aus verdünnter Salzsäure wiederholt umkrystallisirt und dann mit Schwefelwasserstoff zersetzt wird. Das Filtrat vom Schwefelquecksilber wird mit überschüssiger concentrirter Kalilauge versetzt und so eine allmählich niederfallende Ausscheidung von langen Nadeln erhalten, die abgepresst, dann im Wasserstoffstrom überdestillirt, schliesslich aus Ligroin umkrystallisirt und nochmals im Wasserstoffstrom destillirt wird. Die so erhaltene vollkommen reine Base, welche die Verfasser als *p*-Dipyridyl $C_{10}H_8N_2$ bezeichnen, ist sehr leicht in Alkohol, Benzol, Chloroform, etwas schwerer in Aether, kaum in kaltem, ziemlich leicht in heissem Wasser löslich, reagirt in wässriger Lösung äusserst schwach alkalisch, besitzt bitteren Geschmack, entwickelt beim Erhitzen zum Husten reizende Dämpfe, schmilzt bei 114°, siedet bei 304.8° (corr.), sublimirt in langen Nadeln und verflüchtigt sich in geringer Menge mit Wasserdampf. Die Base zieht aus der Luft begierig Wasser an und liefert ein bei 73° schmelzendes Hydrat $C_{10}H_8N_2 \cdot 2H_2O$, welches erst durch Destillation wieder wasserfrei gemacht werden kann. Das Chlorhydrat $C_{10}H_8N_2 \cdot 2HCl$ krystallisirt aus concentrirter, salzsaurer Lösung in grossen, durchsichtigen, monosymmetrischen Säulen ($a : b : c = 1.0641 : 1 : 0.5954$, Formen: 100, 010, 001, 110, 111) und bildet mit vielen Metallchloriden schwer lösliche Doppelverbindungen. Das Quecksilberdoppelsalz $C_{10}H_8N_2 \cdot 2HCl \cdot HgCl_2$ bildet farblose, glasglänzende, monosymmetrische Tafeln ($a : b : c = 0.6730 : 1 : 0.3410$, Formen: 010, 001, 101, 201, 110, 131, 492); das Platindoppelsalz $C_{10}H_8N_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$ ist eine in Wasser fast unlösliche Verbindung; das Nitrat $C_{10}H_8N_2 \cdot 2HNO_3$ krystallisirt in farblosen, stark glänzenden, rhombischen Prismen ($a : b : c = 0.8411 : 1 : 0.3974$, Formen: 010, 110, 133), die bei 256° schmelzen; das Sulfat $C_{10}H_8N_2 \cdot H_2SO_4 + 2H_2O$ in sehr leicht löslichen, monosymmetrischen Prismen. Mit Jodmethyl vereinigt sich das Dipyridyl sehr leicht unter ziemlicher Wärmeentwicklung zu dem Jodmethylat $C_{10}H_8N_2 \cdot 2CH_3J$, welches in Wasser leicht lösliche, gelbrothe, stark glänzende, monosymmetrische Krystalle bildet ($a : b : c = 1.7090 : 1 : x$, Formen: 001, 110) und durch Kalilauge oder Silberoxyd zunächst intensiv blau gefärbt wird und schliesslich dunkle, humusartige Flocken abscheidet. Bei der Oxydation mit Kalium-

permanganat liefert das Dipyridyl Isonicotinsäure, $C_6H_5NO_2$, die bei 307° schmilzt und deren Platindoppelsalz $(C_6H_5NO_2)_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4 + 2H_2O$ auch krystallographisch identisch ist mit dem der bekannten Isonicotinsäure oder γ -Pyridincarbonensäure. — Bei der Behandlung mit Zinn und Salzsäure (1 Theil Base, 20 Theile concentrirte Säure und 1.8 Theilen Zinn) nimmt das Dipyridyl glatt und ohne Bildung von Nebenprodukten 6 H auf und geht in Isonicotin $C_{10}H_{14}N_2$ über. Man erwärmt schliesslich, bis alles Zinn gelöst ist, verjagt die überschüssige Säure auf dem Wasserbad, entzinnt den in Wasser gelösten Rückstand mit Schwefelwasserstoff, verdampft das Filtrat, zersetzt die zurückbleibende Salzmasse mit Kalilauge und zieht mit Aether aus. Nach Verjagung des Aethers trocknet man die Base im Vacuum bei 150° und destillirt sie im Wasserstoffstrom. Das Isonicotin krystallisirt in feinen Nadeln, färbt sich an der Luft schnell gelb, zieht mit grosser Begierde Feuchtigkeit an und zerfliesst, ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich, besitzt stark alkalische Reaction und ätzende Wirkung auf die Haut, verbreitet bei gelindem Erwärmen einen schwachen, an Opium erinnernden Geruch, schmeckt laugenhaft, schmilzt bei 78° und siedet in hoher Temperatur. Seine Salze sind zerfliesslich und krystallisiren schwierig. Das Nitrat $C_{10}H_{14}N_2 \cdot 2HNO_3$ bildet breite, sehr leicht in Wasser, kaum in Alkohol lösliche Nadeln; das Platindoppelsalz $C_{10}H_{14}N_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4 + H_2O$ krystallisirt in hellorangefarbenen, glänzenden Blättern, das Quecksilberdoppelsalz $2C_{10}H_{14}N_2 \cdot 4HCl \cdot 3HgCl_2$ in breiten, monosymmetrischen Blättern ($a : b : c = 5.1341 : 1 : 2.1155$, Formen: 100, 010, $\bar{1}01$, 111, $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$, 511), die ziemlich leicht in kochendem Wasser löslich sind. Mit Jodmethyl verbindet sich das Isonicotin leicht zu dem Jodmethylat $C_{10}H_{14}N_2 \cdot 2CH_3J$, welches aus Holzgeist in hellgelben, nach einiger Zeit bräunlichgelb werdenden Nadeln krystallisirt. Bei der Oxydation liefert das Isonicotin die oben erwähnte Isonicotinsäure. — Das Isonicotin besitzt nicht so stark giftige Eigenschaften wie das Nicotin.

Neben dem Dipyridyl entsteht bei der Einwirkung von Natrium auf Pyridin in geringer Menge Isonicotin und ein Dipyridin $C_{10}H_{10}N_2$, dessen Quecksilberdoppelsalz bei der Isolirung des Dipyridyls gelöst bleibt. Die freie Base ist eine farblose, dickliche, ziemlich stark lichtbrechende Flüssigkeit von brennendem Geschmack und fast ohne Geruch, siedet unter theilweiser Zersetzung bei 286 — 290° , ist leicht in Wasser, Weingeist u. s. w. löslich und bildet meist syrupöse, luftempfindliche Salze. Das Platindoppelsalz $C_{10}H_{10}N_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$ ist fast völlig unlöslich. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat liefert es ebenfalls Isonicotinsäure.

Bei der Destillation des Rohprodukts bleibt ein Theil (bei 230°) im Rückstand, der stickstoffärmer als die beschriebenen Verbindungen

ist und seine Entstehung der Einwirkung von Natrium auf das Dipyridyl u. s. w. zu verdanken scheint.

Die Ausbeute beträgt 22—28 pCt. gereinigtes Dipyridyl, 1—1.5 pCt. Isonicotin, 14 pCt. flüssige Produkte (wesentlich Dipyridin), 25—30 pCt. harzige Produkte und 30 pCt. unverändertes Pyridin. Lässt man Natrium bei höherer Temperatur als 75—80° auf Pyridin einwirken, so wird die Ausbeute an Dipyridyl wesentlich vermindert. Pinner.

Ueber das Chinolin aus dem Steinkohlentheer und aus den Chinabasen sowie seine Oxydation mit Kaliumpermanganat von S. Hoogewerff und W. A. van Dorp (*Rec. trav. chim.* 1, 1—17 und 107—131). Nach kurzer Besprechung der Literatur über Chinolin (aus Cinchonin) und Leukolin (aus Theer), werden die Reinigung (durch die Pikrate) und die Eigenschaften der Basen besprochen: erstere siedet bei $238\frac{1}{4}$ — $239\frac{1}{4}$, letztere bei $239\frac{1}{4}$ — $240\frac{3}{4}$ ° unter 0.761 m Druck, und beide nehmen in feuchter Atmosphäre etwa 1.5 Moleküle Wasser auf (Lepidin scheint $2\text{H}_2\text{O}$ aufzunehmen). Die Platinsalze (gelblich hellbraune Nadeln) beider zeigen die Formel $(\text{C}_9\text{H}_7\text{N})_2\text{PtCl}_6\text{H}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ (sie werden beim Umkrystallisiren aus Wasser partiell zersetzt), doch schmilzt das aus dem Leukolin erhaltene Salz bei 218—220° (aus dem Chromat) oder bei 208—210° (aus dem Pikrat), das aus Cinchonin bei 226°. Die Bichromate, $(\text{C}_9\text{H}_7\text{N})_2\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, beider Basen schmelzen bei 164—167° und bilden rothe, flache Nadeln; die Pikrate stimmen äusserlich völlig überein, nur schmilzt das aus Chinolin bei 202—204°, das andere bei 200 bis 203°. Beide Basen verbinden sich zu je 2 Mol. mit 1 Mol. Silbernitrat. Hiernach scheint im Theer ein mit Chinolin identisches Leukolin enthalten zu sein, wie auch aus dem nachfolgend beschriebenen Verhalten beider Basen bei der Oxydation hervorgeht — allerdings konnte aus dem Chinolin, nicht aber aus dem Leukolin, Cyanin gewonnen werden. — Zur Oxydation wurde Chinolin resp. Leukolin (12 g) in alkalischem Wasser suspendirt und mit der etwa neunfachen Menge Permanganat in 4procentiger Lösung 10—15 Stunden gekocht: dabei bildet sich Kohlensäure, deren Menge 25—29 pCt. des Kohlenstoffs der Base entspricht, ferner Ammoniak und Oxalsäure in wechselnden Mengen und als Hauptprodukt (bis zu 55 pCt. der Base) entsteht Chinolinsäure, $\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}_4$, = Bicarboxypyridinsäure; um sie zu isoliren, wird die Reaktionsflüssigkeit mit Salpetersäure neutralisirt, filtrirt, das Filtrat eingengt, vom Salpeter abgossen, mit Calciumnitrat von Oxalsäure befreit und mit Bleinitrat gefällt: das Bleisalz zersetzt man durch Schwefelwasserstoff. Die Säure bildet compacte, schwach gelbliche, klinorhombische Kryställchen; $a : b : c = 0.5418 : 1 : 0.6075$; $\beta = 64^\circ$, 54; Flächen 110, 011, 010 und eine nicht bestimmte Pyramidenfläche.

Die Säure löst sich bei 6.5° in ca. 183 Theilen Wasser, kaum in Alkohol, gar nicht in Benzol, bräunt sich bei 175° , schmilzt, langsam erhitzt, bei $228-230$, schnell erhitzt bei 180° , wird aber dann wieder fest und schmilzt von neuem bei 228° . Mit Kalk-, Baryt-, Zink-, Mangan-, Ferro- und Ferri-, Kupfer-, Mercurio- und Platinsalz, nicht aber mit Nickel- und Mercurisalz giebt sie Fällungen. Mit Salzsäuregas in alkoholischer Lösung ätherificirt bildet die Säure ein bei 300° unter Zersetzung siedendes Oel. Das saure Kaliumsalz, $C_7H_4NO_4K$, enthält $2H_2O$, welche bei 100° entweichen, und bildet asymmetrische Krystalle. Das neutrale Baryumsalz, $C_7H_3NO_4Ba$, nach dem Trocknen hornartig, enthielt 1.5, ein andermal 2.5 Moleküle Wasser. Das neutrale Silbersalz (aus dem Ammoniaksalz und Silbernitrat) ist gelatinös, dann körnig und lichtempfindlich. Aus der wässerigen Lösung der Säure und angesäuerter Silberlösung bildet sich in glänzenden, concentrisch gruppirten Nadeln das saure Silbersalz, $C_7H_4NO_4Ag + H_2O$, zuweilen entsteht jedoch die Verbindung $C_7H_4AgNO_4 + C_7H_6NO_4$ in feinen Nadeln. Durch Erhitzen (am besten in nicht zu grossen Mengen auf $150-160^{\circ}$, vergl. auch *diese Berichte* XIV, 274) geht die Chinolinsäure unter Kohlensäureabgabe in Nicotinsäure, $C_6H_5NO_2$ (Carbopyridinsäure) vom Schmelzpunkt $225-226^{\circ}$ über. Das Kalksalz der letzteren, $(C_6H_4NO_2)_2Ca + 5H_2O$, krystallisirt im klinorhombischen System: $a : b : c = 1.5372 : 1 : 0.6293$; $\beta = 62^{\circ} 50$. Flächen 110, 011. (Vergl. Ditscheiner, *Ann. Chem. Pharm.* 165, 339) ihr Chloroplatinat $(C_6H_5NO_2)_2H_2PtCl_6 + 2H_2O$, ist den krystallographischen Messungen zufolge mit dem von Ditscheiner untersuchten identisch. Die Stellung der beiden Carboxylgruppen in der Chinolinsäure ist, da sie aus dem Chinolin entsteht, leicht ersichtlich. Bezüglich früherer ähnlicher Arbeiten der Verfasser vergl. *diese Berichte* XII—XIV.

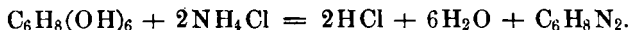
Gabriel.*

Ueber die Hydrate der aus dem Cinchonin stammenden Pyridinbasen von William Oechsner de Coninck (*Rec. trav. chim.* 1, 132—133). β -Collidin, welches 2 Monate neben einer mit Wasser gefüllten Schale unter einer Glocke gestanden hatte, zeigt die Zusammensetzung $C_8H_{11}N + H_2O$; das aufgenommene Wasser geht selbst bei längerem (4 Monate) Stehen nicht weg. β -Lutidin (Siedepunkt $165-166^{\circ}$) scheint sich ähnlich zu verhalten.

Gabriel.

Ueber das Mannitin, ein neues aus dem Mannit gewonnenes Alkaloïd von S. Scichilone und A. Denaro (*Gazz. chim.* XII, 416). Durch Destillation eines Gemisches von Mannit (1 Molekül) und Salmiak (2 Moleküle) entsteht eine bei 170° siedende Base $C_6H_8N_2$, das »Mannitin«, welche löslich ist in Aether und Alkohol, wenig in Wasser. Dieselbe wirkt auf das Nervensystem und die Herzthätigkeit, in grös-

seren Dosen tödtlich. Die Bildung der Base wird durch die Gleichung ausgedrückt:



Aus zwei Kilogramm Mannit wurden 15 gr der Base gewonnen.

Döbner.

Destillation des Strychnins über Zinkstaub von S. Seichilone und O. Magnanimiti (*Gazz. chim.* XII, 444). Es wurden in kleinen Quantitäten basische Oele gewonnen, die zerlegt wurden in drei bei 173°, 240—250°, 292° siedende Fraktionen. Die erstere, pyridinartig riechende Fraktion halten die Verfasser für ein Lutidin.

Döbner.

Ueber eine neue aus Psoroma crassum extrahirte Säure von G. Spica (*Gazz. chim.* XII, 431). Aus der Psoroma crassum genannten an einzelnen Orten Siciliens wachsenden Flechte wurde durch Ausziehen mit Aether eine in Nadeln krystallisirende Substanz gewonnen, welche sich als ein durch heisses Benzin trennbares Gemisch zweier Säuren erwies. Die eine in Benzin lösliche und aus diesem Lösungsmittel in gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 195—197° krystallisirende Säure ist die Usninsäure, $C_{18}H_{16}O_7$. Die andere in Benzol unlösliche Säure, welche in weit kleinerer Menge auftritt, krystallisirt aus Alkohol in farblosen Nadeln, schmilzt bei 263—264° unter Zersetzung. Dieselbe hat die Zusammensetzung $C_{20}H_{14}O_9$ und verhält sich gleich der Usninsäure wie ein Anhydrid. Ihr Silbersalz hat die Formel $C_{20}H_{15}AgO_{10}$. Verfasser giebt der neuen Säure den Namen »Psoromsäure«.

Döbner.

Ueber zwei neue isomere Säuren, die Santonsäure und Isosantonsäure von S. Cannizzaro und G. Carnelutti (*Gazz. chim.* XII, 293). Santonin, $C_{15}H_{18}O_3$, wird durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor zu Santonsäure, $C_{15}H_{20}O_3$, reducirt. Dieselbe krystallisirt aus heissem Wasser in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 178—179°, destillirt unter theilweiser Zersetzung, und lenkt die Polarisationsenebene des Lichts nach rechts ab. Die Säure ist einbasisch und bildet krystallisirende Salze. Ihr Aethyläther schmilzt bei 116—117°, der Methyläther bei 81—84°. Aus dem Aethyläther der Santonsäure wurde durch Behandeln mit Benzoylchlorid ein Benzoylderivat, $C_{15}H_{18}O_3 \cdot \begin{matrix} (C_7H_5O) \\ (C_2H_5) \end{matrix}$, (Schmelzpunkt 78°) gewonnen. Es deutet dies darauf hin, dass die Santonsäure ausser der Carboxylgruppe eine Hydroxylgruppe enthält, eine Annahme, welche durch die sonstigen Eigenschaften der Säure vollkommen bestätigt wird. Der Wasserstoff der Hydroxylgruppe im Santonsäureäthyläther ist durch metallisches Natrium ersetzbar, dies Natriumsalz wird mittelst Jodäthyl in Aethylsantonsäureäthyläther (Schmp. 31—32°) verwandelt, welcher durch Verseifen mit alkoholischem Kali die

Aethylsantonsäure (Nadeln vom Schmp. 115.5—116°) liefert. Durch Erhitzen mit Barythydrat (3 Theile) bis über den Schmelzpunkt des Bleis verwandelt sich die Santonsäure zum Theil in ein Phenol, anderentheils zu Isosantonsäure, welche unter gewissen Bedingungen auch direkt aus Santonin beim Erhitzen mit Jodwasserstoff neben Santonsäure entsteht. Die Isosantonsäure krystallisirt in Blättchen, schmilzt bei 153—155°, löst sich leicht in Alkohol und Aether, wenig in kaltem, leicht in heissem Wasser. Sie ist optisch inaktiv, isomer der Santonsäure, $C_{15}H_{20}O_3$. Ihr Aethyläther schmilzt bei 125°, und giebt, mit Benzoylchlorid erwärmt, eine bei 90—91° schmelzende Benzoylverbindung. Durch successive Behandlung mit Natrium und Jodäthyl erhielt man aus demselben den Aethylisosantonsäureäthyläther (Schmp. 54°), aus diesem die Aethylisosantonsäure (Schmp. 143°).

Sowohl Santonsäure als Isosantonsäure liefern, wenn sie mit 3 Theilen krystallisirten Barythydrats in einem Metallbad auf über 360° erhitzt werden, ein Dimethylnaphtol, $C_{10}(CH_3)_2H_5OH$, welches in glänzenden Nadeln krystallisirt, bei 135—136° schmilzt, sublimirt, in kaltem Wasser schwer, in heissem sowie in Alkohol und Aether leicht löslich ist. Dasselbe bildet beim Erwärmen mit Jodmethyl und Natronhydrat einen Methyläther (Schmp. 68°), welcher in Prismen krystallisirt und unzersetzt destillirt. Der entsprechende Aethyläther des Dimethylnaphtols schmilzt bei 90°. — Das Dimethylnaphtol wird in essigsaurer Lösung durch Chromsäure in ein Oxydationsprodukt $C_{12}H_{12}O_2$ (Schmp. 104.5°) verwandelt, welches sich nicht in Alkalien löst und durch Jodwasserstoff und Phosphor wieder zu Dimethylnaphtol reducirt wird. Dimethylnaphtol wird durch Erhitzen mit der 10 fachen Menge Zinkstaub im Strom von trockenem Wasserstoff bis zur beginnenden Rothgluth in Dimethylnaphtalin, $C_{10}H_6(CH_3)_2$, übergeführt. Letzteres siedet bei 262—264° (751 mm Druck), giebt eine bei 139° schmelzende Pikrinsäureverbindung und ein Bromid, $C_{10}H_9Br_3$, (Schmp. 228°), welches farblose Nadeln bildet. Derselbe Kohlenwasserstoff, das Dimethylnaphtalin wurde synthetisch aus dem von Glaser beschriebenen Dibromnaphtalin (Schmp. 81°) mittelst Jodmethyl dargestellt. Dasselbe Dimethylnaphtalin bildet sich, wahrscheinlich neben Xylol, bei der Destillation der Santonsäure mit Zinkstaub (20 Theile), sowie — neben Propylen und Dimethylnaphtol — bei der Destillation des Santonins mit Zinkstaub (20 Theile). Döbner.

Ueber das Verhalten des Conglutins aus Lupinensamen zu Salzlösungen von H. Ritthausen (*Journ. pr. Chem.* 26, 422—440). Aus Lupinensamen lassen sich durch 5 procentige Kochsalzlösung zwei Proteïnsubstanzen extrahiren, Conglutin und Legumin. Nach dem Lösen in Kalilauge (1 : 1000), Wiederausfällen durch Säure, Entwässern durch Alkohol und Trocknen über Schwefelsäure ist nur noch das

Conglutin in Salzlösung löslich, aus welcher es durch Zusatz des 4 bis 5 fachen Volums Wasser grösstentheils gefällt wird. 10—20 pCt. bleiben gelöst und werden erst durch Kupfersulfat gefällt. — Die Zusammensetzung des reinen aschefreien Conglutins ist

C = 50.16	des Legumins	C = 51.36
H = 7.03		H = 6.97
N = 18.67		N = 27.50
S = 1.07		S = 0.59
• O = 23.07		O = 23.58

Es ist nicht anzunehmen, dass das Legumin ein Umwandlungsprodukt des Conglutins sei; vielmehr sind wahrscheinlich beide von vornherein neben einander vorhanden. Die Zusammensetzung beider Eiweisskörper ändert sich durch wiederholtes Lösen in Kalilauge und Wiederausfällen durch Säure nicht.

Schotten.

Ueber das Verhalten des Legumins zu Salzlösungen von H. Ritthausen (*Journ. pr. Chem.* N. F. 26, 504—514). In der vorliegenden Abhandlung wird der bereits früher betonte Unterschied von Conglutin und Legumin weiter ausgeführt. Das Legumin unterscheidet sich abgesehen von seiner Zusammensetzung dadurch vom Conglutin, dass es zwar als salzlösliche Substanz in dem Samen enthalten ist, durch Alkali aber in die salzunlösliche Modifikation übergeführt wird, ohne dabei Zersetzung zu erleiden. Das Vitellin Weil's, d. i. die aus Salzlösung fällbaren Eiweissstoffe, ist also keine einheitliche Substanz.

Schotten.

Ueber Andromedotoxin von P. C. Plugge (*Réc. trav. chim.* 1, 224; aus *Pharm. Weekblad.*, 1. Okt. 1882) ist ein amorpher, giftiger Körper aus *Andromeda Japonica*, harzartigen Aussehens, löslich in Wasser, Aether, unlöslich in Petroleumäther, leicht in Chloroform, sehr leicht in Alkohol und in dünne Alkalilauge übergehend und aus letzterer durch Säure wieder ausfallend. Die wässrige Lösung giebt weder mit neutralem noch basischem Bleiacetat eine Fällung und reagirt deutlich sauer. Die Substanz ist stickstofffrei und stark giftig (vergl. auch d. folg. Referat).

Gabriel.

Ueber das giftige Princip der *Andromeda toxica* Thumb. von J. F. Eijkman (*Rec. trav. chim.* 1, 224—226; aus *N. Tijdschr. voor pharm.* in Nederland van Haaxman en Legebeke, Okt. 1882) [vergl. auch d. vorang. Referat]. Der wässrige, eingeeugte und filtrirte Auszug der genannten giftigen Pflanze wurde mit Chloroform extrahirt, der Extrakt mit Petroläther gefällt, die Fällung in Aetheralkohol gelöst und mit Wasser geschüttelt, welches alsdann nach dem Verdunsten ein sprödes, durchsichtiges, farbloses Glas zurückliess. Die

neue Substanz, Asebotoxin genannt, ist stickstoff- und aschenfrei (C = 60.48, H = 7.40 pCt., als Mittel aus 4 Analysen), erweicht bei 100°, schmilzt bei 120°, löst sich leichter in warmem als in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Chloroform, Amylalkohol, ferner in fixen Alkalien weniger als in Ammoniak und Essigsäure, schwach in Aether, fast gar nicht in Benzol, Petroläther und Schwefelkohlenstoff. Die wässrige Lösung ist neutral, giebt mit Bleisubacetat eine flockige, mit vielen anderen Metallsalzen keine Fällung; das Asebotoxin reducirt warme, alkalische Kupferlösung nur schwach, dagegen stärker, wenn es zuvor mit Salzsäure erhitzt und von dabei abgeschiedenem Harz befreit war; es besitzt also Glycosidnatur. 0.3 mg subcutan injicirt tödteten ein Kaninchen von 1 kg; die Substanz giebt mit Salzsäure eine blaue, mit concentrirter Schwefelsäure eine rothe Färbung, welche letztere bald in rosa unter Abscheidung eines graublauen Körpers übergeht.

Gabriel.

Ueber Hämatoxylin und Hämatein von E. Erdmann und G. Schultz (*Ann.* 216, 232—240). Verfasser haben aus harten krystallinischen Krusten, welche sich bei langem Stehen des Blauholz-extraktes in den Kufen abgesetzt hatten, durch wiederholtes Ausziehen mit Aether Hämatoxylin sich bereitet und einige Versuche damit angestellt. Zunächst haben sie gefunden, dass das Acetylderivat desselben nicht, wie Reim (*diese Berichte* IV, 330) angiebt, die Zusammensetzung $C_{16}H_8O_6(C_2H_3O)_6$, sondern $C_{16}H_9O_6(C_2H_3O)_5$ besitzt. Sie haben die mittelst Chloracetyl bereitete Acetylverbindung, welche aus Alkohol in farblosen, bei 165—166° schmelzenden Nadeln krystallisirt, mit Barytwasser verseift, das Produkt mit Schwefelsäure zersetzt und nach dem Abfiltriren des Baryumsulfats die Essigsäure abdestillirt und sowohl durch Titiren wie durch Ueberführen in das Barytsalz bestimmt. Alsdann haben sie sich das Hämatein nach der Methode von Erdmann durch Oxydation des Hämatoxylins an der Luft bei Gegenwart von Ammoniak bereitet, seine Zusammensetzung zu $C_{16}H_{12}O_6$ bestätigt und gefunden, dass es mit schwefliger Säure und schwefligsauren Alkalien leicht zersetzliche farblose Verbindungen bildet, dass es nicht zu Hämatoxylin reducirt werden kann und dass es keine Acetylivate lieferte. Dagegen ist das von Reim durch Oxydation des Hämatoxylins mittelst Salpetersäure dargestellte und a. a. O. beschriebene, gleich zusammengesetzte Oxydationsprodukt, welches derselbe identisch mit dem Hämatein hält, vom Hämatein ganz verschieden. Dasselbe lässt sich nämlich leicht zu Hämatoxylin wieder reduciren und liefert ein in kleinen weissen Nadeln krystallisirendes, unter theilweiser Zersetzung bei 216—219° schmelzendes Acetylderivat. — Durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure und von Ammoniak auf Hämatoxylin bei hoher Temperatur wurden keine greifbaren Pro-

dukte erhalten. In der Kalischmelze liefert das Hämatoxylin ausser Pyrogallol und Brenzcatechin, welche R. Meyer schon nachgewiesen hat, noch Ameisensäure.

Pinner.

Ueber eine neue Verfälschung von Kaffee von Sormani (*Ann. chim.* LXXV, 227). Der fälschliche Kaffee ist ein Conglomerat von gemahlenden Bohnen, Eicheln, Cichorien und Kiesel.

Döbner.

Ueber die basischen Bestandtheile der thierischen Fäulnissstoffe von Adolfo Casali (*Ann. chim.* LXXV, 65 und 129). Lässt sich nicht im Auszug wiedergeben.

Döbner.

Ueber die Eiweisskörper der Pfirsichkerne und der Pressrückstände von Sesamsamen von H. Ritthausen (*Journ. pr. Chem.*, N. F., 26, 440—444). Die Proteïnsubstanz der Pfirsichkerne, der süssen und bitteren Mandeln und der Haselnüsse gleicht in ihren Eigenschaften und ihrer Zusammensetzung fast vollkommen dem Conglutin; nur der Schwefelgehalt ist etwas geringer. Die Salzextrakte der Samen werden nicht durch Wasser, sondern erst durch Säurezusatz gefällt; es ist daher wahrscheinlich, dass die Eiweisssubstanz in den Samen an Kali gebunden ist. Hierauf deutet auch das Verhältniss von Säuren zu Basen in der Asche. Die Zusammensetzung der Proteïnsubstanz aus Sesampressrückständen ergab sich

C	50.97 pCt.
H	7.14 »
N	18.25 »
S	1.25 »
O	22.39 »

für aschefreie Substanz berechnet.

Schotten.

Ueber das Oelen und die damit zusammenhängenden Operationen in der Türkischroth-Färberei von F. Schatz (*Dingl. polyt. Journ.* 247, 38—43). Der Gang in der Türkischroth-Färberei ist gewöhnlich derartig, dass zuerst geölt, dann gebeizt, endlich gefärbt wird. Unterlässt man das Oelen, so entsteht kein Alizarinniederschlag; fixirt man aber die Thonerde auf andere Weise, so erhält man mit Alizarin eine Färbung. Das Oel hat also in erster Linie die Bedeutung eines Fixierungsmittels für die folgende Beize, indem nämlich die Fettsäuren des Oels unlösliche Thonerdesalze bilden; in die entstandene Thonerdeseife tritt das Alizarin beim Ausfärben ein, indem 1—2 Werthigkeiten des Aluminiums zur Bindung des Farbstoffs verwendet werden (so dass die fertige Farbe Alizarin, Fettsäure und Aluminium enthält), während gleichzeitig ein Theil der Fettsäuren frei wird; damit dieser neue Mengen Thonerde zur Bildung von Thonerdeseife vorfinde, »gallt« der Färber vor dem Beizen, wodurch ausser

durch Oel noch eine grosse Quantität Thonerde vermittelst Gerbsäure fixirt wird. Dass man das Zeug nach den einzelnen Oelpassagen an die Luft aushängt oder dämpft, hat den Zweck, die im Oel enthaltenen, leichter zerstörbaren Verbindungen der Fettsäurereihe zu oxydiren, weil sie voraussichtlich auch nur unbeständige Alizarinaluminiumverbindungen geben würden. Die Oxydationsprodukte werden nach dem Ausfärben durch Waschen entfernt.

Gabriel.

Physiologische Chemie.

Zur Frage nach den im Speichel des Menschen vorhandenen Alkaloiden von Odo Bujwid (*Arch. f. pathol. Anat.* 91, 190). Nach A. Gautier (*Gaz. hebdom.* 1881, No. 29) soll sich im normalen Speichel eine Ptomain-artige giftige Substanz finden, welche durch Kochen nicht zersetzt wird und krystallisirbare Platin- und Goldchloridverbindungen giebt. Bujwid konnte mit dem aus 100 ccm gekochten Speichels erhaltenen concentrirten Alkoholwasserextrakt keine Giftwirkungen an Tauben hervorrufen.

Herter.

Untersuchungen über die Ernährung von Kindern im Alter von 2 bis 11 Jahren von Sophie Hasse (*Zeitschr. f. Biol.* 18, 553—611). Hasse bestimmte die qualitative und quantitative Zusammensetzung der Nahrung bei 6 Mädchen aus wohlhabenden, russischen Familien in Petersburg und Zürich. Es wurden zwei Versuchsreihen von 3 und eine von 6 Tagen durchgeführt. Die vier Petersburger Kinder nahmen in der, 8 Monate nach der ersten vorgenommenen zweiten Versuchsreihe trotz vorgeschrittenen Wachstums weniger Nahrung auf als in jener, wahrscheinlich wegen geringerer Körperbewegung. Die Aufnahme an Eiweiss, pro Kilogramm Körpergewicht berechnet, stimmte gut mit den Zahlen Camerer's (*diese Berichte* XVI, 93) und Uffelmann's (*Handbuch der Hygiene des Kindes* S. 260 und 264), wenn gleichaltrige Kinder verglichen wurden; mit zunehmendem Alter nimmt die auf 1 kg Körper kommende Menge von Nahrungseiweiss ab, während die stickstofffreien Nahrungsmittel zunehmen; beim 10 jährigen Kind ist das Verhältniss von N zu C in der Nahrung wie beim Erwachsenen (1 : 14—17 nach Forster, *Zeitschr. f. Biol.* 9, 381). Hasse's Kinder nahmen im Verhältniss zu den Kohlehydraten mehr Fett auf als die Kinder Camerer's und Uffelmann's. Näheres im Original.

Herter.

Ueber Ernährungsstörungen in Folge Eisenmangels in der Nahrung von Hermann v. Hösslin (*Zeitschr. f. Biol.* 18, 612—643). A. Verfasser fütterte Hunde mit Eiweiss, Speck, Schmalz, weissem Käse und Milchsalzen; die geringe Menge des zugeführten Eisens, sowie die Abgabe im Koth wurde täglich bestimmt, öfter Blutproben untersucht, auch in einzelnen Fällen Eisenbestimmungen in der Galle ausgeführt (S. 614) und schliesslich an den gestorbenen oder getödteten Thieren Bestimmungen des Eisens in Blut und Organen sowie Hämoglobinbestimmungen und Blutkörperchenzählungen vorgenommen. Bei jungen wachsenden Hunden grosser Rasse von 10—20 kg wurde durch die Zufuhr von 4—6 mg Eisen das weitere Wachstum ermöglicht, aber das Hämoglobin vermehrte sich nicht entsprechend; der Hämoglobingehalt des Blutes sank zunächst, später auch die relative Blutmenge, während die Summe der festen Stoffe im Serum stieg (S. 635). B. Ueber die zur Erhaltung des Körpers nöthige Eisenmenge stellte Verfasser die einschlägigen Angaben in der Literatur zusammen und theilt eigene Bestimmungen über den hohen Hämoglobingehalt und festen Rückstand des Blutes Neugeborener (S. 640) mit. Aeltere Kinder zeigen geringen Hämoglobingehalt, vielleicht zum Theil in Folge zu geringer Eisenzufuhr (in der Kuhmilch, in manchen Fällen auch in der Frauenmilch). Bei einer jungen Katze steigerte Zufuhr von Eisenalbuminat das Wachsen des Körpergewichts und den Hämoglobingehalt des Blutes (aus dem Eisen gehalt berechnet).

Herter.

Ueber die Substanz, welche das Gerinnen des mit Pepton versetzten Bluts und der Lymphe verhindert von G. Fano (*Annal. chim.* LXXV, 85). Die Injection von Pepton in das Blut von Hunden verursacht die Bildung einer Substanz, welche die Coagulation des Blutes verhindert; diese Substanz ist wahrscheinlich das Produkt einer durch das Pepton bewirkten Umwandlung von Eiweissstoffen des normalen circulirenden Blutplasmas. Die Substanz wird aus dem Blutplasma durch Kohlensäure gefällt, nachdem das Blut vorher durch Erwärmen auf 56° von Fibrin befreit ist, und löst sich wieder auf, wenn sie von neuem in den Kreislauf eingeführt wird. Durch Verdünnen mit Wasser verliert die Substanz allmählich, durch Erhitzen auf 100° sofort die Eigenschaft, die Gerinnung des Blutes zu verhindern.

Dübner.

Analytische Chemie.

Halogenbestimmung in Kohlenstoffverbindungen von E. Mulder und H. J. Hamburger (*Rec. trav. chim.* 1, 156—157). Die Verfasser empfehlen dazu den lockeren Kalk, wie er nach dem Glühen (in einem Verbrennungsrohr) von gefülltem Calciumcarbonat in einem Wasserstoffstrom hinterbleibt. Das zur Analyse dienende Rohr sei 0.6 cm weit und 30 cm lang. Gewisse Substanzen geben allerdings ihr Halogen nicht gänzlich an Kalk ab, so z. B. das Hexachlorbenzol, welches nur circa 58 pCt. Cl (statt 73.2) lieferte; erst bei Anwendung eines Gemisches von Kalk mit Salpeter erhielt man stimmende Zahlen.

Gabriel.

Ueber das Vorkommen der Myronsäure und die Bestimmung des daraus gebildeten Senföls in den Samen der Cruciferen und in den Oelkuchen von V. Dircks (*Landw. Vers.-Stat.* XXVIII, 179—200). Nach genügender, mit häufigem Aufrühren verbundener, Digestion der Kuchen oder Samen mit Wasser wurde das Senföl in eine Flasche destillirt, die mit einem oder zwei Will'schen Absorptionsapparaten verbunden war, Flasche und Apparate mit alkalischer Permanganatlösung beschickt. Bei Anwendung von 15 g Substanz wurden 70—80 ccm einer 5 procentigen Permanganatlösung und 20 ccm einer 12 procentigen Natronlauge genommen. Nach beendeter Destillation wurde das Destillat mit der oxydirenden Mischung im zugeschmolzenen Kolben erhitzt und die gebildete Schwefelsäure nach dem Ansäuern mit Salzsäure durch Chlorbaryum gefällt. Controllversuche ergaben die Brauchbarkeit der Methode. Es fand sich

in Presskuchen von <i>Brassica nigra</i>	1.39 pCt. Senföl,
in Samen » » »	1.15 » »
in Presskuchen von <i>Brassica Napus</i>	0.15—0.19 pCt. Senföl,
in Samen » » »	0.05—0.1 » »
in » » » <i>rapa</i>	0.033—0.038» »
in » » » <i>Sinapis alba</i>	0.018 » »
in » » » <i>arvensis</i>	0.006 » » .

Die untersuchten Samen und Kuchen waren in Kopenhagen angekauft; woher sie stammten, konnte Verfasser nicht ermitteln. Ueber denselben Gegenstand siehe Ritthausen, *diese Berichte* XIV, 2588. Die Abhandlung enthält ferner Analysen von verschiedenen Senfsamen und Rapssamen, Tabellen über die Löslichkeit des schwefelsauren Baryts in Chlorkalium und Chlornatrium und über den Gehalt desselben an Mangan beim Niederschlagen aus manganhaltiger Lösung.

Schotten.

Ueber die Bestimmung des Humus in Ackererden von G. Loges (*Landw. Vers.-Stat.* 1882, S. 229—245). Die drei zur Bestimmung der Humussubstanz in Ackererden angegebenen Methoden:

- 1) Ermittlung des Glühverlustes,
- 2) Oxydation mittelst Chromsäure resp. Kaliumpermanganat,
- 3) Verbrennung mit Kupferoxyd,

werden einer vergleichenden Untersuchung unterzogen. — Die Art der Ausführung der Analysen ist im Original genau beschrieben. Die Chromsäuremethode wurde, was Mengenverhältnisse anlangt, genau nach der Vorschrift von Wolff (*Anleitung zur Untersuchung landwirthschaftlicher Stoffe*) ausgeführt. Die Resultate sind in mehreren Tabellen zusammengestellt.

Es zeigt sich, dass durch Chromsäure in keinem Falle die Gesamtmenge des Kohlenstoffs oxydirt wird (etwa nur zwischen 96 und 64 pCt., im Mittel aus 40 Bestimmungen etwa 83.9 pCt. des Kohlenstoffs). — Für Untersuchungen, bei welchen auf genauere Bestimmung des Kohlenstoffs Gewicht gelegt wird, muss demnach unbedingt der Verbrennung mit Kupferoxyd der Vorzug gegeben werden. — Die Bestimmung der Humussubstanz aus dem Glühverlust reicht im Allgemeinen kaum zur annähernden Schätzung aus; mit einzelnen im Original näher erwähnten Ausnahmen. Weiter wurden Versuche angestellt, um die Ursache der zu niedrigen Resultate bei Anwendung der Chromsäuremethode aufzufinden. Es ergab sich, dass zwar Pflanzenfaser, nicht aber Wurzelreste oder Huminsäure durch Chromsäure vollständig zu Kohlensäure oxydirt wurden. In beiden letzteren Fällen wurde Essigsäure unter den Oxydationsprodukten aufgefunden. win.

Ueber den Oxalsäuregehalt der Kartoffeln von M. Siewert (*Landw. Vers.-Stat.* 1882, 263—270). In der Kühlschlange einer grossen Brennerei in Westpreussen setzte sich innerhalb 4 Jahren ein 2 mm dicker Belag von oxalsaurem Kalk ab. Nach Versuchen des Verfassers stammt derselbe zum Theil aus den Kartoffeln, welche etwa 0.017 pCt. Oxalsäure enthalten, zum Theil aus dem in den Brennereien verarbeiteten Grünmalz. win.

Untersuchungen einiger Gemüsearten auf ihren Gehalt an Eiweissstoffen und nicht eiweissartigen Stickstoffverbindungen von C. Böhmer (*Landw. Vers.-Stat.* 1882. S. 247). Ausser den Proteinstoffen finden sich in allen grünen zur Ernährung dienenden Pflanzen andere stickstoffhaltige Verbindungen von sehr verschiedenem Nährwerth. Der Verfasser hat sich zur Aufgabe gemacht, die Mengen dieser Substanzen in den gebräuchlichsten Gemüsearten zu bestimmen. Die Resultate seiner nach bekannten Methoden ausgeführten Analysen sind in folgenden Tabellen zusammengestellt.

Analysen berechnet für die frische Substanz.

Gemüseart	Wasser	Trocken- substanz	Pro- tein	Fett	N-freie Extrakt- stoffe	Holz- faser	Asche	Protein-N gefällt mit Cu(OH) ₂ /Ph.(OH) ₂	Bestimmt aus der Differenz	Pro- tein- Stück- stoff aus Mittel	N in Form von		
											Säure- amid- Amido- säure	Protein- Amido- säure	
Spinat	84.88	15.12	4.31	0.67	6.51	1.25	2.33	3.54	3.54	3.51	21.94	0.123	0.068
Erbse	72.28	27.72	8.13	0.61	15.70	2.43	0.85	3.64	3.64	3.56	22.25	0.052	0.361
Buffbohne	80.00	20.00	6.97	0.39	8.84	2.86	0.93	4.28	3.50	4.39	27.44	0.027	0.059
Spargel	96.03	3.97	1.03	0.12	1.55	0.74	0.53	3.44	3.33	3.33	20.81	—	—
Steckrübenstengel	94.13	5.87	1.75	0.12	1.48	0.90	1.62	1.65	—	1.69	10.56	—	—
Kopfsalat	95.14	4.86	1.47	0.23	1.67	0.70	0.79	2.96	2.97	2.97	18.56	0.155	0.154
Möhre	90.00	10.00	1.20	0.27	6.55	1.13	0.85	1.57	1.55	1.57	9.81	0.013	0.142
Kohlrabi	92.04	7.96	2.31	0.13	3.48	1.15	0.89	2.13	2.09	2.05	12.61	0.151	0.231
Blumenkohl	93.04	6.96	2.22	0.17	2.60	1.07	0.90	2.66	2.76	2.60	16.25	0.104	0.566
Schwinkbohne	91.06	8.94	2.42	0.16	4.48	1.08	0.81	2.74	2.67	2.67	16.69	0.061	0.442
Zuckerhut	93.74	6.26	1.91	0.13	2.83	0.75	0.63	2.58	2.50	2.51	15.69	0.158	0.178
Champignon, Lufttrocken	6.66	93.34	27.31	0.13	48.99	11.37	0.54	3.31	3.37	3.34	20.88	0.092	0.416
Trüffel	4.35	95.65	26.98	2.20	36.25	22.93	7.33	3.55	3.72	3.63	22.69	0.072	0.202

Will.

Zur Bestimmung des Endpunktes bei Zuckerbestimmungen nach Fehling in sehr verdünnten Lösungen von J. Moritz (*Zeitschr. anal. Chem.* XXII, 43—44). Verfasser empfiehlt einen oder zwei Tropfen der Flüssigkeit durch ein kleines Filter auf eine weisse Porzellanplatte zu filtriren und in bekannter Weise mit Essigsäure und Ferrocyankalium zu prüfen. Der rothbraune Anflug von Ferrocyan-kupfer tritt auf der weissen Unterlage deutlich hervor. Proskauer.

Ueber den Nachweis von Arsenik in Verbrauchsgegenständen von H. Fleck (*Repert. anal., Chem.* 1883, 2, 17—22). Verfasser geht nach einer Besprechung der Gesichtspunkte und der Vorsichtsmassregeln, welche bei der Untersuchung von Gebrauchsgegenständen auf Arsenik für den chemischen Sachverständigen von Wichtigkeit sein müssen, auf die Untersuchungsmethode über, welche bei der K. chemischen Centralstelle in Dresden angewandt zu werden pflegt. Die vielen Einzelheiten der Abhandlung lassen sich in Form eines Referates nicht wiedergeben und muss deshalb in dieser Beziehung auf die Originalabhandlung verwiesen werden. Proskauer.

Ueber die Bestimmung des Stickstoffs in salpeterhaltigem Guano von J. Koenig (*Repert. anal. Chem.* 1883, 1, 1—9). Verfasser hat eine Reihe von Untersuchungen zur Prüfung der für die Ermittlung des Stickstoffgehaltes im Guano vorgeschlagenen Methoden ausgeführt und zieht aus denselben die Schlussfolgerung, dass bei dem gegenwärtigen Gehalte der Peru-Guanosorten an Salpetersäure resp. Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs sowohl die Verbrennung von Ruffle (*diese Berichte* XIV, 1119) wie die mit Xanthogenat (Grete, *diese Berichte* XI, 1557) richtige Resultate liefert. Die letztere verdient aber um deswillen den Vorzug, weil sie keine zweite Wägung, wie die Ruffle'sche Methode, erfordert. Wird dem Perugano künstlich Salpeter zugesetzt, so dass er mehr als etwa $\frac{1}{2}$ pCt. Stickstoff in Form von Salpetersäure enthält, so sind beide Methoden, ebenso wie für reinen Salpeter, unzuverlässig. In diesem Falle hilft nur die Dumas'sche Methode aus, nicht minder aber ein vom Verfasser ausgearbeitetes Verfahren, wonach man die Substanz (1.0—1.5 g) in einem Erlenmeyer'schen Glaskolben von 400—600 ccm Inhalt mit einem Oxydationsgemisch von Kalihydrat oder Natriumhydrat (50 g in 75 ccm Wasser) und 0.5 g Kaliumpermanganat $1\frac{1}{2}$ —2 Stunden kocht und das sich dabei entwickelnde Ammoniak in einer Will-Varrentrapp'schen Vorlage von etwa 250 ccm Inhalt auffängt. Nach dieser Zeit lässt man etwa $\frac{1}{2}$ Stunde erkalten und giebt zu dem Inhalt des Kölbchens durch die Trichterröhre 75 ccm Alkohol, in welchem je 10 g Zink-Eisenpulver aufgeschlämmt sind. Sobald die stürmische Wasserstoffentwicklung vorüber ist, destillirt man mit ganz kleiner Flamme, bis der sämmtliche Alkohol übergegangen ist. Durch die erste Operation

erhält man den im Peru-Guano vorhandenen organischen Stickstoff in Form von Ammoniak, die zweite Operation bezweckt die Ueberführung der Salpetersäure in Ammoniak. — Die Guyard-Tamm'sche Methode (*diese Berichte* XV, 1211), Verbrennen mit Natronkalk und Natronacetat, ergab selbst für den natürlichen Peruguano keine richtigen Resultate.

Proskauer.

Ueber das Verhältniss von Dextrin zur Maltose in den Malzwürzen von J. West-Knights (*Analyst*. VII, 81, 211—213). Verfasser bestimmt das Dextrin in der Malzwürze auf zweierlei Weise. Nach der einen Methode fällt man das Dextrin aus 10 ccm der Würze mittelst 50 ccm Alkohol, lässt den Niederschlag gut absetzen, decantirt, wäscht mit mehr Alkohol aus und wiegt nach dem Trocknen im Wasserbade. Als Correctur für die in Lösung gebliebene Dextrinmenge addirt man zu dem Resultat noch 0.045 hinzu. — Aus dem specifischen Gewicht der Würze kann man ihren Gehalt an Malzextrakt berechnen, indem man die Differenz zwischen dem specifischen Gewichte derselben und demjenigen von Wasser durch 3.85 dividirt. (Wasser = 1000; jedes Procent des gelösten Malzextraktes erhöht das specifische Gewicht um 3.85 pro 1000 ccm.) — Nach der zweiten Methode lässt man 100 ccm der Würze gegen 100 ccm Wasser 24 Stunden lang diffundiren. Während nach dieser Zeit jede der beiden Flüssigkeiten die gleiche Menge Zucker enthält, geht das Dextrin als Colloidsubstanz nicht durch die Membran hindurch. Aus der Differenz der specifischen Gewichte beider Flüssigkeiten, dividirt durch 3.85, erhält man den Procentgehalt an Dextrin plus einer geringen Menge an Proteinsubstanzen.

Proskauer.

Ueber die Analyse der Malzextrakte von Klinkenberg (*Repert. anal. Chem.* 1882, No. 24, 373—378). Mit Hülfe der von A. Stutzer (*diese Berichte* XI, 1592) vorgeschlagenen Methode zur Ermittlung der Eiweissstoffe und durch Vereinigung derselben mit dem von Fr. Hofmeister angegebenen Verfahren der Peptonbestimmung (*diese Berichte* XIII, 1753) hat Verfasser bei der Untersuchung einiger der gebräuchlichsten Malzextrakte festgestellt, dass dieselben noch nicht die Hälfte ihres Gesamtstickstoffs in der Form von Eiweiss und dem ihm physiologisch nahestehenden Pepton enthalten. Da es bis jetzt üblich war, den Gesamtstickstoff auf Eiweiss zu berechnen, so hat man den Malzextrakten eine bedeutend höhere Nährkraft zugeschrieben, als sie in der That besitzen.

Ueber einzelne bei diesen Untersuchungen eingeschlagene Methoden sei erwähnt, dass Klinkenberg die Feuchtigkeitsbestimmung durch Eintrocknen von 1 g Substanz mit genau 10 g ausgeglühtem Quarzsand auf dem Wasserbade und nachheriges vierstündiges Behandeln bei 100—110° ausführte; dieselbe Portion diente zur Feststellung des

Aschengehaltes. — Die Bestimmung des Proteinstickstoffs geschah durch Ausfällen der Proteinsubstanzen aus 10 g Substanz, gelöst in 100 ccm Wasser, mittelst aufgeschlämmten Kupferhydrates ($0.3-0.4 \text{ g Cu}[\text{OH}]_2$) und 5 ccm einer einprocentigen Essigsäure, darauf Ermittlung des Stickstoffgehaltes im Niederschlag. Aus dem Filtrat wurde nach dem Einengen desselben auf 60–70 ccm, Versetzen mit 15 ccm einer 20 procentigen Salzsäure und mit phosphorwolframsaurem Natron die Peptone ausgeschieden, und durch Verbrennung des getrockneten Niederschlages mit Natronkalk der Peptonstickstoff ermittelt. — Die Feststellung der Wirkungsweise der Diastasemalzextrakte geschah nach einer der vorigen ähnlichen Methode, welche Dunstan und Dimmock (*Arch. d. Pharm.* 1879, 2, 468) vorgeschlagen haben; Verfasser suchte diejenige Menge Malzextrakt zu ermitteln, welche erforderlich ist, um 0.1 g Stärke in Zucker überzuführen, indem er 100 ccm einer 1 procentigen Stärkelösung mit wechselnden Quantitäten Malzextraktlösung vier Stunden lang auf 60° C . erhitzte; die Jodstärke-reaktion diente als Indicator. Bei Löflund's Malzextrakt mit activer Diastase und Pepsin suchte Verfasser quantitativ zu bestimmen, wieviel Eiweiss dasselbe durch seinen Gehalt an Pepsin unter den für die Verdauung mit saurem Magensaft festgestellten günstigsten Verhältnissen in Lösung zu bringen vermag. Eine Tabelle enthält die bei diesen Untersuchungen erlangten Resultate.

Proskauer.

Ueber die Abnahme des Rückstandes der Milch durch Zersetzung von P. Vieth (*Analyst* VII, 81, 213–215). Verfasser hat durch eine Reihe von Untersuchungen festgestellt, dass die Milch beim längeren Stehen eine Abnahme an ihren festen Substanzen erleidet. Diese Abnahme schreitet mit der Zeit fort und wird durch Bedingungen, welche einer Zersetzung ungünstig sind, z. B. durch Temperaturniedrigung, begrenzt. Milch, welche während der kälteren Nachtzeit transportirt ist, hält sich länger, als solche, welche während der wärmeren Tageszeit befördert worden war. Die Zersetzungen treten mit dem Sauerwerden der Milch auf. Verfasser empfiehlt daher die Milch im frischen Zustande zu untersuchen.

Proskauer.

Ueber die Beziehung zwischen dem specifischen Gewicht, dem Fettgehalt und dem Gehalte an Nichtfett in der Trockensubstanz der Milch von E. F. Willoughby (*Analyst* VII, 79, 176–177). Verfasser giebt ein Referat über die Arbeit von Hehner, welche in *diesen Berichten* XV, 2934 bereits mitgetheilt worden ist.

Proskauer.

Ueber die Verfälschung der Milch und die Nachweisung derselben mittelst des Refractometers von Alfred Jörgensen

(*Landwirthsch. Jahrb.* 1883, 701—708). Die mit dem Refractometer in der von Abbe verbesserten Form vorgenommenen Messungen der Milch ergaben das Resultat, dass die Milchkügelchen keinen Einfluss auf den Brechungsindex ausüben; der Apparat giebt nur über die Beschaffenheit des Serums Aufschluss. Der Brechungsindex der Milch bewegt sich zwischen 1.3470 und 1.3515; der Index steht in keinem Verhältniss zum Fettgehalt, da eine sehr magere Milch einen sehr hohen Index gab. Ein Zusatz von 10 pCt. Wasser zur Milch giebt einen unter der niedrigsten Grenze stehenden Index, welchen die untersuchte Milch überhaupt zeigt. — Ein Zusatz von abgerahmter zur süssen Milch kann aus dem oben angeführten Grunde mit dieser Methode nicht nachgewiesen werden. — Die Molken von verschiedenen Milchsorten, welche mittelst Labflüssigkeiten erhalten worden waren, gaben einen Brechungsindex von 1.3465 bis 1.3433; der höchste Index wurde nur einmal gefunden, und der niedrigste und höchste bei der Untersuchung der Milch einer Kuh. Eine Mischung der Milch von mehreren Kühen ging niemals unter 1.3435 herunter. Am allhäufigsten, wenn Milch von grösseren oder kleineren Viehständen geprüft wurde, lag der Index zwischen 1.3440 und 1.3455, also in sehr engen Grenzen. Verfasser schliesst aus den Gesammtergebnissen seiner Untersuchungen, dass die Molken in der überwiegenden Mehrzahl von Einzelfällen bei einem Zusatz von 10 pCt. Wasser zur Milch einen Index würden beobachten lassen, der unter der angeführten absoluten Minimumsgrenze liegt, und dass sehr oft eine viel geringere Einmischung mit Sicherheit nachgewiesen werden kann. Ausnahmen von dieser Regel finden nur bei der Milch einer Kuh, niemals bei einer Mischung der Milch desselben Viehstandes, selbst wenn dieser klein war, statt.

Proskauer.

Zur quantitativen Analyse der Muttermilch, nebst einem Anhang über Kuhmilch von E. Pfeiffer (*Zeitschr. anal. Chem.* XXII, 14—20). Für die Coagulation der Muttermilch eignet sich die Salzsäure besser, als die Essigsäure, da die Gerinnsel mit letzterer so fein werden, dass es nicht leicht ist, ein klares Filtrat zu erzielen.

Vor Bestimmung des Caseïns ist es nöthig festzustellen, bei welchem Zusatz von Salzsäure die betreffende Milch derart gerinnt, dass die Gerinnsel sich nach oben heben und Serum sich abscheidet, da die hierzu nöthige Salzsäuremenge für jede Muttermilch verschieden ist. Dies führt man in der Weise aus, dass man 2 ccm frische Muttermilch mit 3 Tropfen einer sehr verdünnten Salzsäure (2.2 g der officinellen concentrirten Säure auf 100 g destillirten Wassers) in einem Reagircylinder mischt und in Wasser von 50—55° R. bringt. Zeigen sich nach einigen Minuten keine Coagulationserscheinungen, so wird eine neue Probe Milch abgemessen, mit

4 Tropfen der verdünnten Salzsäure versetzt und so fort, bis die erwähnte Erscheinung eintritt.

Zur Caseinbestimmung nimmt man 10 g Milch, vermischt sie mit dem Fünffachen der für 2 ccm Milch gefundenen adäquaten Salzsäuremenge und setzt das Röhrchen in Wasser von 50—55° R., woselbst es 10—15 Minuten verbleibt. Nach dem Erkalten wird das Serum durch ein gewogenes doppeltes Filter klar filtrirt, das auf dem Filter verbleibende mit wenig Wasser (20 ccm) gewaschen, getrocknet und in einem Soxhlet-Szombathy'schen Fettextraktionsapparate (vgl. *diese Berichte* XII, 1354) entfettet, darauf abermals getrocknet und gewogen. Auf diese Weise erhält man den Caseingehalt.

Das Albumin fällt man durch Kochen des obigen Filtrates; die Bildung von Flocken wird mitunter durch Zusatz von 1—2 Tropfen der verdünnten Salzsäure gefördert.

Im Filtrate von dem Albuminniederschlage bleiben Eiweisskörper zurück, welche durch Tannin fällbar sind; Verfasser nennt dieselben den »Eiweissrest«. Auch in der Kuhmilch entsteht durch Tanninlösung derselbe Niederschlag und zumal in dem Filtrate, welches von der Fällung des Caseins und Albumins nach dem Hoppe-Seyler'schen Verfahren restirt. Diese Eiweisskörper scheinen Peptone zu sein, welche bereits Danilewsky und Radenhausen (*diese Berichte* XIII, 2002) in der Kuhmilch nachgewiesen haben. Zur quantitativen Ermittlung dieses Eiweissrestes bringt man das Filtrat von den obigen Bestimmungen auf ein bestimmtes Volumen (etwa 50 ccm) und setzt für je 10 ccm desselben 1 ccm einer 10procentigen Tanninlösung hinzu. Es ist wichtig, bei diesen Bestimmungen stets eine gleich starke Tanninlösung anzuwenden, um möglichst vergleichbare Resultate zu erhalten. Der Niederschlag wird auf ein gewogenes Filter gebracht, tüchtig ausgewaschen, getrocknet und gewogen; »der Rückstand ist der Eiweissrest.« (? d. Ref.)

Verfasser giebt den Caseingehalt der Milch gesunder Frauen im Mittel zu 1.2 pCt. und das Gesamteiweiss zu 1.6—1.7 pCt. an.

Um in der Kuhmilch den Eiweissrest zu ermitteln, entfernt man das Casein und Albumin nach Hoppe-Seyler und verfährt, wie oben angegeben.

Der Eiweissrest in der Kuhmilch betrug einer Reihe von Analysen zufolge im Mittel 0.731 pCt. bei einem Caseingehalte von 2.329 pCt. und einem Albumingehalte von 0.224 pCt.

Proskauer.

Ueber Untersuchung von Branntweinen von J. Nessler und M. Barth (*Zeitschr. anal. Chem.* XXII, 33—43). Die Untersuchung der gebrannten Wässer hat sich unter Berücksichtigung der Her-

stellungsweise und der dabei obwaltenden Bedingungen, welche die Verfasser besprechen, auf den Weingeist-, Säure-, Kalk-, Kupfer- und Blausäuregehalt zu erstrecken. — Die Weingeistbestimmung geschieht durch Ermittlung des specifischen Gewichtes entweder durch direkte Wägung genau gemessener Mengen oder mit Hilfe des Ruman'schen Apparates. Aus dem specifischen Gewicht ersieht man den Weingeistgehalt in den Hehner'schen Alkoholtafeln (*diese Berichte* XIV, 695). — Die freie Säure titirt man mit einer etwa $\frac{1}{30}$ normalen alkoholischen Kalilauge unter Benutzung von Phenolphthaleïn. — Für die Feststellung des Kupfergehaltes empfiehlt sich entweder das elektrolytische oder das für den vorliegenden Zweck hinreichend genaue calorimetrische Verfahren mittelst einer sehr stark verdünnten frischen Ferrocyankaliumlösung; diese erzeugt noch in 10 ccm einer Flüssigkeit, welche 2 mg Kupfer im Liter enthält, eine schwach röthliche Färbung. Bei alkoholischen Flüssigkeiten verwende man von diesem Reagens nur geringe Mengen, weil sonst ein Opalisiren oder Trüben eintritt, welches die calorimetrische Prüfung stört. Geringere Mengen Kupfer als 2 mg im Liter sind durch die Bläuung einer dünnen alkoholischen Guajakharzlösung bei Vorhandensein von Spuren von Blausäure noch bis zu weniger als 0.5 mg im Liter nachweisbar. — Die Blausäurebestimmung kann calorimetrisch folgendermaassen vorgenommen werden: Zu 10 ccm Kirschwasser setzt man 3 Tropfen einer 0.5procentigen Kupferlösung und 1.5 ccm frisch bereitete Guajakholztinktur von weingelber Farbe, welche letztere man vorsichtig über das Kirschwasser schichtet und dann plötzlich durch einmaliges Umkehren des verschlossenen Reagensglases vermischt. Die Intensität der Bläuung vergleicht man rasch mit derjenigen einer frisch bereiteten Versuchsscala, die man sich durch Verdünnung von Kirschlorbeerwasser mit 50procentigem Alkohol derart bereitet, dass die Vergleichsflüssigkeiten im Liter 2—10 und nach Bedarf mehr Milligramm Blausäure enthalten. Letztere ermittelt man vorerst im Kirschlorbeerwasser nach dem Liebig'schen Verfahren.

Die Methoden zur Prüfung auf den Gehalt an Fuselöl und auf die riechenden und schmeckenden, von den Früchten herrührenden Stoffe, welche Verfasser anführen, sind bereits in *diesen Berichten* XIV, 2422 mitgetheilt. Unangenehmer Geruch des Branntweins, der sich beim Oeffnen der Gefäße kundgibt, während die Geschmacksprobe nicht ungünstig ausfällt, deutet nicht auf Verfälschungen hin, sondern derselbe rührt u. A. von faulenden, den Früchten beigemischten Substanzen her. — Was die Jorissen'sche Prüfung auf Fuselöl (*diese Berichte* XIII, 2439) anbetrifft, so haben Verfasser gefunden, dass verschiedene Amylalkohole die Reaktion in ganz verschiedenem Grade zeigen, und halten sie Kirschwasser, in welchem dieselbe nicht oder nur sehr schwach auftrat, in nicht unerheb-

lichem Maasse mit Wasser und rektificirtem Weingeist versetzt. — In einigen guten Fruchtwässern, nach der von Marquardt angegebenen Weise (*diese Berichte* XV, 1370 und 1661) behandelt, konnte Amylalkohol (zu Baldriansäure oxydirt) nicht nachgewiesen werden. — Bei 41 Kirschwasserproben schwankte der Alkoholgehalt zwischen 47 und 57 Volumprocent, die Säure zwischen 0.3 und 1.1⁰/₁₀₀, Blausäure zwischen 3 und 17 mg im Liter, der Kalkgehalt von Spuren bis zu 10 mg im Liter und der des Kupfers von 0—9 mg im Liter. — Von Privaten zugewangene Branntweine enthielten bis zu 1.9⁰/₁₀₀ freie Säure und 18 mg Kupfer im Liter.

Proskauer.

Analysen von reinen Naturweinen von R. Fresenius und E. Borgmann (*Zeitschr. anal. Chem.* XXII, 46—58). Verfasser theilen die Resultate der im Laufe mehrerer Jahre mit notorisch reinen, flaschenreifen Naturweinen ausgeführten Untersuchungen mit. In Betreff der dabei angewandten Methoden sei das Folgende berichtet. Zur Alkoholbestimmung diente die Destillationsmethode und Bestimmung des absoluten und specifischen Gewichtes des Destillates. — Der Extrakt wurde bei den älteren Analysen mit 10 ccm Wein, Eindampfen desselben im Porzellanschiffchen über Quarzsand auf dem Wasserbade, Trocknen des Rückstandes im trockenen Leuchtgasstrome in einem Wassertrockenkasten während 2—3 Stunden, bei den neueren Analysen durch Verdampfen von 50 ccm Wein in einer flachen Platinschale und 2—3stündiges Trocknen im Wassertrockenschrank ausgeführt. (Die absolute Fehlergrenze beträgt nach den mitgetheilten Versuchen im Mittel bei zweistündigem Trocknen 0.015 pCt. resp. 0.020 pCt. und die Differenzen zwischen den einzelnen Bestimmungen derselben Lösung nur 0.001 pCt. resp. 0.004 pCt.) — Die freie Säure ist auf Weinsäure berechnet. — Das Glycerin wurde nach Neubauer und Borgmann (*diese Berichte* XI, 2139) ermittelt, die Polarisationen im 220 mm langen Rohr des grossen Wild'schen Polaristrobometers ausgeführt.

Von den zahlreichen der Abhandlung beigefügten Tabellen sei nur diejenige hier wiedergegeben, welche die Grenz- und Mittelwerthe der einzelnen Traubenweingruppen zusammenstellt:

• 100 ccm enthalten Gramme:

	Rothe Frankenweine			Weisse Frankenweine			Rheinbessische Weine			Weisse fran-zösische Weine			Rothe fran-zösische Weine			Moselweine		
	Maximum	Minimum	Mittel	Maximum	Minimum	Mittel	Maximum	Minimum	Mittel	Maximum	Minimum	Mittel	Maximum	Minimum	Mittel	Maximum	Minimum	Mittel
Alkohol	9.51	9.49	9.50	10.15	8.90	9.52	10.39	6.42	8.77	9.84	9.05	9.44	9.32	7.99	8.56	8.72	7.04	8.08
Extrakt	3.30	2.70	3.00	2.78	2.16	2.43	3.00	1.86	2.32	2.62	2.47	2.54	2.67	2.17	2.44	2.44	1.92	2.11
Mineralstoffe	0.35	0.29	0.32	0.20	0.17	0.19	0.30	0.16	0.22	0.28	0.24	0.26	0.27	0.21	0.25	0.20	0.15	0.18
Freie Säure	0.62	0.54	0.58	0.80	0.54	0.69	1.01	0.48	0.66	0.71	0.54	0.62	0.58	0.48	0.54	0.95	0.64	0.79
Glycerin	1.23	1.16	0.58	1.34	0.86	1.10	1.28	0.64	0.92	1.00	0.88	0.94	0.99	0.75	0.86	0.85	0.66	0.73
Schwefelsäure	0.082	0.070	0.076	0.069	0.027	0.044	0.050	0.045	0.047	0.019	0.015	0.017	0.027	0.006	0.013	0.018	0.006	0.006
Phosphorsäure	0.065	0.065	0.065	0.051	0.033	0.039	0.048	0.026	0.040	0.046	0.023	0.034	0.037	0.023	0.027	0.056	0.039	0.047
Kalk	—	—	—	—	—	—	0.013	0.008	0.010	0.010	0.007	0.008	0.013	0.006	0.009	0.021	0.008	0.013
Kali	—	—	—	—	—	—	0.090	0.058	0.075	0.118	0.105	0.111	0.125	0.078	0.109	0.079	0.056	0.068
Magnesia	—	—	—	—	—	—	0.021	0.017	0.019	0.015	0.013	0.014	0.017	0.012	0.014	—	—	—

Selbstdargestellter Aepfelwein enthielt 5.44 g Alkohol, 2.38 g Extrakt, 0.27 g Mineralstoffe, 1.34 g freie Säure als Aepfelsäure, 0.096 g Essigsäure, 0.39 g Glycerin, 0.004 g Schwefelsäure, 0.008 g Phosphorsäure, 0.155 g Kali in 100 ccm; Birnenwein 3.65 g Alkohol, 3.48 g Extrakt, 0.22 g Mineralstoffe, 0.93 g freie Säure als Aepfelsäure, 0.140 g Essigsäure, 0.37 g Glycerin, 0.006 g Schwefelsäure, 0.019 g Phosphorsäure, 0.122 g Kali in 100 ccm. Die Drehung beim ersteren war + 0.1°, beim letzteren + 0.3°.

Die Verfasser vergleichen die gefundenen Grenzwerte mit denen, welche sich in neueren Originalarbeiten finden; die Wiedergabe des Resultates dieser Vergleiche eignet sich der vielen Einzelheiten halber nicht für ein Referat, dagegen verdient das von den Verfassern berechnete gegenseitige Verhältniss der einzelnen Weinbestandtheile auszüglich hier wiedergegeben zu werden.

Das Verhältniss von Alkohol zu Glycerin berechnet sich als Mittel aus allen Weinen wie 100 Alkohol : 10.5 Glycerin (Maximum 100 : 13.8 und Minimum 100 zu 7.4). Die Bestimmung des Glycerins und die Feststellung des Verhältnisses zwischen Glycerin und Alkohol ist nicht nur zum Nachweis eines künstlichen Glycerinzusatzes von Bedeutung (vergl. Fleck, X. und XI. Jahresbericht der chemischen Centralstelle für öffentliche Gesundheitspflege in Dresden 1881 und 1882), sondern es ist hierdurch auch die Möglichkeit gegeben, mit relativ grossen Mengen von Alkohol versetzte Weine als solche zu erkennen. — Extrakt reiner freie Säure (Extraktrest) beträgt als Mittel 16.6 pro Mille (Maximum 23.7, Minimum 11.5 pro Mille).

Auf 10 Theile freie Säure kommen im Mittel 3—4 Mineralstoffe (Maximum 5.6, Minimum 1.9); das Verhältniss ist ein sehr schwankendes.

Extrakt verhält sich zu den Mineralstoffen im Mittel wie 11.2 : 1 (Maximum 15.4 : 1, Minimum 7.9 : 1).

Auf 10 Theile Phosphorsäure kommen im Mittel 4.93 Theile Magnesia (Maximum 7.0, Minimum 3.2 Magnesia).

Auf einen Theil Phosphorsäure berechnen sich im Mittel 6.84 Mineralstoffe (Maximum 21.25, Minimum 3.54 Theile Mineralstoffe); das Kali ergab als Verhältniss zu den Mineralstoffen im Mittel 1 : 2.72 (Maximum 1 : 20, Minimum 1 : 2.72). Proskauer.

Ueber das Verhältniss zwischen Glycerin und Alkohol im Weine von Eugen Borgmann (*Zeitschr. anal. Chem.* XXII, 58—60). Aus den vom Verfasser mitgetheilten Versuchen ergibt sich, dass der Glyceringehalt auf 100 Theile Alkohol nie weniger als 7.81 g beträgt und stimmt dies sowohl mit den Angaben von Nessler und Barth

(*diese Berichte* XV, 1218), als auch mit den im obigen Referate von Fresenius und dem Verfasser gemachten Beobachtungen überein. Das Verhältniss zwischen Alkohol und Glycerin schwankt selbst bei Weinen, die aus ganz verschiedenen zusammengesetzten Mosten erhalten werden, nur in engen Grenzen. Ein Wein, dessen Analyse einen geringeren Gehalt an Glycerin dem Alkohol gegenüber als 7 : 100 aufweist, ist als mit Alkohol versetzt zu betrachten. — Aus seinen Gährungsversuchen und analytischen Befunden schliesst der Verfasser, dass der Rohrzucker allein, dem Moste zugesetzt, nicht im Stande ist, den Säuregehalt des sich bildenden Weines (durch Weinsteinabscheidung) wesentlich zu verringern und wird man deshalb in sehr geringen Jahrgängen durch einen solchen Zusatz ohne Anwendung von Wasser oder eines Entsäuerungsmittels nie einen brauchbaren Wein erhalten können.

Proskauer.

Analyse der Quelle des neuen Soolbades zu Melle von Wilh. Thörner (*Repert. anal. Chem.* 1883, 2, 22—23). Die Temperatur der Quelle ist 15.5° C. bei 19.5° C. Luftwärme; ihr spezifisches Gewicht bei 19° C. beträgt 1.0225. Die Soole enthält viel freie, mechanisch beigemengte Gase, deren Quantität bis jetzt noch nicht genauer festgestellt werden konnte. Dieselben bestehen aus 29.20 Vol.-Proc. Kohlensäure, 0.80 Vol.-Proc. Sauerstoff und 70 Vol.-Proc. Stickstoff; ausserdem sind noch in 1 L 365.0 ccm — auf 0° C. und 760 mm Bar. reducirt — Gase absorbiert oder gelöst, die eine von den oben besprochenen freien Gasen durchaus verschiedene Zusammensetzung besitzen; dieselben bestehen aus 92.72 Vol.-Proc. Kohlensäure, 0.88 Vol.-Proc. Sauerstoff und 6.44 Vol.-Proc. Stickstoff. — 1 L Wasser enthält 28.558 Theile Trockenrückstand (bei 160° C.), dessen Bestandtheile u. A. gehören: 4.0275 pro Mille Calciumsulfat, 0.0420 pro Mille Strontiumsulfat, 3.3683 pro Mille Natrium- und 0.2027 pro Mille Kaliumsulfat, 20.6941 pro Mille Chlornatrium, 0.0023 pro Mille Chlorlithium, 0.0004 pro Mille Brommagnesium, ausserdem Jodmagnesium, Calciumphosphat, Chlorammonium und Titansäure.

Proskauer.

Heizwerth eines Torfes von Edwin Johanson (*Pharm. Zeitschr. f. Russland* 1883, 2, 17—20). Der untersuchte Torf stammt vom nordöstlichen Ufer des Ladoga-Sees, unweit der Grenze des Gouvernement Olonez in Finnland. Eine Durchschnittsprobe dieses Torfes lieferte bei 140° C. getrocknet 21.32 pCt. und 21.90 pCt. Wasser, und 11.12 pCt. Asche; letztere bestand aus 4.81 pCt. in Wasser löslichen Bestandtheilen, 11.81 pCt. in Salzsäure Löslichem und 83.38 pCt. in Salzsäure und Wasser Unlöslichem. Während die obersten Torfschichten nur 0.57 pCt. Asche ergaben, lieferten die untersten

58.71 pCt. davon. — Die Durchschnittsprobe enthielt 49.92 pCt. Kohlenstoff, 5.95 pCt. Wasserstoff, 1.88 pCt. Stickstoff (aufgetrocknete Substanz berechnet). Diesen Ergebnissen zu Folge giebt der Torf 4179.8 nutzbare Wärmeeinheiten oder 1 Theil desselben vermag 6.41 Theile Wasser von 0° in Dampf von 150° C. zu verwandeln.

Proskauer.

Bericht über Patente

von Rud. Biedermann.

Verein Chemischer Fabriken in Mannheim. Verfahren zur Darstellung von Schwefelnatrium aus Sodarückstand. (D. P. 20947 vom 24. März 1882.) Frischer Sodaschlamm wird mit der dem Schwefelcalcium äquivalenten Menge Sulfat und wenig Wasser einem Dampfdruck von 5 Atmosphären ausgesetzt. Es entsteht Gips und Schwefelnatrium, welches letzteres ausgelaugt wird.

J. W. Leather in St. Helens. Fabrikation von Salzsäure. (Engl. P. 2493 vom 25. Mai 1882.) Das Patent beschreibt die bekannte Reinigung roher Salzsäure mittelst Schwefelbariums, um Schwefelsäure und Arsen zu entfernen.

Jul. Lohsse in Gruna bei Dresden. Verfahren zur Herstellung von Strontiumoxyd durch Glühen von Cölestin mit Bariumoxyd. (D. P. 21156 vom 16. Mai 1882.) 150 Theile aus Witherit dargestellter roher Baryt werden mit 200 Theilen gemahlenem Cölestin (etwas mehr als theoretisch erforderlich) und Wasser innig gemischt getrocknet und geblüht. Die Masse wird ausgelaugt und die Lauge eingedampft.

Thadée Gladysz in Marseille. Verfahren zur Herstellung von krystallisirtem Chloraluminium. (D. P. 21154 vom 2. Mai 1882.) Aluminiumchlorid kann ohne Zersetzung eingedampft werden, wenn die Verdampfung unter einem geringeren Druck als dem atmosphärischen vorgenommen wird. Rohes Thonerdesulfat wird zweckmässig durch das Chlorcalcium der Sodafabriken zersetzt. Die Aluminiumchloridlösung wird nach dem Eindampfen bis auf 25 bis 30° B. noch einmal filtrirt und dann bei einem Druck von 50 bis 55 mm Quecksilber weiter eingedampft. Man concentrirt bis zum Eintritt der Krystallisation oder bis zur Trockne. Man kann auch die im Vacuum concentrirte Lösung durch Sättigen mit Chlorwasserstoff zur Krystallisation bringen, wobei Verunreinigungen, wie Eisenchlorid, Manganchlorid, Chlorcalcium, in der Mutterlauge bleiben.