

## Referate.

### Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

**Studien über das optische Drehungsvermögen organischer Körper** von R. Nasini (*Gazz. chim.* XIII, 120). Die wesentlichsten Resultate der hier im Zusammenhang mitgetheilten Untersuchungen des Verf. über das optische Drehungsvermögen des Santonins und seiner Derivate, sowie die daran sich knüpfenden allgemeineren Schlussfolgerungen über das Drehungsvermögen organischer Körper sind bereits in *diesen Berichten* (XIII, 2208; XIV, 1512) publicirt. Döbner.

**Ueber die Löslichkeitscoefficienten einiger Silbersalze und eine systematische Methode zum Nachweis von Chlor-, Brom-, Jod- und Cyanwasserstoffsäure, sowie von Chlor-, Brom- und Jodsäure, Ferro- und Ferricyanwasserstoffsäure** von A. Longi (*Gazz. chim.* XIII, 87). Auf die vom Verf. bestimmten Löslichkeitscoefficienten der Silbersalze der genannten Säuren, namentlich in Ammoniak von verschiedener Concentration, begründet der Verf. eine Methode zum Nachweis dieser Säuren, deren analytische Belege nicht mitgetheilt sind. Döbner.

**Ueber die Elektrolysen der Lösungen von Flusssäure und Kaliumantimoniat mittelst Kohlenelektroden** von A. Bartoli und G. Papisogli (*Gazz. chim.* XIII, 22). Die schon früher (vergl. *diese Berichte* XIV, 2241) gemachte Beobachtung, dass, wenn man zur Elektrolyse von Flüssigkeiten Elektroden von Holzkohle, Retortenkohle oder Graphit verwendet, die positive Elektrode allmählich zerfällt, indem sich Mellithsäure und ihre Derivate u. s. w. bilden, haben die Verf. bei der Elektrolyse einer grossen Anzahl von Substanzen weiter bestätigt gefunden. Bei der Elektrolyse der concentrirten Fluorwasserstoffsäure findet an der negativen Elektrode eine sehr lebhafte, an der positiven eine sehr schwache Entwicklung von Wasserstoff statt, die positive Elektrode, sowohl wenn sie aus Retorten- oder Holzkohle, als auch wenn sie aus Graphit besteht, zerfällt zu einem schwarzen Pulver,

welches Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Fluor enthält. Bei der Elektrolyse des Kaliumantimoniats wird ebenfalls die positive Kohlenelektrode in ein schwarzes antimonhaltiges Pulver verwandelt, welches in Wasser löslich ist, sowie in Kaliumhypochlorit unter Bildung von Mellithsäure und einer als »Sibiomellogen« bezeichneten Substanz.

Döbner.

**Notiz über die Elektrolyse des Wassers und der Borsäurelösungen** von Bartoli und Papasogli (*Gazz. chim.* XIII, 35). Eine reine wässrige Borsäurelösung, bei + 90 gesättigt, lässt sich nach den Beobachtungen der Verff., entgegen den Versuchen von Bourgoïn, elektrolytisch zerlegen durch einen Strom von 7—8 Bunsen-Elementen.

Döbner.

**Untersuchungen über Elektrolysen der Lösungen einer Reihe von Säuren und Salzen bei Anwendung von Kohlenelektroden** von A. Bartoli und G. Papasogli (*Gazz. chim.* XIII, 37). Aus den Elektrolysen einer grossen Zahl von Säuren und Salzen unter Anwendung von Elektroden von Retortenkohle, Holzkohle oder Graphit ergeben sich folgende Schlussfolgerungen: Bei denjenigen Flüssigkeiten, bei welchen die Elektrolyse nicht Sauerstoff an der Anode entwickelt, erleidet die als positive Elektrode angewandte Retorten- oder Holzkohle oder Graphit keine Veränderung. Bei denjenigen Flüssigkeiten dagegen, bei deren Elektrolyse freier Sauerstoff an der Anode auftritt, wird die als positive Elektrode dienende Kohle zum Theil zersetzt, indem sich Kohlensäure, Kohlenoxyd und andere Produkte bilden. Das Umwandlungsprodukt der Kohle löst sich in Wasser und Alkalien mit tief schwarzer Farbe, dasjenige des Graphits bewirkt nicht diese Färbung. Die als positive Elektrode angewandte Retorten- oder Holzkohle liefert als Zersetzungsprodukte, ausser Kohlensäure und Kohlenoxyd, eine schwarze, als »Mellogen« bezeichnete Substanz, deren Analysen auf die Zusammensetzung  $C_{11}H_2O_4$  oder ein Multiplum dieser Formel deuten. In den Lösungen der Phosphorsäure, Flusssäure und des Kaliumantimoniats bildet sich eine dem Mellogen in ihren Eigenschaften analoge Substanz, welche indess Phosphor, beziehungsweise Fluor und Antimon enthält. Bei Anwendung des Graphits als positiver Elektrode in den analogen Flüssigkeiten bildet sich neben Kohlensäure und Kohlenoxyd statt des Mellogens Graphitsäure,  $C_{11}H_4O_5$ . Sowohl bei Anwendung von Retorten- oder Holzkohle, als von Graphit als positive Elektrode in alkalischen Elektrolyten entsteht Mellithsäure,  $C_{12}H_6O_{12}$ , Pyromellithsäure,  $C_{10}H_6O_8$ , Hydromellithsäure,  $C_{12}H_{12}O_{12}$ , und eine andere Säure von der Zusammensetzung der Hydropyromellithsäure,  $C_{10}H_{10}O_8$ .

Döbner.

**Ueber die Verflüssigung von Sauerstoff und Stickstoff und über das Erstarren von Schwefelkohlenstoff und Alkohol von**

S. Wroblewski und K. Olszewski (*Compt. rend.* 96, 1140). Es ist den Verfassern gelungen, in Glasröhren Sauerstoff und Stickstoff zu verflüssigen, indem sie zur Hervorbringung der nothwendigen niedrigen Temperatur verflüssigtes Aethylen im Vacuum verkochen liessen. Die Temperatur bestimmten sie mit Hülfe eines Wasserstoffthermometers. Nach ihren Bestimmungen kocht Aethylen bei Atmosphärendruck bei  $-102^{\circ}$  bis  $-103^{\circ}$ , welche Temperatur noch oberhalb des kritischen Temperaturpunkts des Sauerstoffs liegt. Die niedrigste Temperatur, welche sie hervorbringen konnten, war  $-136^{\circ}$ . Der Sauerstoff verflüssigt sich

|                      |                       |      |          |
|----------------------|-----------------------|------|----------|
| bei $-131.6^{\circ}$ | durch einen Druck von | 26.5 | Atm.     |
| » $-133.4^{\circ}$   | »                     | »    | » 24.8 » |
| » $-135.8^{\circ}$   | »                     | »    | » 22.5 » |

Der flüssige Sauerstoff ist farblos und durchsichtig, wie flüssige Kohlensäure und leicht beweglich. In derselben Weise wurde auch der Stickstoff verflüssigt, welcher eine farblose leicht bewegliche Flüssigkeit bildet. Der Schwefelkohlenstoff erstarrt bei  $-116^{\circ}$  und schmilzt bei  $-110^{\circ}$ . Der Alkohol ist ein dickes Oel bei  $-129^{\circ}$  und verwandelt sich in eine weisse feste Masse bei  $-130.5^{\circ}$ .

Pinner.

**Ueber die Beziehung zwischen der Spannung und Temperatur gesättigter Dämpfe** von A. Jarolimex (*Monatsh. f. Chem.* 4, 193—202). Verf. stellt für diese Beziehungen eine neue Formel

auf:  $t = a + bp^{0.25} + \frac{c}{p}$ . Die Constanten sind für Wasserdampf:

$a = 8$ ,  $b = 97$  und  $c = -5$ , für Kohlensäure:  $a = -154.5$ ,  $b = 63$ ,  $c = +13.5$ , für Quecksilber:  $a = 175$ ,  $b = 190.5$ ,  $c = -8$ , für Alkohol:  $a = -8.2$ ,  $b = 90$ ,  $c = -3.5$ , für Aether:  $a = -72.5$ ,  $b = 108$ , für Aceton:  $a = -56$ ,  $b = 112.5$ , für Chloroform:  $a = -58.5$ ,  $b = 118.5$ , für Schwefelkohlenstoff:  $a = -73.5$ ,  $b = 120$ , für Chlorkohlenstoff:  $a = -53.3$ ,  $b = 130$ . Bei den fünf letzten Flüssigkeiten kann  $c$  vernachlässigt werden.

Pinner.

**Anwendung der Uebersättigungserscheinungen auf die Theorie der Erhärtung mancher Cemente und Kitte** von H. Le Chatelier (*Compt. rend.* 96, 1056). Verf. glaubt, dass die Erhärtung einiger Cemente, z. B. des gewöhnlichen Cements, und mancher Kitte, wie des Zinkoxychlorids, darauf beruhe, dass zunächst sich eine übersättigte Lösung der Verbindung bildet und dass letztere allmählich sich abscheide. Solche übersättigte Lösungen entstehen fast stets, wenn der sich bildende Körper im Entstehungszustand in dem Lösungsmittel sich befindet. Wenn z. B. Zinkoxyd in einer concentrirten Chlorzinklösung suspendirt und nach einigen Minuten die Flüssigkeit filtrirt wird, so trübt sich nach drei Stunden das Filtrat und es scheidet sich

festhaftendes krystallinisches Zinkoxychlorid ab. Geschmolzenes, wasserfreies Kalkaluminat löst sich in Wasser, aus der Lösung scheidet sich allmählich eine bestimmte Verbindung,  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{CaO} \cdot 12\text{H}_2\text{O} + 9\text{H}_2\text{O}$ , (letztere entweichen schon bei  $40^\circ$ ) in Schüppchen so aus, dass kaum Spuren von Thonerde in der Lösung zurückbleiben. Pinner.

**Notiz über die Atomgewichte** von A. Boutlerow (*Bull. soc. chim.* 39, 263—268). Schützenberger's Beobachtung, dass bei der Analyse von Kohlenwasserstoffen zuweilen mehr als 100 pCt. Kohlenstoff plus Wasserstoff erhalten werden, lässt sich durch eine der folgenden Hypothesen erklären. Entweder: 1) Die absolute Menge wägbarer Materie nahm zu, indem sich Energie in Materie verwandelte: Diese Annahme scheint dem Verfasser nicht absolut unmöglich, wird aber verworfen. Oder: 2) Die absolute Menge wägbarer Materie blieb dieselbe, nur hat sich die Intensität, mit welcher sie gravitirt, vermehrt: Auch diese Annahme hat wenig Wahrscheinlichkeit. Oder: 3) Der chemische Werth der Materie ist Schwankungen unterworfen, so dass das Atomgewicht des Kohlenstoffs von 12 zeitweilig z. B. auf 11.8 herabgehen könnte; mit dieser Annahme liessen sich die von Schützenberger erhaltenen Zahlenresultate verstehen. Verf. hält diese Hypothese für nicht absolut ausgeschlossen und ist zu ihrer Prüfung mit folgenden Versuchen beschäftigt: Er will untersuchen, ob der rothe und der weisse Phosphor das nämliche Atomgewicht besitzen, ferner, ob dieselben Mengen Quecksilberchlorür aus gleichen Quantitäten Metalls entstehen, wenn man das Chlor einmal im Dunkeln, das andere Mal durch Sonnen- oder Magnesiumlicht insolirt wirken lässt. Auch der Einfluss der elektrischen Ausströmung u. s. w. soll in Betracht kommen. In seinem Zweifel an der Constanz der Atomgewichte wird Verfasser dadurch bestärkt, dass dieselben nach Stas' exacten Untersuchungen zwar durch ganze Zahlen, wie sie Prout's Hypothese verlangt, nicht ausgedrückt werden, solchen Zahlen aber meistens sehr nahe kommen: diese Abweichungen sind vielleicht ebenfalls durch eine Schwankung des Atomgewichts bedingt, indem die Atomgewichtsbestimmung nur unter ganz bestimmten Bedingungen normale, d. h. der Prout'schen Regel folgende Werthe ergeben wird, ähnlich wie die Gase nur unter bestimmten Bedingungen dem Boyle-Mariotte'schen Gesetz gehorchen. Gabriel.

**Ueber das Atomgewicht des Didyms** von P. T. Clève (*Bull. soc. chim.* 39, 289—291). Aus jenen ersten fünf Fällungen, welche durch Zusatz von Ammoniak zu einer Lösung von Lanthan und Didym erzielt waren (vgl. Clève, diese Berichte XVI, 775—776), wurde durch wiederholte Fraktionirung mit Oxalsäure und dann mit verdünntem Ammoniak Didymoxyd erhalten, welches nach 10 Bestimmungen seines Sulfates für das Didym das Atomgewicht  $142,124 \pm 0.0326$ , d. h. rund 142

ergibt (wenn Sauerstoff =  $15.9633 \pm 0.0035$  gesetzt wird). Der früher (1874) zu hoch gefundene Werth für das Didym (147) ist gewiss auf einen Gehalt des Didyms an (damals unbekanntem) Samarium zurück zu führen.

Gabriel.

**Notiz über Apparate zum Verbrennen von Ammoniak in Sauerstoff** von A. Tschirikow (*J. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1881 (1), 185). In Anbetracht der (*diese Berichte* XIV, 2103) erschienenen Beschreibung eines Apparates, der die Brennbarkeit des Ammoniaks in der Luft beweisen soll, eigentlich aber nur die Verbrennung eines Gemisches von Ammoniak mit Sauerstoff in der Luft zeigt, lenkt Verfasser die Aufmerksamkeit auf einen von ihm schon seit längerer Zeit zu demselben Zwecke benutzten Apparat. Derselbe besteht aus einem weiten Glasrohre, durch dessen mit einem Kork verschlossenes Ende mittelst eines kleinen, rechtwinkelig gebogenen Rohres, das in eine Platinspitze ausläuft, Ammoniak eingeleitet wird. Der Sauerstoff wird durch ein seitliches Rohr eingeleitet, dessen Durchmesser 4—5 mal grösser sein muss, als der der Platinspitze. Bei Beginn des Versuches wird der Apparat zuerst mit Sauerstoff gefüllt und dann das Ammoniak angezündet. Soll das Verbrennen von Sauerstoff in Ammoniakgas gezeigt werden, so braucht man nur die Zuleitungsrohre zu vertauschen, damit der Sauerstoff aus der Platinspitze ausströmen kann. Endlich kann auch das Brennen eines Gemisches von Ammoniak mit Sauerstoff in der Luft gezeigt werden, wenn nämlich auch das andere Ende des weiten Rohres mittelst eines Korkes geschlossen wird, durch welchen ein mit Platinspitze versehenes Rohr geht.

Jawein.

**Ueber das Auftreten von salpetriger Säure bei der Verdunstung des Wassers** von A. Scheurer-Kestner (*Bull. soc. chim.* 39, 289). Anknüpfend an eine frühere Note von Warrington theilt Verfasser mit, dass bereits Schönbein die Entstehung von salpetriger Säure bei der Wasserverdunstung einfach derart nachwies, dass er Filtrirpapier in 2 Stücke schnitt, das eine mit reinem Wasser benetzte, und dann an einem Faden in der Luft trocknete; nur dieses Stück gab Reaktion auf Stickstoffverbindungen, das andere nicht.

Gabriel.

**Einwirkung von Schwefel auf Alkaliphosphate** von E. Filhol und Senderens (*Compt. rend.* 96, 1051). Beim Kochen von Schwefel mit Trinatriumphosphat entsteht Schwefelnatrium, unterschwefligsaures Natrium und zunächst Dinatriumphosphat. Aber die Einwirkung geht bei anhaltendem Kochen noch weiter und es entsteht schliesslich Sesquidnatriumphosphat.

Pinner.

**Ueber das Pyroschwefelsäurechlorid** von D. Konowaloff (*Compt. rend.* 96, 1059). Verfasser bleibt bei seiner Ansicht, dass die Dampfdichte des reinen Pyroschwefelsäurechlorids normal ist und dass

Ogier, der die Dampfdichte halb so gross gefunden haben will, eine unreine Substanz in Händen gehabt hat (vergl. *diese Berichte* XVI, 220, 479, 947).

Pinner.

**Ueber eine Verbindung von Phosphorsäure mit Kieselsäure** von P. Hautefeuille und J. Margottet (*Compt. rend.* 96, 1052). Trägt man lufttrockene, durch Zersetzung des Fluorsiliciums mittelst Wasser erhaltene Kieselsäure in geschmolzene und ruhig fliessende Metaphosphorsäure ein, so scheidet sich alsbald eine Kieselphosphorsäure,  $\text{SiO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ , in farblosen, glänzenden Octaëdern aus, die von der überschüssigen Metaphosphorsäure durch Waschen mit Wasser getrennt, die Dichte 3.1 bei  $14^\circ$  besitzen und Glas zu ritzen vermögen. Schwach geglühte Kieselsäure wirkt nur sehr langsam, stark geglühte gar nicht mehr auf Metaphosphorsäure ein. Wie die Kieselsäure verhält sich Zirkonoxyd.

Pinner.

**Ueber eine Methode zur Gewinnung des Selen im Grossen** von Hugo Bornträger (*Dingl. polyt. Journ.* 247, 505—506). Man lässt an einem Kammersystem, das ausser den Salpetersäure-Caskaden einen Gloverthurm hat, eine geraume Zeit auf den Gloverthurm nur Kammersäure ohne Nitrose laufen und führt die Salpetersäure mittelst der Cascaden ein. In Folge dessen erhält man eine von amorphem Selen stark roth gefärbte, trübe Gloversäure, welche man in bleiernen Behältern klären lässt. Nach Abziehen der Säure wäscht man den rothen Schlamm mit heissem Wasser vollständig aus und trocknet ihn bei  $100^\circ$ .« Ein solcher Schlamm von der Verarbeitung von Rio Tinto-Kies enthält neben Bleisulfat Eisenoxyd, Kiesel- und Arsenigsäure und 12.6 pCt. Selen. Letzteres wird abdestillirt und mit Natronlauge und Wasser ausgewaschen.

Gabriel.

**Jodsilber-Ammoniak** von A. Longi (*Gazz. chim.* XIII, 86). Rammelsberg hat früher (*Pogg. Annal.* 48, 151) beobachtet, dass trockenes Jodsilber Ammoniak absorhirt, unter Bildung einer weissen Ammoniak-Doppelverbindung,  $2 \text{AgJ} + \text{NH}_3$ . Nach den Beobachtungen des Verfassers wird durch Digestion von Jodsilber mit Ammoniaklösung (0.96 spec. Gew.) eine andere weisse Doppelverbindung,  $\text{AgJ} + \text{NH}_3$ , erhalten, welche an der Luft und in Wasser sich leicht zersetzt.

Döbner.

**Ueber die verschiedenen Arten von borwolframsauren Salzen** von Daniel Klein (*Compt. rend.* 96, 1054). Verfasser hat früher das saure Natriumsalz einer Borwolframsäuresalzreihe beschrieben, das er nach Einwirkung von Borsäure auf neutrales Natriumwolframat durch Zusatz concentrirter Salzsäure auf die sehr concentrirte Mutterlauge erhalten hatte und dem er jetzt die Zusammensetzung  $14 \text{WO}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{Na}_2\text{O} \cdot 4 \text{H}_2\text{O} + 25 \text{H}_2\text{O}$  zuschreibt, während er früher für das-

selbe  $12 \text{ W O}_3$  auf  $1 \text{ B}_2 \text{ O}_3$  annahm. Die Salze dieser Reihe zersetzen sich beim Kochen mit Säuren in Wolframsäure und ein Salz der Reihe  $9 \text{ W O}_3 \cdot \text{B}_2 \text{ O}_3 \cdot 2 \text{ H}_2 \text{ O} + 22 \text{ H}_2 \text{ O}$ . Aus dem Natriumsalz wurde mittelst Chlorbaryum das Barytsalz,  $14 \text{ W O}_3 \cdot \text{B}_2 \text{ O}_3 \cdot 3 \text{ Ba O} + 5 \text{ H}_2 \text{ O}$ , als eine aus kleinen Nadeln bestehende, schwammige Masse erhalten, dann aus dem Barytsalz mittelst Kaliumsulfat das Kaliumsalz,  $14 \text{ W O}_3 \cdot \text{B}_2 \text{ O}_3 \cdot 3 \text{ K}_2 \text{ O} + 22 \text{ H}_2 \text{ O}$  (feine hexagonale Nadeln), und mittelst Silbersulfat das Silbersalz,  $14 \text{ W O}_3 \cdot \text{B}_2 \text{ O}_3 \cdot 3 \text{ Ag O}_2 + 8 \text{ H}_2 \text{ O}$  (amorph), dargestellt. Das Natriumbaryumsalz,  $14 \text{ W O}_3 \cdot \text{B}_2 \text{ O}_3 \cdot (3\frac{1}{2} \text{ Ba O}, 1\frac{1}{2} \text{ Na}_2 \text{ O}) \cdot 5 \text{ H}_2 \text{ O} + 29 \text{ aq.}$  (kleine, octaëdrische Krystalle), und das Natriumstrontiumsalz,  $14 \text{ W O}_3 \cdot \text{B}_2 \text{ O}_3 (3\frac{1}{2} \text{ Sr O} \cdot 1\frac{1}{2} \text{ Na}_2 \text{ O}) \cdot 6 \text{ H}_2 \text{ O} + 29 \text{ aq.}$ , wurden beim Kochen der concentrirten Lösung des oben erwähnten Natriumsalzes mit Chlorbaryum und Chlorstrontium erhalten. — Das früher beschriebene, durch Kochen von Kaliumpentaborat,  $\text{KH}_4 \text{ B}_5 \text{ O}_{10} + 2 \text{ H}_2 \text{ O}$ , mit Wolframsäure entstehende Salz,  $12 \text{ W O}_3 \cdot \text{B}_2 \text{ O}_3 \cdot 2 \text{ K}_2 \text{ O} \cdot 2 \text{ H}_2 \text{ O} + 16 \text{ aq.}$ , giebt mit Chlorbaryum ein in grossen quadratischen Krystallen anschliessendes Doppelsalz,  $12 \text{ W O}_3 \cdot \text{B}_2 \text{ O}_3 \cdot 3 \text{ Ba O} \cdot \text{K}_2 \text{ O} + 28 \text{ aq.}$ , welches früher vom Verfasser als einfaches Baryumsalz gehalten worden ist. Aus der Mutterlauge des erwähnten Kaliumsalzes krystallisirt ein anderes Salz,  $12 \text{ W O}_3 \cdot \text{B}_2 \text{ O}_3 \cdot 4 \text{ K}_2 \text{ O} + 21 \text{ aq.}$ , in rechtwinkligen Tafeln.

Pinner.

**Darstellung krystallisirter Vanadate auf trockenem Wege** von A. Ditte (*Compt. rend.* 96, 1048). Durch Auflösen von Vanadinsäure in einem schmelzenden Gemisch von Bromnatrium oder Jodnatrium und dem Bromid, resp. Jodid, des betreffenden Metalls und langsames Abkühlen der Masse hat Verfasser eine Reihe vanadinsaurer Salze in krystallisirtem Zustande erhalten. Die Methode war dieselbe, welche der Verfasser zur Darstellung von gebromten Apatiten und Wagneriten benutzt hat, nur dass das betreffende Metallbromid oder Jodid in untergeordneter Menge angewendet wurde. Bei der Operation ist der Zutritt von Luft zur Reaktionsmasse möglichst auszuschliessen. — Baryumvanadat,  $\text{Ba O} \cdot \text{V}_2 \text{ O}_5$ , bildet kleine, durchsichtige, glänzende, etwas gelbliche Krystalle, die ein wenig in Wasser sich lösen, in der Rothgluth zu einer tiefbraunen Flüssigkeit schmelzen und beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse erstarren. — Strontiumvanadat,  $3 \text{ Sr O} \cdot \text{V}_2 \text{ O}_5$ , bildet durchsichtige, schwach gelbliche Plättchen, mittelst Jodnatrium, Jodstrontium und Vanadinsäure bereitet. — Bleivanadat,  $\text{Pb O} \cdot 2 \text{ V}_2 \text{ O}_5$ , in gleicher Weise bereitet, bildet gelbe, in verdünnter Salpetersäure leicht lösliche Krystalle. — Zinkvanadat,  $2 \text{ Zn O} \cdot \text{V}_2 \text{ O}_5$ , mittelst der Bromide erhalten, bildet orangerothe Prismen, die merklich in Wasser löslich sind. — Cadmiumvanadat,  $\text{Cd O} \cdot \text{V}_2 \text{ O}_5$ , bildet feine, durchsichtige, gelbliche Nadeln. — Manganvanadat,  $2 \text{ Mn O} \cdot \text{V}_2 \text{ O}_5$ , bildet grosse, braune, glänzende Nadeln, die schwer in heisser,

verdünnter Salzsäure löslich sind. — Nickelvanadat,  $3 \text{NiO} \cdot \text{V}_2\text{O}_5$ , bildet grüne, unschmelzbare, in heisser Salpetersäure unlösliche Nadeln.

Pinner.

**Ueber die Einwirkung gewisser Pflanzensäuren auf Blei und Zinn** von Francis P. Hall (*Amer. chem. Journ.* 4, 440—452). Zur Entscheidung der Frage, ob gewisse, in Metallconserven eingeschlossene Nahrungsmittel das Metall angreifen, lässt der Verfasser verschiedene Säuren (Essig-, Wein-, Citronensäure) auf Zinn, Blei und Legirungen beider unter verschiedenen Bedingungen (Luftabschluss, resp. -zutritt) einwirken und vergleicht die Mengen von Zinn und Blei, welche aus Legirungen gelöst werden, mit denjenigen Mengen, welche von Stücken der beiden reinen Metalle in Lösung gehen, wenn die Oberflächen der letzteren im Verhältniss der in der Legirung enthaltenen Mengen stehen. Aus den in Tabellenform mitgetheilten Versuchen ergibt sich, dass sowohl die reinen Metalle, wie die Legirungen angegriffen werden, dass mit zunehmendem Zinngehalt die Corrosion abnimmt, und dass anscheinend nicht, wie oft angenommen, die Legirung stärker, als jedes der beiden Metalle angegriffen wird. Die Vermuthung, dass die galvanische Wirkung mehr die Schnelligkeit der Corrosion, als den Gesamtbetrag des gelösten Metalls beeinflusst, erwies sich als hinfällig. Der Angriff auf das Metall ist bei Luftzutritt ungleich stärker, als bei Luftabschluss; daher sollten Metallconserven nach dem Oeffnen sofort ganz entleert werden. Zur Herstellung der Conserven darf nur das mit reinem Zinn überzogene Eisenblech verwendet werden; auch bei der Verwendung des Stanniols zum Umhüllen von Nahrungsgegenständen ist Vorsicht geboten, da neben den aus reinem Zinn bestehenden Sorten Fabrikate in den Handel kommen, welche neben Zinn bis zu 96 pCt. Blei enthalten.

Gabriel.

**Oxydation der Titansäure** von A. Piccini (*Gazz. chim.* XIII, 57). Wenn eine Lösung von Titansäure in Schwefelsäure in der Kälte mit Baryumsuperoxyd digerirt wird, so tritt eine lebhaft Rothfärbung auf. Aus der vom Baryumsulfat filtrirten Flüssigkeit werden bei Zusatz einer zur vollständigen Fällung ungenügenden Menge alkoholischen Kalis gelbe Flocken abgeschieden (A), welche nach dem Trocknen ein eigelbes Pulver darstellen. Aus dem Filtrat wird durch erneuten Zusatz von alkoholischem Kali eine zweite, nach dem Trocknen grün-gelbe Substanz (B) abgeschieden. Beide Körper enthalten Wasser, Titansäure und überschüssigen Sauerstoff, und stellen aller Wahrscheinlichkeit nach höhere Oxydationsstufen der Titansäure dar. Beim Erhitzen entfärben sie sich, verlieren Wasser und Sauerstoff und verwandeln sich in Titansäure. In Schwefelsäure und Salpetersäure lösen sie sich mit einer dem Kaliumbichromat ähnlichen Farbe; in Salzsäure lösen sie sich unter Entwicklung von Chlor. Flusssäure giebt eine

farbige Lösung, welche Wasserstoffsperoxyd enthält. Aus Jodalkalien machen die genannten Substanzen Jod frei, Kaliumpermanganat entfärben sie unter Entwicklung von Sauerstoff. Die in den verschiedenen Fällungen durch die Analyse gefundenen Mengen Sauerstoffs entsprechen, abgesehen vom Wassergehalt, den Formeln:  $Ti_5O_{11}$ ,  $Ti_4O_9$ ,  $Ti_3O_7$ ,  $Ti_2O_5$ . Verfasser glaubt diese Körper als Verbindungen mehrerer (1—4) Moleküle Titansäure,  $TiO_2$ , mit einem Molekül einer Hypertitansäure,  $TiO_3$ , ansprechen zu können.

Döbner.

### Organische Chemie.

Ueber die normalen Paraffine von C. Schorlemmer und T. E. Dale (*Ann.* 217, 149). Verfasser haben das aus *Pinus sabiniana* gewonnene Heptan näher untersucht. Durch Einwirkung von Chlor wurde ein Gemisch von Chloriden gewonnen, welches zwischen  $143^{\circ}$  und  $157.5^{\circ}$  siedete und aus dem zwei Alkohole dargestellt werden konnten, von denen der eine bei  $165$ — $170^{\circ}$ , der andere bei  $156$ — $158^{\circ}$  siedete. Der höher siedende Alkohol lieferte bei der Oxydation die normale Heptylsäure, der zweite ein Methylpentylketon, welches bei weiterer Oxydation in Essigsäure und normale Valeriansäure sich zerlegte. Ferner lieferte das Gemisch der Chloride beim Erhitzen mit weingeistiger Kalilauge Aethylheptyläther und ein bei  $98.5^{\circ}$  siedendes Heptylen, welches sehr langsam, erst durch mehrmonatliches Zusammenstehen, sich mit Salzsäure vereinigte und bei der Oxydation Essigsäure und Normalvaleriansäure gab. Das Heptan ist demnach ein normales Paraffin und das daraus entstehende Heptylen Butylmethyläthylen,  $C_4H_9 \cdot CH : CH \cdot CH_3$ .

Pinner.

Ueber die verschiedene Reaktionsfähigkeit der Halogene in den gemischten Haloidäthern von L. Henry (*Compt. rend.* 96, 1062). Verfasser hat eine Reihe von Versuchen begonnen, um zu erfahren, in welchem Verhältniss und in welcher Reihenfolge substituierende Elemente derselben Gruppe, z. B. die Halogene, in organischen Verbindungen durch andere Elemente oder Radicale ersetzt würden. Zunächst wurde Aethylenchlorobromid,  $C_2H_4ClBr$ , zur Untersuchung gezogen und mit je einem Molekül der folgenden Reagentien behandelt.

1. Alkoholische Kalilauge. Es entsteht in der bei geringem Erwärmen energischen Reaktion lediglich Bromkalium und Chloräthylen.
2. Natriumalkoholat. Es bildet sich ausschliesslich Bromnatrium und Chloräthylen.
3. Phenolkalium, in alkoholischer Lösung. Es entsteht ausschliesslich Bromkalium und neben Chloräthylen zum

grösseren Theil Chloräthylphenylat,  $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$ , eine bei  $25^\circ$  schmelzenden und bei  $221^\circ$  siedenden Substanz. 4. Kaliumacetat. In Wasserbadwärme entsteht lediglich Bromkalium und Chloräthylacetat,  $\text{C}_2\text{H}_4\text{ClOC}_2\text{H}_3\text{O}$ , (Sdp.  $145^\circ$ ). 5. Kaliumsulfocyanid. Es entsteht Bromkalium mit Spuren von Chlorkalium und Chloräthylsulfocyanat (vergl. *diese Berichte* XII, 2180). 6. Natriumacetessigäther. In Wasserbadwärme entsteht auf 13 Moleküle NaBr 1 Molekül NaCl und Chloräthylacetessigäther. 7. Jodnatrium. Es entsteht neben freiem Jod ein Gemenge von  $2\text{NaBr} + 1\text{NaCl}$ . 8. Silbernitrat. Bei Anwendung gleicher Moleküle bleibt die Hälfte der  $\text{C}_2\text{H}_4\text{ClBr}$  unangegriffen, bei Anwendung von  $2\text{AgNO}_3$  wird sämtliches Chlorobromid zersetzt. In jedem Fall entsteht das Doppelsalz,  $\text{AgBr}$ ,  $\text{AgNO}_3$  und Chloräthylnitrat  $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CH}_2\text{NO}_3$  (Sdp.  $150^\circ$ ). In allen diesen Reaktionen wird demnach das Brom allein ausschliesslich oder wenigstens fast ausschliesslich vom Kohlenstoff losgelöst.

Pinner.

**Ueber Tribromäthylen** von A. Sabanejeff und P. Dworkowitsch (*Ann.* 216, 279—285). Durch 24stündiges Erhitzen von Acetylentetrabromür mit etwas mehr als zwei Molekülen Kaliumacetat und der äquivalenten Menge Natriumcarbonat haben die Verfasser Tribromäthylen im reinen Zustande dargestellt. Es siedet bei  $163$  bis  $164^\circ$ , hat das spezifische Gewicht 2.708 bei  $20.5^\circ$ , vereinigt sich mit Brom in heftiger Reaktion zu Pentabromäthan, welches grosse, campherartig riechende, bei  $48$ — $49^\circ$  schmelzende Krystalle bildet, wird durch Zink und Alkohol zu einem Gemisch von Acetylen und Bromacetylen reducirt und durch Phenolkalium in Dibromoxyphenyläthylen,  $\text{CBr}_2 \cdot \text{CHOC}_6\text{H}_5$ , übergeführt. Letztere Reaktion wurde in der Weise ausgeführt, dass eine Mischung von 70 g Kali in 200 ccm absolutem Alkohol, 100 g Phenol und 100 g Tribromäthylen ganz allmählich im Wasserbade bis zum Kochen erwärmt und dann 5 Stunden im Sieden erhalten wurde. Die vom Bromkalium filtrirte Lösung wurde mit Wasser versetzt, das ausgeschiedene Oel in absolutem Alkohol gelöst und destillirt, um das unangegriffene Tribromäthylen zu entfernen, und der erstarrte Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt. Die Phenylverbindung bildet farblose, warzige Krystalle, schmilzt bei  $37$ — $38^\circ$ , färbt sich bei  $100^\circ$  gelb, ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, leichter noch in Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, wird durch Zink und Alkohol nicht angegriffen, und siedet unter geringer Zersetzung bei  $240$ — $250^\circ$ , aber das Destillat krystallisirt nicht mehr und wird von Zink und Alkohol mit bis zur Verkohlung steigender Heftigkeit angegriffen. Mit Brom verbindet sich das Dibromoxyphenyläthylen zu Tetrabromoxyphenyläthan,  $\text{C}_2\text{HBr}_4 \cdot \text{OC}_6\text{H}_5$ , welches in grossen, anscheinend quadratischen Krystallen anschießt

und bei 58—59° schmilzt und durch alkoholische Kalilauge wird es in Bromoxyphenylacetylen,  $C_2Br \cdot OC_6H_5$ , verwandelt, das seinerseits sich mit Brom zu dem in seidenglänzenden Nadeln sich abscheidenden, in Alkohol und Aether schwer löslichen, bei 103—106° unter Zersetzung schmelzenden Pentabromoxyphenyläthan,  $C_2Br_5 \cdot OC_6H_5$ , vereinigt. Erhitzt man Tribromäthylen mit Phenolkalium 12 Stunden lang auf 160—170°, so scheidet sich in den Röhren das Kaliumsalz der bei 97° schmelzenden Oxyphenylessigsäure,  $CH_2(OC_6H_5) \cdot CO_2H$ , aus, während im Alkohol geringe Mengen von bromhaltigen, durch Wasser fällbaren und beim Aufbewahren sich dunkel färbenden Zwischenprodukten gelöst bleiben. Pinner.

**Ueber Siedepunkte der Aethan- und Aethylenhaloïdverbindungen** von A. Sabanejeff (*Ann.* 216, 241—251). Verfasser hat, um die Siedepunktsgesetzmässigkeiten bei den Haloïdderivaten des Aethans und des Aethylens zu zeigen, diese Verbindungen in folgender Tabelle zusammengestellt.

| Chlorderivate         | Siedepunkt | Differenz | Bromderivate          | Siedepunkt | Differenz |
|-----------------------|------------|-----------|-----------------------|------------|-----------|
| $C_2H_5Cl$            | 12°        | 29—30°    | $C_2H_5Br$            | 39°        | 23—24°    |
| $C_2H_3Cl$            | —(17—18°)  |           | $C_2H_3Br$            | 15—16°     |           |
| $CH_2Cl \cdot CH_2Cl$ | 55°        | 30°       | $CH_2Br \cdot CH_2Br$ | 130°       | 20—22°    |
| $CHCl : CHCl$         | 75°        |           | $CHBr \cdot CHBr$     | 108—110°   |           |
| $CH_3 \cdot CHCl_2$   | 58°        | 25—26°    | $CH_3 \cdot CHBr_2$   | 111—112°   | 23—24°    |
| $CH_2 : CCl_2$        | 32—33°     |           | $CH_2 : CBr_2$        | 88°        |           |
| $CH_2Cl \cdot CH_2Cl$ | 115°       | 28°       | $CH_2Br \cdot CHBr_2$ | 186°       | 23—24°    |
| $CHCl : CCl$          | 87°        |           | $CHBr \cdot CBr_2$    | 162—163°   |           |
| $CH_2Cl \cdot CH_2Cl$ | 147°       | 30°       | —                     | —          | —         |
| $CCl_2 : CCl_2$       | 117°       |           | —                     | —          | —         |

Ferner  $C_2H_5J$ , Sdp. 72°;  $C_2H_3J$ , Sdp. 56; Diff. 16°.

Es sind demnach die Siedepunktdifferenzen der correspondirenden Haloïdderivate des Aethans und des Aethylens constant und verändern sich nur mit der Natur des Haloïds, unabhängig von der Menge des letzteren. Die Siedepunkte der Chlorverbindungen differiren um ca. 30°, die der Bromderivate um ca. 23° und die der Jodderivate um ca. 16°.

Eine ähnliche Regelmässigkeit zeigen die gemischten Haloïdderivate des Aethans und Aethylens:

|  |                         |
|--|-------------------------|
| $\text{CH}_3 \cdot \text{CHBrCl}$ , Sdp. $85^\circ$                  | Diff. $23^\circ$ .      |
| $\text{CH}_2 : \text{CBrCl}$ , Sdp. $62^\circ$                       |                         |
| $\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CHBrCl}$ , Sdp. $163^\circ$        | Diff. $21 - 22^\circ$ . |
| $\text{CHBr} : \text{CBrCl}$ , Sdp. $141 - 142^\circ$                |                         |
| $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CH}_2\text{Br}$ , Sdp. $106^\circ$ | Diff. $23 - 26^\circ$ . |
| $\text{CHCl} : \text{CHBr}$ , Sdp. $80 - 83^\circ$                   |                         |
| $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CH}_2\text{J}$ , Sdp. $138^\circ$  | Diff. $23^\circ$ .      |
| $\text{CHCl} : \text{CHJ}$ , Sdp. $115^\circ$                        |                         |
| $\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CH}_2\text{J}$ , Sdp. $162^\circ$  | Diff. $17 - 22^\circ$ . |
| $\text{CHBr} : \text{CHJ}$ , Sdp. $140 - 145^\circ$                  |                         |

Bei gemischten Haloödderivaten hängt also die Siedepunktsdifferenz von der Natur des Haloöds mit dem grössten Atomgewicht ab. Damit steht freilich im Widerspruch, dass die Differenz in den Siedepunkten von  $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CH}_2\text{J}$  und  $\text{CHCl} : \text{CHJ}$   $23^\circ$  und nicht  $16^\circ$  beträgt.

Verfasser hat auch die Haloödderivate des Propans und des Propylens mit ihren Siedepunkten in eine Tabelle zusammengestellt und schliesst daraus, dass, wenn aus dem Propanderivat zwei Wasserstoffatome, welche an haloödfreie Kohlenstoffatome gebunden sind, austreten, die Siedetemperatur fast keine Aenderung erleidet, im entgegengesetzten Fall wird der Siedepunkt erniedrigt, aber um weniger, als es bei den Haloödderivaten des Aethans der Fall ist. Im Allgemeinen ist die Siedepunktsdifferenz bei den Chlorderivaten grösser als bei den Bromderivaten und bei diesen grösser als bei den Jodderivaten.

Pinner.

**Ueber Acetylderivate** von A. Sabanejeff (*Ann.* 216, 251 bis 279). Da die Darstellung von Acetylendibromür durch Absorbirenlassen von überschüssigem Acetylen durch verdünnte Bromlösungen sehr geringe Ausbeute liefert, hat Verfasser das Dibromür mit Erfolg aus dem Tetrabromür durch Einwirkung von Zink und Alkohol zu gewinnen gesucht. In einen geräumigen Kolben mit Kugelhahnbürette und Rückflusskühler, in welchem Acetylentetrabromür mit einem Ueberschuss von Zink sich befindet, lässt man unter Kühlung und Umschwenken allmählich Alkohol (die Hälfte vom Gewicht des Tetrabromürs) hinzufließen. Nach beendeter Reaktion filtrirt man vom Zink, setzt zum Filtrat Wasser und einige Tropfen Schwefelsäure, wäscht das gefällte Dibromür mit Wasser, destillirt es mit Wasserdampf über und fraktionirt es nach dem Trocknen. Es ist besser, das zu seiner Bereitung verwendete Tetrabromür nicht aus reinem Acetylen darzustellen. Das Acetylendibromür,  $\text{CHBr} : \text{CHBr}$ , ist eine farblose, chloroformähnlich riechende, bei  $108 - 110^\circ$  siedende Flüssigkeit vom specifischen Gewicht 2.271 bei  $0^\circ$ , 2.223 bei  $19^\circ$ . —

Da das Acetylentetrbromür und das Dibromäthylenbromür von Reboul für identisch gehalten werden, hat Verfasser letzteres ebenfalls mit Zink und Alkohol behandelt und dabei das isomere, unsymmetrische Dibromäthylen,  $\text{CH}_2:\text{CBr}_2$ , erhalten, welches bei 87 bis 92° siedet und schnell durch Polymerisation erstarrt. Dadurch ist die Isomerie des Acetylentetrbromürs ( $\text{CHBr}_2 \cdot \text{CHBr}_2$ ) und des Dibromäthylenbromürs ( $\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CBr}_3$ ) erwiesen.

Antimonpentachlorid wirkt auf Acetylendibromür und es entsteht als Hauptprodukt ein Dichlordibromäthan,  $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2\text{Br}_2$ , welches durch schwache Salzsäure vom Antimontrichlorid getrennt bei 195 bis 200° siedet und das specifische Gewicht 2.391 bei 19° besitzt. Bei der Behandlung mit Zink und Alkohol liefert diese Verbindung Acetylenchlorobromür,  $\text{CHCl}:\text{CHBr}$ , welches bei 80—83° siedet und das specifische Gewicht 1.7787 bei 0°, 1.7467 bei 19° besitzt und isomer ist dem bei 55—58° siedenden Chlorbromäthylen, ( $\text{CH}_2:\text{CClBr}$ ), von H. Müller, Demole und Denzel. Da aber bei der Einwirkung von Zink und Alkohol auf Chlorbromäthane nach anderweitigen Versuchen des Verfassers nur dann neben einem Bromatom auch ein Chloratom aus dem Molekül entfernt wird, wenn sämtliches Brom an einem Kohlenstoff sich befindet, so kann die Verbindung  $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2\text{Br}_2$  nur die Constitution  $\text{CHCl}_2 \cdot \text{CHBr}_2$  besitzen und es muss die Einwirkung des Antimonpentachlorids auf das Acetylendibromür nach folgenden Gleichungen verlaufen sein:  $\text{CHBr}:\text{CHBr} + \text{Cl}_2 = \text{CHCl}:\text{CHBr} + \text{ClBr}$ ;  $\text{CHCl}:\text{CHBr} + \text{ClBr} = \text{CHCl}_2 \cdot \text{CHBr}_2$ . In der That erhält man durch Addition von Brom zu Acetylendichlorür eine bei 190—195° siedende Flüssigkeit, die bei der Behandlung mit Zink und Alkohol Acetylendichlorür zurückliefert. Das Acetylendichlorür hat Verfasser nicht nach den Angaben von Berthelot und Jungfleisch durch Absorbirenlassen von Acetylen durch Antimonpentachlorat darzustellen vermocht, dasselbe aber als Nebenprodukt bei der Bereitung von Acetylendibromür und Acetylenchlorojodür gewonnen. Das Acetylenchlorojodür selbst wurde durch Absorbirenlassen von Acetylen durch eine wässrige Lösung von Chlorjod bereitet. Hierbei entsteht in untergeordneter Menge Acetylendichlorür,  $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ , welches von 52—57° siedet, dann als Hauptprodukt das Acetylenchlorojodür,  $\text{C}_2\text{H}_2\text{ClJ}$ , welches bei 114—116° siedet und das specifische Gewicht 2.154 bei 0°, 2.1175 bei 19° besitzt, endlich nicht destillirbare Chlorjodsubstitute des Aethans. Das Acetylenbromojodür,  $\text{C}_2\text{H}_2\text{BrJ}$ , mittelst Bromjod und Acetylen dargestellt, siedet nicht ohne Zersetzung bei 140—145°.

Acetylendibromür wird selbst bei anhaltendem Erhitzen mit Wasser auf circa 200° nur zum kleinen Theil in Bromwasserstoff und gebromtes Acetylen zersetzt, dagegen wird das Chlorojodür schon bei

140° von Wasser völlig zerlegt und zwar zum Theil in Jodwasserstoff und gechlortes Acetylen, zum Theil in Jodwasserstoff und ein in Wasser schwer lösliches, bei 89—92° siedendes Oel von der Zusammensetzung  $C_2H_3ClO$ , wahrscheinlich Chloräthylenoxyd. Beim Kochen mit mässig verdünnter Pottaschelösung (1 : 7) wird Acetylendibromür hauptsächlich in Bromacetylen und Bromwasserstoff gespalten. Kaliumacetat (2 Mol.) zersetzt das Dibromür erst beim Erhitzen auf 150—170° und es bildet sich hierbei Acetylenbromacetin,  $C_2H_3Br(C_2H_3O_2)$ , welches beim Erhitzen unter Explosion sich zersetzt und in der Weise gereinigt wurde, dass das Reaktionsprodukt mit Aether erschöpft und der beim Verdunsten der ätherischen Lösung bleibende Rückstand so lange mit Alkohol destillirt wurde, als noch unverändertes Dibromür überging. Die zurückbleibende Flüssigkeit scheidet bei mehrwöchentlichem Stehen über Schwefelsäure und Kali geringe Mengen von Krystallen oder Harz aus, die entfernt werden, während die Flüssigkeit beim Abkühlen auf 0° krystallinisch erstarrt. Das Acetylenbromacetin addirt mit grosser Heftigkeit Brom. Das Dibromür liefert ferner mit Silberacetat und Silbernitrat Additionsprodukte, in gleicher Weise das Chlorojodür und namentlich das Dijodür, welches beim Kochen mit einer alkoholischen Lösung von Silbernitrat die Verbindung  $C_2H_2J_2 \cdot 4AgNO_3$  in langen Nadeln sich abscheiden lässt. Diese Verbindung wird von starker Salpetersäure selbst bei 150—200° wenig angegriffen, dagegen beim Kochen mit Wasser in die beiden Componenten zerlegt und zersetzt sich zuweilen beim Aufbewahren unter Entwicklung salpetriger Dämpfe. — Beim Erhitzen des Dibromürs mit Cyankalium und Alkohol entsteht der Hauptsache nach Bromacetylen, daneben in geringerer Menge ein Cyanid, welches nach dem Verseifen mit Kalilauge eine Säure von der Zusammensetzung  $C_4H_6O_5$  lieferte, die bei 155° zu schmelzen begann und bei 163—168° völlig sich verflüssigte. — Mit reinem Phenolkalium in absolut alkoholischer Lösung vorsichtig erwärmt, wird das Dibromür zum Theil zu Bromacetylen zersetzt, zum Theil liefert es Acetylenbromphenylin,  $CHBr \cdot CHO C_6H_5$ . Die vom Bromkalium abfiltrirte Lösung wird aus dem Wasserbade abdestillirt, um unzersetztes Dibromür zu verjagen. Der Rückstand ist nach dem Waschen mit Kalilauge und Wasser eine dicke Flüssigkeit, die bei 220° zu sieden beginnt, dann aber äusserst stürmisch sich zersetzt und darum nicht weiter gereinigt werden konnte. Pinner.

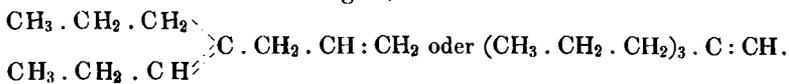
**Untersuchung des aus dem Allyldimethylcarbinol entstehenden Kohlenwasserstoffes  $C_{12}H_{20}$**  von W. Nikolsky und A. Saytzev (*J. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1883 (1), 131). Auf das Allyldimethylcarbinol wirkt bei Zimmertemperatur nur concentrirte Schwefelsäure ein, wird dagegen eine verdünnte Säure genommen, so ist zur Hervorrufung der Reaktion Erwärmen nöthig, wobei je nach

der Verdünnung verschiedene Reaktionsprodukte erhalten werden, so z. B. ist die Anwendung sehr verdünnter Säure besonders günstig für die Ausbeute des Kohlenwasserstoffes  $C_6H_{10}$  (*diese Berichte* XI, 2152). Zur Darstellung des Kohlenwasserstoffes  $C_{12}H_{20}$  wurde das Allyldimethylcarbinol mit dem doppelten Volum von Schwefelsäure (1 Theil  $H_2SO_4 + 1$  Theil  $H_2O$ ) in zugeschmolzenen Röhren so lange bis auf  $100^\circ$  erwärmt, bis keine Volumverminderung des die obere Schicht bildenden Alkohols weiter zu bemerken war, was ungefähr 3 Tage in Anspruch nahm. Das ölige Reaktionsprodukt wurde mit Sodalösung und Wasser gewaschen, mit Calciumchlorid getrocknet und destillirt, wobei es grösstentheils zwischen  $180^\circ$  und  $220^\circ$  übergang. Beim Fraktioniren sammelte sich der erwartete Kohlenwasserstoff bald in dem letzten Antheile von  $194$ — $199^\circ$  an. Vollständiges Trocknen des Kohlenwasserstoffes gelang nur durch Zusammenschütteln mit Phosphorsäureanhydrid und vorsichtiges Abgiessen nachdem letzteres sich zu Boden gesenkt. Metallisches Natrium konnte nicht benutzt werden, da es mit dem Kohlenwasserstoff selbst sehr energisch reagirt. Der reine Kohlenwasserstoff  $C_{12}H_{20}$  stellt eine farblose, bewegliche Flüssigkeit mit an Terpentin erinnerndem Geruch dar. Der Siedepunkt liegt bei  $197^\circ$ , das specifische Gewicht bei  $0^\circ = 0.8530$ . Beim Zugiessen von Brom zu einer Lösung des Kohlenwasserstoffes in Aether geht eine ziemlich energische Reaction vor sich, doch gelingt es nicht eine bestimmte Verbindung zu isoliren. Beim Erwärmen mit rauchender Salzsäure in zugeschmolzenen Röhren scheint eine Verbindung von einem Molekül  $C_{12}H_{20}$  mit einem Molekül  $HCl$  zu entstehen. Die Oxydation des Kohlenwasserstoffes wurde mittelst des Chromsäuregemisches auf die Weise ausgeführt, dass auf 1 Molekül  $C_{12}H_{20}$  10 Moleküle Sauerstoff frei werden konnten. Wird zu diesem Zwecke eine Lösung von  $K_2Cr_2O_7$  in dem doppelten Gewichte Wasser und ausserdem Schwefelsäure benutzt, so verläuft die Oxydation anfangs sehr heftig, erreicht jedoch erst in 5—7 Tagen ihr Ende. Beim Destilliren des erhaltenen Oxydationsproductes, nach vorherigem Verdünnen mit Wasser, konnte in der zuerst übergehenden sauren Flüssigkeit Aceton nachgewiesen werden. Weiterhin gingen Essig- und Propionsäure über. Das Zurückbleibende wurde mit Aether ausgeschüttelt, der eine syrupartige Säure auszog, welcher aller Wahrscheinlichkeit nach eine der Formeln  $C_{10}H_{16}O_6$  oder  $C_{10}H_{14}O_6$  entspricht. Diese Säure muss als eine der Hauptoxydationsprodukte des Kohlenwasserstoffes  $C_{12}H_{20}$  betrachtet werden.

Jawein.

**Untersuchung des aus dem Allyldipropylcarbinol entstehenden Kohlenwasserstoffes  $C_{10}H_{18}$**  von S. Reformatsky (*J. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1883 (1), 139). Der Kohlenwasserstoff  $C_{10}H_{18}$  ist zuerst von Saytzev und Nikolsky (*diese Berichte* XI, 2152) beim

Einwirken von verdünnter Schwefelsäure auf das Allyldipropylcarbinol erhalten worden. Die beste Ausbeute wird erreicht, wenn das Allyldipropylcarbinol mit einer, mit der gleichen Gewichtsmenge Wasser, verdünnten Schwefelsäure bis auf  $130^{\circ}$  erwärmt wird. Der reine Kohlenwasserstoff  $C_{10}H_{18}$  stellt eine farblose bei ungefähr  $158^{\circ}$  siedende Flüssigkeit mit dem für Kohlenwasserstoffe eigenthümlichen Geruche dar. In Wasser ist er unlöslich; in Alkohol, Aether und Benzol löst er sich dagegen ziemlich leicht auf. Ganz besonders charakterisirt ihn jedoch seine Unbeständigkeit an der Luft, aus welcher er sehr begierig den Sauerstoff absorbiert. Durch letzteren Umstand erklärt sich die Schwierigkeit, die Verfasser zu überwinden hatte, um ein vollkommen reines Produkt zu erhalten, was erst gelang, nachdem der Kohlenwasserstoff mit metallischem Natrium im zugeschmolzenen Rohre bis auf  $175^{\circ}$  erwärmt und dann im Kohlensäurestrom abdestillirt worden war. Auf die ätherische Lösung des Kohlenwasserstoffes wirkt Brom sehr energisch ein, indem ein Bromür von der Formel  $C_{10}H_{18}Br_4$  entsteht. Zur Oxydation wurden 5 g des Kohlenwasserstoffes mit einer 20procentigen Lösung von 21 g  $K_2Cr_2O_7$  und 33 g  $H_2SO_4$  auf dem Wasserbade bis zum Aufhören der Kohlensäureentwicklung erwärmt. Als Hauptprodukte wurden hierbei Propion- und Buttersäure, und theilweise auch Essigsäure erhalten, woraus zu schliessen ist, dass, da ja das Allyldipropylcarbinol durch Abspalten von 1 Molekül Wasser in den Kohlenwasserstoff übergeht, letzterem eine der beiden Formeln

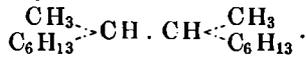


$CH : CH_2$  entspricht. Die von Reformatsky sehr ausführlich mitgetheilten Resultate der optischen Untersuchung des reinen Kohlenwasserstoffes und einer Lösung desselben in Benzol weisen aber auf das Vorhandensein nicht von zwei, sondern von drei Doppelbindungen in dem Kohlenwasserstoffe hin. Eine solche Annahme kann jedoch nicht zugelassen werden, da ausserdem auch noch die chemischen Eigenschaften des Kohlenwasserstoffes gegen eine dreifache Doppelbindung sprechen. Eine Aufklärung dieses Widerspruches lässt sich nur von weiteren Untersuchungen erwarten.

Jawein.

**Ueber das Diisooctyl** von A. Alechin (*J. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1883 (1), 173). Das Diisooctyl ist zuerst von Bouis und dann von Zinke (*Ann.* XCII, 398 und CLII, 15) beim Einwirken von Natriumamalgam auf das Jodür des normalen Octylalkohols dargestellt worden. Auf letztere Weise erhielt es auch Verfasser, indem er eine ätherische Lösung des Capryljodürs benutzte, doch konnte er infolge der leichten Zersetzbarkeit des Capryljodürs (*Ann.* XCII, 400) nur eine geringe Ausbeute erzielen. Er griff daher zu dem Caprylbromür, das er auf zweierlei Weise darstellte: erstens durch

direktes Einwirken des Caprylalkohols auf Phosphorpentabromid und zweitens durch Sättigen des Caprylalkohols mit Bromwasserstoff und darauf folgendes Erwärmen der gesättigten Lösung in dickwandigen Kolben auf dem Wasserbade. Beide Methoden gaben gute Resultate. Die Darstellung des Diisooctyls aus dem Bromür gelang durch Erwärmen einer Lösung desselben in Xylol mit Natrium in einem kupfernen Kolben bis zur Siedetemperatur des Xylols. Beim Fraktioniren der vom Bromnatrium abgegossenen Flüssigkeit sammelte sich die Hauptmenge zwischen 260—270° an; bei höheren Temperaturen destillirten unstreitig aromatische Kohlenwasserstoffe über, aller Wahrscheinlichkeit nach substituirte Xylole. Nach dem Behandeln des Antheiles 260—270° mit Schwefelsäure und weiterem Fraktioniren über Natrium wurde das Diisooctyl  $C_{16}H_{34}$  als eine geruchlose, helle, ölige Flüssigkeit vom Siedepunkte 267.5—269.5° (b. 760 mm) und specifischen Gewicht bei 0° = 0.8022 erhalten. Geht man von der rationellen Formel des Caprylalkohols  $(CH_3)(C_6H_{13})CH.OH$  aus, so entspricht dem Diisooctyl wahrscheinlich die Formel



Zur Vergleichung führt Verfasser in einer Tabelle alle bis jetzt erhaltenen Kohlenwasserstoffe von der Zusammensetzung  $C_{16}H_{34}$  an.

Jawein.

**Anwendung einer neuen Fraktionierungsmethode zur Untersuchung des Erdöls von Baku** von D. Mendelejew. (*J. d. russ. phys.-chem. Gesellsch. Protok.* 1883 (1), 189). Auf die durch das Ueberhitzen der Dämpfe bedingten Fehler, die man bei mit gewöhnlicher Dephlegmation verbundenem Fraktioniren von dem Baku'schen Erdöl ähnlichen Gemengen begeht, hinweisend, beschreibt Verfasser die von ihm zur Erforschung der leichten zwischen + 15° und 150° siedende Antheile des Erdöls von Baku angewandte Fraktionierungsmethode. Dieselbe besteht darin, dass die aus dem Dephlegmator des ersten Kolbens kommenden Dämpfe durch ein bis auf den Boden eines zweiten Kolbens reichendes Rohr in diesen letzteren gelangen, aus welchem sie dann weiter, wieder durch einen Dephlegmator, in einen dritten Kolben kommen, dann in einen vierten und selbst fünften Kolben. Ist in dem Dephlegmator des letzten Kolbens die gewünschte Temperatur erreicht, so wird der Brenner unter dem ersten Kolben entfernt und die Destillation erst dann fortgesetzt, wenn vom ersten Kolben der Inhalt der übrigen aufgesogen worden ist. Die Anzahl der mit einigen Antheilen ausgeführten Destillationen übersteigt, wenn man jeden Kolben des beschriebenen Apparates einzeln rechnet, die Zahl 100. Im Ganzen waren durch Fraktioniren 13.300 g in einzelne zwischen 29—141° siedende Antheile zerlegt worden, wobei, im Durchschnitt gerechnet, die Menge eines jeden in den Grenzen von 2° siedenden

Antheiles ungefähr 240 g gleich kam. Die Siedetemperaturen waren alle für den Druck von 760 mm berechnet worden. Durch besondere Versuche war ausserdem festgestellt worden, dass die benutzten Produkte des Erdöls beim Destilliren sich nicht zersetzten, keine Gase ausschieden und dass die durch die Luft bedingte Oxydation keinen merklichen Einfluss ausübte. Benutzt wurden nur Produkte der direkten Destillation des rohen Erdöls, das noch mit keinem Reagens in Berührung gekommen war. Die gewonnenen Resultate hat Mendelejew durch eine Curve veranschaulicht auf deren Abscissenaxe die Siedetemperaturen und deren Ordinate die specifischen Gewichte (bei 15°) aufgetragen worden waren. In dieser Curve sind nun drei Krümmungen anzutreffen, welche anzeigen, dass, obgleich im Allgemeinen das specifische Gewicht zugleich mit dem Ansteigen der Siedetemperatur zunimmt, für einige Antheile trotzdem gerade das Gegentheil eintritt. Bei 30°, d. h. für den zwischen 29° und 31° siedenden Antheil beträgt das specifische Gewicht = 0.626, bei 56° = 0.675, bei 62° = 0.672, bei 80° = 0.7483, bei 90° = 0.7337, bei 100° 0.7609, bei 110° = 0.7539, bei 120° = 0.7659, bei 140° = 0.7807 und bei 150° = 0.7908. Mit dem Anwachsen der Anzahl der ausgeführten Destillationen nimmt das specifische Gewicht für eine bestimmte Temperatur anfangs schnell zu, später jedoch immer langsamer und langsamer, und zwar bis zur Erreichung der höchsten Stellen der drei erwähnten Krümmungen der Curve, die bei 55°, 80° und 100° liegen. Unmittelbar nach diesen drei Punkten findet, wie gesagt, trotz Steigens der Siedetemperatur eine Abnahme des specifischen Gewichtes statt, wobei die drei niedrigsten Stellen der Krümmungen bei 65°, 90° und 112° erreicht werden. Unter den sich in bestimmten Grenzen ansammelnden Antheilen erreichen die grösste Menge gleichfalls diejenigen, die den Wendungen der erwähnten Kurve entsprechen. Auch die die Veränderungen des specifischen Gewichtes mit der Temperatur anzeigenden Coëfficienten (*Ann.* 114, 165) verändern sich in Uebereinstimmung mit den Richtungen der Curve. Für den bei 80° siedenden Antheil ist  $\frac{dD}{dt} = -0.00093$ , bei 86° =  $-0.00086$ , bei 90° =  $-0.00084$ , bei 98° =  $-0.00086$ , bei 100° =  $-0.00088$ , bei 110° =  $-0.00081$ , bei 114° =  $-0.00079$ ; weiterhin nimmt diese Grösse ganz allmählich ab. Durch genaues Vergleichen der Abhängigkeit der specifischen Gewichte von den Siedetemperaturen sowohl, als auch durch Bestimmungen der Zusammensetzung und der Dampfdichte der einzelnen Antheile zieht Mendelejew den Schluss, dass das Erdöl von Baku zwar ebensolche Kohlenwasserstoffe wie das amerikanische Erdöl enthält, dass aber sogar in den niedrig siedenden Antheilen desselben ausserdem ein Kohlenwasserstoff, freilich nur in geringer Menge, vorkommt, der bei 55° siedet, und ein höheres specifisches

Gewicht, als das Hexan, und die Eigenschaften ungesättigter Verbindungen besitzt. Deutlicher tritt der Unterschied der Bestandtheile des Erdöls von Baku von denjenigen des amerikanischen erst bei 65° hervor. Die ungefähr bei 80—100° siedenden Antheile nähern sich ihrem specifischen Gewichte nach den hexahydrogenisirten, aromatischen Kohlenwasserstoffen von Wreden, unterscheiden sich aber von diesen ihren Reaktionen und Ausdehnungscoëfficienten nach. Die Gesamtheit aller bis jetzt erhaltenen Daten weist darauf hin, dass die Hauptmasse der Kohlenwasserstoffe des Erdöls von Baku, ausser den Grenzkohlenwasserstoffen, ihrer Zusammensetzung nach der Formel  $C_nH_{2n}$  entspricht. Zieht man nun noch das Verhalten der Erdölkohlenwasserstoffe zu verschiedenen Reagentien (Br,  $KMnO_4$ ,  $HNO_3$ ,  $HgCl_2$ ) in Betracht, so muss man annehmen, dass in dem Erdöl auch Kohlenwasserstoffe der Acetylenreihe vorhanden sind. (Die Untersuchung wird fortgesetzt.)

Jawein.

**Essigäther; Zusammensetzung des käuflichen, seine Herstellung und specifisches Gewicht von William Inglis Clark** (*Pharm. Journ.* 1883, 777—783). Verfasser beschreibt ausführlich wie er die Verunreinigungen im käuflichen Essigäther, nämlich freie Säure, Alkohol (daneben ist Wasser, Aether u. s. w. vorhanden), ferner den Essigäther selber bestimmt hat. Die untersuchten Proben enthielten 30—90 pCt. des letzteren. Er prüft sodann die verschiedenen für die Bereitung des Essigäthers gegebenen Recepte, findet dass 100 ccm Essigäther bei 0° 0,3688, und bei 15° 0.15008 g Chlorcalcium lösen, dass 1 ccm Essigäther von 47 ccm bei 15° gesättigter Chlorcalciumlösung aufgenommen wird, und dass sich 1 ccm Essigäther bei 0° in 8 ccm, bei 15° in 9 ccm Wasser löst, während umgekehrt 1 ccm Wasser bei 0° von 26 ccm und bei 15° von 24 ccm Essigäther gelöst wird. Das specifische Gewicht des Essigäthers liegt zwischen 0.9004 und 0.9012. Zur Darstellung von Essigäther empfiehlt Verfasser schliesslich folgende Vorschrift: 283 g rektificirten Alkohols werden unter Kühlung mit 283 g Schwefelsäure vermischt, und, wenn die Temperatur auf 16° gefallen ist, unter Kühlung und Umschütteln nach und nach mit 351 g trockenen Natriumacetats versetzt; danach destillirt man 400 ccm ab, trocknet das Destillat 2 Tage lang mit 2 Unzen Pottasche und destillirt auf dem Wasserbad ab, so dass eine Unze zurückbleibt.

Gabriel.

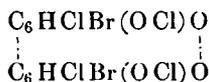
**Zurückverwandlung von Nitroglycerin in Glycerin von C. L. Bloxam** (*Chem. News* 47, 169). Wenn man eine Lösung von Nitroglycerin in holzgeisthaltigem Alkohol mit einer ebensolchen Lösung von Kaliumhydrosulfit zusammenbringt so scheidet sich Schwefel ab und das Nitroglycerin zersetzt sich; dasselbe tritt, aber unter geringerer Wärmeentwicklung, beim Schütteln des Nitroglycerins mit Kalium-

sulfid ein; nimmt man statt des letzteren gelbes Ammoniumsulfid, so entsteht Ammoniumnitrit und Glycerin:  $C_3H_5 \cdot (NO_3)_3 + 3NH_4 \cdot HS = C_3H_5(OH)_3 + 3NH_4 \cdot NO_2 + S_3$ . Mit Calciumsulfidlösung verläuft die Reaktion viel langsamer. Gabriel.

**Reduktion von Nitraten durch Fermente** von Alfred Springer (*Americ. chem. Journ.* 4, 452—453). Auszüge von Wurzeln oder Stengeln oder Blättern der Tabakspflanze wurden durch Hefe- oder Urinzusatz oder das neue Ferment oder durch die sog. spontane Methode in Gährung versetzt: dabei wurden nicht nur die ursprünglich vorhandenen, sondern event. auch neu zugesetzte Nitrate zerlegt; in allen Fällen beobachtete man neben anderen Fermenten ein ganz eigenthümliches, sehr wirksames, dem Buttersäureferment (vergl. Déhérain und Maquenne, *diese Berichte* XV, 2906 und XVI, 973; ferner Gayon und Dupetit, *ibid.* XV, 2736) sehr ähnliches Ferment, welches kleine, cylindrische, an den Enden abgerundete Stäbchen bildet, die isolirt oder zu zweien vereint auftreten: sie bewegen sich schnell durch Hin- und Herbiegungen und krümmen sich oft zu einem Ring [eine andere Modifikation (?) des Ferments dreht sich um seinen kleineren Durchmesser]. Vielleicht ist es mit Béchamp's *Microzyma cretae* (*Jahresber.* f. 1866, 668) identisch. Obgleich ein Ananrobium, wird es durch Luft nicht getödtet, sondern nur auf einige Zeit betäubt; seiner Wirksamkeit ist eine Temperatur von 35—40° und viel Wasser am günstigsten. Gabriel.

**Ueber Chlor- und Bromoxylderivate des Benzols** von Rudolf Benedikt (*Monatsh. f. Chem.* 4, 223—236). Um seine Ansicht, dass die beim Erhitzen des Tribromresorcinbroms unter Abspaltung von 2 Br entstehende Substanz die Constitution  $C_6Br_2H(OBr)O$  besitze, also Dibromoxyltetrabromdiphenochinon sei, durch weitere Versuche zu stützen, hat Verfasser Trichlorresorcinbrom,  $C_6HCl_3O_2Br_2$ , durch Erhitzen zersetzt. Durch Einleiten von Chlor in eine Lösung von 100 g Resorcin in 250 ccm Eisessig, so dass die Flüssigkeit sich stark erwärmt, aber nicht ins Kochen kommt, bis eine Probe beim Erkalten erstarrt, wurde Trichlorresorcin dargestellt, die erkaltete Krystallmasse gut abgesaugt, aus Wasser umkrystallisirt (sie schmolz bei 83°) und, nachdem sie in verdünnter Salzsäure suspendirt worden war, mit Bromwasser versetzt. Das so entstehende Trichlorresorcinbrom krystallisirt aus Chloroform in kleinen gelblichen, bei 100° schmelzenden Krystallen. Bei 130—140° spaltet es in nicht glatter Reaktion Brom ab und verwandelt sich in eine firnissartige Masse, welche die grösste Aehnlichkeit mit der aus Tribromphenolbrom entstehenden, nicht aber mit dem Dibromoxyltetrabromdiphenochinon besitzt.

Leitet man einen Chlorstrom in in verdünnter Salzsäure aufgeschlammtes Tribromresorcin, so erhält man eine Verbindung  $C_6HBr_3Cl_2O_2$ , welche durch Natriumbisulfit in Chlordibromresorcin,  $C_6HClBr_2(OH)_2$  (Schmp.  $86^\circ$ ) übergeführt wird, so dass sie als Chlordibromresorcin-Chlorbrom,  $C_6HClBr_2(OCl)(OBr)$ , aufgefasst werden muss. Erhitzt man sie auf  $175^\circ$ , so spaltet sie 1 Molekül Brom ab und verwandelt sich in eine krystallinische Masse, welche



zusammengesetzt ist und Dichloroxyldichlordibromdiphenochinon vom Verfasser bezeichnet wird. Sie beginnt bei  $180^\circ$  sich zu bräunen, schmilzt bei  $200^\circ$  unter Zersetzung und gleicht im Allgemeinen völlig dem oben erwähnten Dibromoxyltetraabromdiphenochinon,  $C_{12}H_2Br_4(OBr)_2O_2$ . Durch Zinn und Salzsäure wird die Verbindung zu Dichlordibromtetraoxydiphenyl,  $C_6HClBr(OH)_2 \cdot C_6HClBr(OH)_2$ , einer bei  $265^\circ$  unter Zersetzung schmelzenden Substanz, und durch Erhitzen auf  $220-230^\circ$  in nicht glatter Reaktion unter Abspaltung von Brom in eine amorphe Substanz verwandelt.

Trichlorphenolchlor,  $C_6H_2Cl_3(OCl)$ , durch Einleiten von Chlor in in Salzsäure suspendirtes Trichlorphenol dargestellt, bildet glänzende prismatische Säulen ( $a:b:c = 1:0.6159:0.5073$ ; Flächen 111, 212, 010, 100), schmilzt bei  $119^\circ$  und ist unzersetzt destillirbar. Durch concentrirte Kalilauge wird es blau gefärbt und liefert beim Kochen damit neben braunen amorphen Körpern Trichlorphenol. Beim Erwärmen mit Schwefelsäure entwickelt es Salzsäure und liefert Trichlorphenol und Chloranil. — Trichlorphenolbrom,  $C_6H_2Cl_3(OBr)$ , in analoger Weise dargestellt, bildet kleine, wenig gefärbte, bei  $99^\circ$  schmelzende Krystalle, die beim Erwärmen mit Schwefelsäure sich in Trichlormonobromphenol verwandeln. Leitet man Chlor in Tribromphenol, so erhält man Gemische von gebromtem und gechlortgebromtem Phenolbrom.

Pinner.

**Ueber die Einwirkung von Schwefel auf Phenolnatrium** von Ludwig Haitinger (*Monatsh. f. Chem.* 4, 165—175). Verfasser hat mit negativem Erfolge die Einwirkung von Schwefeldioxyd, Schwefelkohlenstoff und Sauerstoff auf erhitztes trockenes Phenolnatrium studirt, dagegen durch Erhitzen von Phenolnatrium (2 Mol.) mit Schwefel (1 Atom) auf  $180-200^\circ$  Dioxyphenyldisulfid,  $C_6H_4(OH) \cdot S_2 \cdot C_6H_4OH$ , erhalten. Die geschmolzene Masse wird nach dem Erkalten mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, das abgeschiedene schwarze Oel mit Wasserdampf destillirt, das Destillat, welches Phenol und an der Luft schnell sich oxydirendes Oxyphenylmercaptan,  $C_6H_4OH \cdot SH$ , enthält, mit Soda neutralisirt, zur Syrup-

dicke eingedampft und in flachen Schalen zur Krystallisation hingestellt. Es scheidet sich das Mononatriumsalz des Disulfids,  $C_{12}H_9O_2S_2Na + 6H_2O$ , aus (Ausbeute ca. 20 pCt.). Dasselbe wird erst oberhalb  $140^\circ$  unter schwacher Zersetzung vollständig wasserfrei. In gleicher Weise wurde das etwas löslichere Kaliumsalz  $C_{12}H_9O_2S_2K + 5H_2O$  und daraus durch Zusatz der äquivalenten Menge Kalilauge das in seidenglänzenden Nadeln anschliessende Dikaliumsalz, welches durch Kohlensäure zum primären Salz zersetzt wird, gewonnen. Der Dimethyläther,  $C_{12}H_8S_2(OCH_3)_2$ , aus dem Dinatriumsalz und Jodmethyl dargestellt, krystallisirt aus Alkohol in kleinen, bei  $119^\circ$  schmelzenden Nadeln und zersetzt sich bei versuchter Destillation. Das freie Disulfid, durch Schütteln des Natriumsalzes mit verdünnter Schwefelsäure und Aether gewonnen, ist ein dickes, oberhalb  $200^\circ$  unter völliger Zersetzung siedendes Oel. Das Natriumsalz giebt mit Silbernitrat einen schwarzen, mit Kupferacetat einen braunen, mit Zinkacetat einen weissen, mit Bleiacetat einen eigelben Niederschlag. Mit concentrirter Schwefelsäure liefert es eine intensive bläulich grüne Färbung. Durch Natriumamalgam wird es zu Oxyphenylmercaptan,  $C_6H_4OH.SH$ , reducirt, welches durch Schwefelsäure aus dem Natriumsalz abgeschieden, eine stark lichtbrechende, intensiv riechende, bei  $216-217^\circ$  (750 mm Bar.) siedende Flüssigkeit ist, in Wasser in erheblicher Menge sich löst, auf die Haut gebracht ätzend wirkt, in niederer Temperatur erstarrt und dann bei  $5-6^\circ$  schmilzt und in wässriger Lösung mit wenig Eisenchlorid versetzt unter vorübergehender schwach violetter Färbung sich rasch trübt, aber, wenn schnell etwas Soda hinzugefügt wird, intensive Grünfärbung giebt, die auf Zusatz von Aetzalkali intensiv roth wird, also dieselben Reaktionen liefert wie Brenzcatechin. Das Mercaptan röthet Lakmus und zersetzt Carbonate; mit Bleisalzen giebt es eine voluminöse gelbe Fällung, die auch in verdünnten Mineralsäuren unlöslich ist, ferner mit Silbernitrat einen in Säuren und in Ammoniak unlöslichen, in Kalilauge löslichen gelben, mit Sublimat einen gelblich weissen, in heissem Wasser löslichen, mit Quecksilberoxydulnitrat einen braunschwarzen, mit Kupferacetat einen blauschwarzen, mit Zinkacetat einen weissen, mit Cadmiumnitrat einen weissen Niederschlag. Durch die Luft und durch alle Oxydationsmittel wird es schnell in das Disulfid oxydirt. Um die Constitution des Disulfids aufzuklären, wurde der Dimethyläther desselben durch eine heisse, eisessigsäure Chromsäurelösung zur Sulfonsäure oxydirt und das Kaliumsalz derselben,  $C_6H_4(OCH_3).SO_3K + H_2O$ , mit Kali verschmolzen. Dabei entstand in erheblicher Menge Brenzcatechin. Ferner wurde orthoanisolsulfonsaures Kali in das Chlorid, dessen Schmelzpunkt bei ca.  $55^\circ$  gefunden wurde, übergeführt und dieses durch Zinkstaub zum Sulphydrat reducirt. Dasselbe lieferte nun bei der Oxydation mit Eisenchlorid den

oben beschriebenen, bei 119° schmelzenden Dimethyläther des Dioxyphenyldisulfids, so dass demnach letzteres als Orthoverbindung betrachtet werden muss.

Pinner.

**Substitutionsprodukte der Phenoläther** von Wilh. Städel (*Ann.* 217, 24—74) sind im Wesentlichen bereits in *diesen Berichten* mitgetheilt worden.

Pinner.

**Ueber das Oxyhydrochinon, das dritte isomere Trioxybenzol** von L. Barth und J. Schreder (*Monatsh. für Chem.* 4, 176 bis 181). Verfasser haben den bereits früher erwähnten (vergl. *diese Berichte* XV, 2623) aus Hydrochinon in der Natronschmelze entstehenden sehr luftempfindlichen Körper näher untersucht und in ihm das dritte, bislang nicht bekannte Trioxybenzol, das Oxyhydrochinon,  $C_6H_3(OH)_3$  (1.2.4) erkannt. Hydrochinon wird mit 8—10 Theilen Aetznatron zusammengeschmolzen und sobald das zu Beginn in geringer Menge hinzugesetzte Wasser verdampft ist, sehr rasch erhitzt, bis der Schaum einzusinken beginnt. Dann wird die Temperatur gemässigt und wenn die Wasserstoffentwicklung aufhört die Operation unterbrochen. Die erkaltete Masse wird in verdünnte Schwefelsäure eingetragen, die filtrirte Lösung 10—15 mal mit Aether ausgeschüttelt, die ätherische Lösung verdampft, der zurückbleibende bräunliche Syrup in Wasser aufgenommen und die filtrirte Lösung fraktionirt mit Bleizucker gefällt. Die Fällungen werden zerlegt und die erhaltenen Lösungen fraktionirt mit Aether ausgeschüttelt. Die Auszüge werden verdampft, wieder in Wasser aufgenommen, mit Bleiacetat fraktionirt gefällt und so fort, bis endlich die hellsten ätherischen Auszüge nach Verjagung des Aethers allmählich zu krystallisiren beginnen. Die Krystallbreie werden abgesaugt, mit Wasser oder Amylalkohol gewaschen und vor Licht geschützt zwischen Papier getrocknet. Das Oxyhydrochinon schmilzt unter allmählichem Erweichen bei ca. 132°, ist sehr leicht schon in der Kälte in Wasser, Aether, Essigäther, Aethyl- und Amylalkohol, fast gar nicht in Ligroin, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol löslich und färbt sich in wässriger Lösung schnell dunkel, setzt dunkelbraune Flocken ab und trocknet zu einer schwarzbraunen, etwas schmierigen Masse ein. Noch schneller findet diese Zersetzung nach Zusatz eines Tropfens Alkalilauge statt. Die Haut wird durch die Lösung schwarz gefärbt. Verdünnte Eisenchloridlösung erzeugt eine bräunlich grüne, schnell verblässende Färbung, die auf Zusatz von wenig Sodalösung dunkelblau, durch mehr Sodazusatz weinroth wird. Etwas mehr Eisenchlorid erzeugt eine dunkelgrünbraune, nicht verblässende, auf Sodazusatz fast schwarz werdende Färbung. Eisenvitriol lässt die Lösung des Körpers unverändert, aber nach Zusatz von wenig Soda tritt violette, von mehr Soda intensiv blaue Färbung ein. Mit Brom verrieben liefert die Verbindung

unter Bromwasserstoffentwicklung eine braune Substanz, die in verdünntem Alkohol mit dunkelkirschrother Farbe sich löst und daraus in blavioletten Körnern krystallisirt. Der trockenen Destillation im Wasserstoffstrom unterworfen geht es zum Theil unverändert über, zum Theil verkohlt es und liefert Hydrochinon als Destillat. Pinner.

**Ueber Ortho- und Meta-nitrobenzylchlorid** von M. Abelli (*Gazz. Chim.* XIII, 97). Beim Nitriren des Benzylchlorids (durch Eintropfen von 1 Theil des letzteren in 5 Theile Salpetersäure von 1.5 spec. Gew. unter Abkühlung) entsteht neben dem festen Paranitrobenzylchlorid ein durch Absaugen von diesem trennbares flüssiges Produkt, welches durch Destillation mit Wasserdampf sich reinigen lässt. Dasselbe erwies sich als ein Gemisch von Ortho- und Meta-nitrobenzylchlorid mit Spuren der Paraverbindung, da es beim Behandeln mit Kaliumpermanganatlösung Ortho-meta- und Paranitrobenzoësäure lieferte.

Döbner.

**Zur Kenntniss des Metaamidobenzamids** von Hugo Schiff (*Gazz. chim.* XIII, 113). Metaamidobenzamid,  $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2$ , wird aus Metanitrobenzoësäure bereitet durch Erwärmen derselben mit der äquivalenten Menge Phosphorpentachlorid auf  $140^\circ$  und Eintragen des vom Phosphoroxychlorid befreiten rohen Chlorids in einen Ueberschuss einer concentrirten wässrigen Ammoniaklösung. Das Nitrobenzamid scheidet sich nach einiger Zeit aus, wird abfiltrirt und aus siedendem Wasser krystallisirt, sodann mittelst Schwefelammoniums zu Amidobenzamid reducirt. Die in Wasser löslichen Aldehyde, wie Acetaldehyd, Butyraldehyd und Valeraldehyd reagiren schon in der Kälte auf die wässrige Lösung des Amidobenzamids, und zwar allein auf die Amidgruppe des Benzolkerns. Die entstehenden Verbindungen bilden weisse, schwer lösliche Pulver. So liefert Acetaldehyd mit Metaamidobenzamid das Aethylidenamidobenzamid,  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{NHC}_6\text{H}_4\text{CO}\cdot\text{NH}_2)_2$ . Besser charakterisirte Verbindungen als die Aldehyde der Fettreihe gehen die aromatischen Aldehyde ein. Mischt man die wässrigen Lösungen von Salicylaldehyd und Metaamidobenzamid, so scheiden sich bald gelbliche Nadeln der Verbindung  $\text{NH}_2\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{N}=\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$  ab. Dieselbe schmilzt bei  $186^\circ$ , ist leicht löslich in Alkohol und heissem Wasser, in letzterem unter theilweiser Zersetzung. Das Salicylamidobenzamid liefert beim Kochen mit Benzaldehyd eine in den meisten Lösungsmitteln unlösliche, aus einem Gemisch von Phenol und Alkohol in gelben Blättchen krystallisirende Verbindung von der Formel  $\text{C}_{35}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_3$ . Dieselbe verbindet sich mit Essigsäureanhydrid beim Kochen zu einem Acetat  $\text{C}_{35}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_3$ ,  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$ , welches aus Alkohol in gelben Nadeln sich abscheidet und gegen  $220^\circ$  sich zersetzt. Als Nebenprodukt tritt ein bei  $115\text{--}118^\circ$  schmelzender Körper auf, welcher wahrscheinlich ein durch Abspaltung

des Salicylrestes entstandenes Condensationsprodukt von Benzaldehyd und Metaamidobenzamid darstellt.

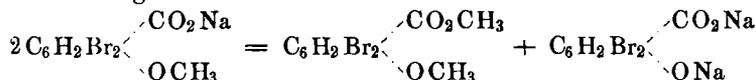
Metaamidobenzamid vereinigt sich auch mit Helicin (Glucosalicylaldehyd) beim Kochen in wässriger Lösung. Aus der erkalteten Flüssigkeit scheidet sich die Verbindung  $\text{NH}_2\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{N}::\text{C}(\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{O})\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_5 + 2\text{H}_2\text{O}$  in farblosen Schuppen ab; dieselbe schmilzt bei  $112.5-113^0$  und zerlegt sich beim Kochen mit verdünnter Salzsäure in Salicylaldehyd, Glucose und Metaamidobenzamid.

Mit Isatin wird Amidobenzamid durch Digestion in alkoholischer Lösung zu Isatamidobenzamid,  $\text{NH}_2\text{COC}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}::\text{C}(\text{H}_5\text{NO})$ , verbunden. Letzteres bildet ein gelbes, krystallinisches Pulver, wenig löslich in Wasser und Alkohol, bei  $280^0$  unter Zersetzung schmelzend, und vereinigt sich beim Erhitzen mit Benzaldehyd unter Wasserabspaltung zu einer Verbindung  $\text{C}_7\text{H}_6(\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{N}_3\text{O}_2)_2$ .

Die Verbindungen des Metaamidobenzamids mit Acetaldehyd, Salicylaldehyd und Glucosalicylaldehyd spalten beim Erwärmen mit Anilin leicht Amidobenzamid ab unter Bildung der Anilide der betreffenden Aldehyde. Beim Zusammenschmelzen von Metaamidobenzamid mit Phtalsäureanhydrid entsteht das in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt  $240-241^0$  krystallisirende Phtalamidobenzamid,  $\text{NH}_2\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2)$ , welches ebenfalls durch Anilin zerlegt wird.

Döhner.

**Trockene Destillation des bibromanissauren Natrons** von L. Balbiano (*Gazz. Chim.* XIII, 55). Bei der trockenen Destillation von bibromanissaurem Natron mit gebromtem Kalk bildet sich nach der Gleichung



der Methyläther der Bibromanissäure (glänzende, bei  $91.5-92^0$  schmelzende Nadeln) neben dem Natronsalz der Bibromparaoxybenzoesäure. Letztere bildet weisse, in Wasser unlösliche, in Alkohol und Aether leicht lösliche Nadeln vom Schmelzpunkt  $266-268^0$ . Durch Erwärmen mit Natriumamalgam in alkoholischer saurer Lösung geht sie in Paraoxybenzoesäure über.

Döhner.

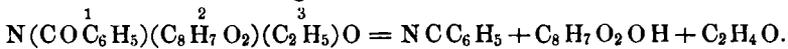
**Ueber einige Derivate der Paratoluyglycolsäure** von M. Napolitano (*Gazz. chim.* XIII, 75). Verfasser beschreibt einige Salze der durch Wechselwirkung von Parakresol mit Monochloressigsäure von Gabriel dargestellten Paratoluyglycolsäure,  $\text{C}_6\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{O} \cdot \text{CH}_2\text{COOH}$ .

Döhner.

**Ueber vier metamere Benzoyl-anisyl-äthylhydroxylamine** von Richard Pieper (*Ann.* 217, 1-24). Ausser den von Eiseler (*Ann.* 175, 326) beschriebenen zwei Verbindungen, ( $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}$ )

$(C_8H_7O_2)(C_2H_5)NO$ , hat Verfasser, trotzdem die heute geltenden Anschauungen nur drei Isomere dieser Zusammensetzung voraussehen lassen, zwei neue Verbindungen dargestellt, ausserdem noch gefunden, dass der Benzanishydroxamsäureäthyläther von Eiseler in zwei chemisch sehr ähnlichen, physikalisch aber von einander verschiedenen Modificationen erhalten werden kann. 1)  $\alpha$ -Benz-

anishydroxamsäureäthyläther,  $\alpha\text{-N}(C_7H_5O)(C_8H_7O_2)(C_2H_5)O$ , aus benzanishydroxamsaurem Silber und Jodäthyl dargestellt, schmilzt bei  $74^\circ$  (Eiseler giebt  $69^\circ$  an), bildet monosymmetrische Krystalle ( $a:b:c = 1.51813:1:0.66584$ ; Formen 100, 110, 111,  $\bar{1}11$ ,  $\bar{1}01$ ) und liefert bei der Zersetzung mit Kalilauge Anissäure und  $\alpha$ -Aethylbenzhydroxamsäure, (Schmp.  $54^\circ$ ). —  $\beta$ -Benzanishydroxamsäureäthyläther,  $\beta\text{-N}(C_7H_5O)(C_8H_7O_2)(C_2H_5)O$ , durch Einwirkung von Anisylchlorid auf eine Lösung von Aethylbenzhydroxamsäure in wässriger Alkalilauge dargestellt, schmilzt bei  $89^\circ$ , bildet monosymmetrische Krystalle ( $a:b:c = 0.748118:1:0.802848$ ;  $\beta = 75^\circ 21'$ ; Formen:  $\bar{1}11$ , 110, 100, 010) und liefert bei der Zersetzung mit Kalilauge neben Anissäure  $\beta$ -Aethylbenzhydroxamsäure vom Schmelzpunkt  $67-68^\circ$ . Ueber den Schmelzpunkt hinaus erhitzt zersetzt sich der Aether plötzlich in Aldehyd, Anissäure und Benzonitril. Es wird demnach, wie bei den anderen Dihydroxamsäuren, das zuerst eingetretene Säureradikal in das Nitril übergeführt:



2) Anisbenzhydroxamsaures Aethyl,  $N(C_8H_7O_2)(C_7H_5O)(C_2H_5)O$ , nach der Methode von Eiseler dargestellt, bildet asymmetrische Krystalle.

3) Benzoyläthylanisylhydroxylamin,  $N(C_7H_5O)(C_2H_5)(C_8H_7O_2)O$ , aus Anisylchlorid und dem Silbersalz des Benzhydroxamsäureäthyläthers, das mit 3 Theilen Petroleumäther verdünnt war, dargestellt, krystallisirt aus Aether in bei  $64^\circ$  schmelzenden, asymmetrischen Krystallen ( $a:b:c = 0.772719:1:0.85449$ ; Formen: 100, 010, 001,  $\bar{1}11$ ,  $\bar{1}\bar{1}1$ , 110, 011) und wird durch Kalilauge schwierig in Anissäure und Benzhydroxamsäureäthyläther, (Schmp.  $67^\circ$ ), durch Salzsäure bei  $100^\circ$  in Benzoësäure, Anissäure und salzsaures Aethylhydroxylamin, endlich beim Erhitzen in cyansaures Phenyl und Anissäureäthyläther zersetzt:



4) Anisäthylbenzhydroxylamin,  $N(C_8H_7O_2)(C_2H_5)(C_7H_5O)O$ , aus dem Kaliumsalz des Anishydroxamsäureäthyläthers und Benzoyl-

chlorid dargestellt. Der Anishydroxamsäureäther selbst wurde durch Zusatz von Anisylchlorid zu einer mit Soda übersättigten Lösung von salzsaurem Aethylhydroxylamin bereitet und krystallisirt in bei 84° schmelzenden Tafeln. In der äquivalenten Menge Kalilauge gelöst und mit Benzoylchlorid versetzt, liefert er die vierte isomere Verbindung, welche wasserhelle, bei 93—94° schmelzende, monosymmetrische Krystalle bildet und beim Kochen mit concentrirter Kalilauge in Benzoësäure und Anishydroxamsäureäther, durch Salzsäure in Benzoësäure, Anissäure und salzsaures Aethylhydroxylamin, jedoch beim Erhitzen nicht in glatter Weise sich zersetzt.

Pinner.

**Ueber einige Abkömmlinge der Opiansäure** von Rudolf Wegscheider (*Monatsh. für Chemie* 4, 262—271). Das beim Erhitzen von Opiansäure auf 180—190° sich bildende Condensationsprodukt besteht nach den Versuchen des Verfassers nicht, wie Matthiessen und Wright angeben, aus  $4C_{10}H_{10}O_5 - H_2O$ , sondern  $3C_{10}H_{10}O_5 - H_2O = C_{30}H_{28}O_{14}$ . Das nach dem Schmelzen und Erkalten gewonnene Harz krystallisirt aus Alkohol in feinen, weissen Nadelchen, die bei 223° erweichen, bei 225—227° schmelzen und sehr leicht in Essigäther und Chloroform, leicht in Essigsäure, Benzol, ziemlich leicht in heissem Alkohol, wenig in Aether löslich sind. Beim Schmelzen mit Kali liefert die Verbindung Mekonin und Hemipinsäure, beim Kochen mit Kalilauge Opiansäure, so dass also die Condensation nicht auf dichterem Bindung der Kohlenstoffatome beruhen kann. Verfasser nennt die Verbindung Triopianid. — Verreibt man das Triopianid mit Brom und krystallisirt das Produkt nach Entfernung des überschüssigen Broms und der Bromwasserstoffsäure (durch Erhitzen auf 100°) aus Alkohol und Toluol schliesslich aus Wasser um, so erhält man in Wasser lösliche, bei 204° schmelzende Bromopiansäure,  $C_{10}H_{10}BrO_4$ , welche leicht in Alkohol u. s. w., ziemlich leicht in heissem Wasser löslich ist und meist wasserlösliche Salze bildet (das Barytsalz enthält 1  $H_2O$ ). In untergeordneter Menge entsteht zugleich ein in Wasser unlösliches, nach dem Umkrystallisiren aus Xylol bei 250—251° schmelzendes Bromsubstitut des Triopianids, welches in kochender Kalilauge unter Umwandlung in Bromopiansäure löslich ist. Durch Salpetersäure scheint zunächst ein bei 248—249° schmelzendes Nitroprodukt des Triopianids zu entstehen, bei weitergehender Einwirkung entstehen Nitroprodukte der Opiansäure.

Verfasser hat noch versucht, durch Erhitzen der Hemipinsäure mit verdünnter Salzsäure zu Derivaten der Dioxybenzoësäure (1. 2. 3) zu gelangen, hat jedoch dabei lediglich Isovanillinsäure und Protocatechusäure erhalten.

Pinner.

**Ueber Cörolignol, Reichenbach's oxydirendes Princip** von P. Pastrovich (*Monatsh. für Chemie* 4, 188—192). Der in den hochsiedenden Antheilen des Buchenholztheers vorkommende Körper, welcher in alkoholischer Lösung mit Barytwasser Blaufärbung giebt und der von Reichenbach als oxydirendes Princip bezeichnet worden ist, für den jedoch Hr. Grätzel den Namen Blauöl oder Cörolignol vorgeschlagen hat, ist vom Verfasser in reinem Zustande dargestellt worden. Das Rohöl wurde, da stickstoffhaltige Substanzen darin aufgefunden wurden, in möglichst verdünnter Essigsäure gelöst, damit längere Zeit gekocht und das beim Eingiessen der Lösung in Wasser sich abscheidende Oel nach dem Trocknen destillirt. Es siedet zwischen 240—241°, besitzt kreosotähnlichen Geruch, brennenden Geschmack, hat das specifische Gewicht 1.05645 bei 15°, ist sehr schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser, äusserst leicht in Alkohol, Aether, Essigsäure löslich und wird durch concentrirte Schwefelsäure roth, durch alkoholisches Eisenchlorid grün, durch wässeriges Eisenchlorid carmoisinroth gefärbt. Mit Kalilauge versetzt, färbt es sich an der Luft dunkel, in alkoholischer Lösung mit Barytwasser versetzt giebt es die erwähnte Blaufärbung. Seine Zusammensetzung ist  $C_{10}H_{14}O_2$ . Mit Salzsäure auf 140° erhitzt, spaltet es Chlormethyl ab und liefert eine in dünnen, farblosen Prismen krystallisirende, bei 56° schmelzende Verbindung,  $C_9H_{12}O_2$ , die mit Eisenchlorid Grünfärbung giebt. Die Acetylverbindung des Cörolignols,  $C_{10}H_{13}O_2 \cdot C_2H_3O$ , ist meist ein dickes, unter theilweiser Zersetzung bei 265° siedendes Oel. Die Oxydation des Cörolignols lieferte negative Resultate, bei der Einwirkung verdünnter Salpetersäure entsteht hauptsächlich Oxalsäure, nebenher in geringer Menge Nitrocörolignol,  $C_{10}H_{13}(NO_2)O_2$ , eine hellgelbe, bei 124° unter Zersetzung schmelzende Substanz. Das Cörolignol giebt in der Brunner'schen Reaction die blauviolette Färbung des Brenzcatechins und ist wahrscheinlich ein Homologes des Guajacols.

Pinner.

**Ueber Reichenbach's Pikamar** von P. Pastrovich (*Monatsh. für Chemie* 4, 182—187). Verfasser hat das von Reichenbach im Buchenholztheer aufgefundene Pikamar isolirt. Als Rohmaterial eignen sich am meisten die über 270° siedenden Antheile des Birkenrindentheers. Sie wurden mit der achtfachen Menge heisser Kalilauge vom specifischen Gewicht 1.1 zusammengebracht. Beim Erkalten krystallisirt ein Gemenge von Pikamarkali und dem Kalisalz des Propylpyrogallussäuredimethyläthers, während das sogenannte Blauöl in Lösung bleibt. Der Krystallbrei wird ausgepresst und in heisser Kalilauge vom specifischen Gewicht 1.03 gelöst und in der Wärme krystallisiren gelassen. Es krystallisirt nur Pikamarkali heraus. Dasselbe durch Umkrystallisiren gereinigt, liefert mit Salz-

säure zersetzt, das freie Pikamar als farblose, stark lichtbrechende, bei 290° siedende Flüssigkeit vom specifischen Gewicht 1.10228 bei 15°, die wenig in Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether, Essigsäure löslich ist, bitteren, pfefferminzartigen Geschmack und rauchartigen Geruch besitzt und  $C_{10}H_{14}O_3$  zusammengesetzt ist. Mit Eisenchlorid giebt das Pikamar intensiv blaugrüne Färbung. Mit Salzsäure auf 140° erhitzt, wird es zu Chlormethyl und bei 80° schmelzende Propylpyrogallussäure zersetzt, mit Essigsäureanhydrid liefert es eine in langen Nadeln krystallisirende, bei 82.5—83° schmelzende Diacetylverbindung,  $C_{10}H_{12}O_3(C_2H_3O)_2$ , die ihrerseits durch Brom in eine bei 79° schmelzende Verbindung,  $C_{10}H_{10}Br_2O_3(C_2H_3O)_2$ , übergeführt wird. Das Pikamarkali,  $C_{10}H_{12}O_3K_2$ , krystallisirt aus verdünnter, alkoholischer Kalilauge in perlmutterglänzenden Krystallen, die sich an der Luft schnell grau, schliesslich blauschwarz färben. Aehnliche Krystalle bilden das Natron- und Ammoniumsals. Das Baryum- und das Calciumsals sind sehr schwer lösliche Niederschläge. Das Pikamar ist demnach der Monomethyläther eines Propylpyrogallols.

Pinner.

**Beiträge zur Kenntniss der Styrolderivate** von Th. Zincke (*Ann.* 216, 286—323) hat Verfasser im Wesentlichen bereits in *diesen Berichten* (XIV, 1004, 1486; IX, 1399) publicirt.

Pinner.

**Ueber Styroidisulfocyanid** von A. Nagel (*Ann.* 216, 323 bis 328). Durch Kochen von Styroidbromid mit einer alkoholischen Lösung von Sulfocyankalium hat Verfasser das Styroidisulfocyanid,  $C_8H_8(CNS)_2$ , dargestellt. Mit Wasser gefällt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, bildet es gelblich weisse, bei 101—102° schmelzende Nadeln, die leicht in Aether, Toluol und heissem Benzol, weniger in Ligroin, sehr wenig in heissem Wasser löslich sind, mit Wasserdämpfen sich verflüchtigen und an empfindlichen Stellen der Haut heftiges Brennen verursachen. Mit Benzol liefert das Disulfocyanid eine in langen, seidenglänzenden Nadeln krystallisirende, bei 62° schmelzende Verbindung, die schon beim Liegen an der Luft ihr Benzol allmählich verlieren. Rauchende Salpetersäure verwandelt das Disulfocyanid in die *p*-Nitroverbindung,  $C_6H_4NO_2 \cdot CH(CNS) \cdot CH_2(CNS)$ , welche bei 111—112° schmelzende Nadelchen bildet, bei der Oxydation *p*-Nitrobenzoësäure liefert und durch Reduktionsmittel nicht in die Amidoverbindung übergeführt werden konnte. Das Disulfocyanid wird durch oxydirende Substanzen in Benzoësäure, durch alkoholisches Ammoniak oder alkoholisches Schwefelkalium in nicht glatter Reaktion in eine bei 150—151° schmelzende Schwefelverbindung,  $(C_8H_8)_2S$ , oder  $(C_8H_7)_2S$  verwandelt.

Pinner.

**Ueber Tropin** von G. Merling (*Ann.* 216, 329—355). Dem vom Verfasser in *diesen Berichten* (XIV, 1829 und XV, 287) bereits Mitgetheilten ist Folgendes hinzuzufügen. Die Tropinsäure,  $C_6H_{11}N(CO_2H)_2$ , welche bei der Oxydation des Tropins mit Chromsäuregemisch entsteht, scheidet sich aus verdünntem Weingeist in feinen Nadeln aus, die leicht in Wasser, nicht in Weingeist und Aether sich lösen. Untersucht wurden das Silbersalz und das Platinchloriddoppelsalz der Säure. Die Destillation der Säure mit Kalk hat bisher dem Verfasser keine fassbaren Produkte geliefert.

Pinner.

**Die Constitution des Atropins** von A. Ladenburg (*Ann.* 217, 74—149) ist eine Zusammenfassung der in *diesen Berichten* in kurzen Mittheilungen vom Verfasser publicirten Thatsachen. Pinner.

**Ueber Derivate des Pyrens** von Guido Goldschmiedt und Rudolf Wegscheider (*Monatsh. f. Chem.* 4, 237—261). Durch Einleiten von Chlor in eine Lösung von Pyren in Chloroform haben Verfasser gechlorte Pyrene (Mono- bis Tetrachlorpyren) erhalten. Die Chlorprodukte scheiden sich zum grossen Theil während des Einleiten aus und ihre Trennung wurde durch fraktionirte Krystallisation aus Alkohol, Chloroform und Xylol bewirkt und zwar für die unter  $200^{\circ}$  schmelzenden Antheile hauptsächlich Alkohol, für die höchst schmelzenden hauptsächlich Xylol, für die Mittelfractionen Chloroform. Monochlorpyren,  $C_{16}H_9Cl$ , bildet lange goldgelbe Nadeln, schmilzt bei  $118-119^{\circ}$  und ist sehr leicht in Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Xylol, leicht in Essigäther und in Alkohol, in heissem Amylalkohol und heissem Eisessig löslich. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich beim Erwärmen mit veilchenblauer Fluorescenz, in kochender Salpetersäure färbt es sich roth und löst sich theilweise unter Bildung eines Nitroprodukts. Die Pikrinsäureverbindung,  $C_{16}H_9Cl \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$ , ist sehr leicht und unter Zersetzung in heissem Alkohol löslich, schmilzt bei  $177-178^{\circ}$  und bildet rothe Nadeln. Auch durch heisses Wasser wird sie leicht zersetzt. —  $\alpha$ -Dichlorpyren,  $C_{16}H_8Cl_2$ , bildet schwefelgelbe flache glänzende Nadeln, schmilzt bei  $154-156^{\circ}$  und ist sehr leicht in Schwefelkohlenstoff, leicht in Aether, Chloroform, Benzol, Xylol, Petroläther, Essigäther und heissem Eisessig, ziemlich leicht in heissem Alkohol, sehr schwer in Methylalkohol löslich. Seine alkoholischen Lösungen fluoresciren blau, die übrigen grün. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich erst bei starkem Erwärmen mit intensiv veilchenblauer Fluorescenz. Eine Pikrinsäureverbindung liess sich nicht darstellen. Neben diesem Dichlorpyren wurde ein anderes Dichlorpyren in nicht reinem Zustande gewonnen, welches bei  $194-196^{\circ}$  schmolz. — Trichlorpyren,  $C_{16}H_7Cl_3$ , bildet fast farblose verfilzte Nadeln, ist in

der Hitze leicht in Xylol, ziemlich leicht in Benzol und Schwefelkohlenstoff, ziemlich schwer in Chloroform, Amylalkohol und Petroläther, schwer in Aether, Eisessig, Essigäther, sehr schwer in Methyl- und Aethylalkohol löslich und schmilzt bei 256—257°. — Tetrachlorpyren,  $C_{16}H_6Cl_4$ , bildet blassgelbe seidenglänzende Nadeln, schmilzt oberhalb 330° und ist leicht in heissem Xylol, ziemlich leicht in heissem Benzol, ziemlich schwer in Amylalkohol, schwer in Schwefelkohlenstoff, Essigäther, Eisessig, Chloroform, sehr schwer in Methyl- und Aethylalkohol löslich und wird auch von heisser Schwefelsäure schwer angegriffen.

Beim Erwärmen von Pyren (10g) mit Schwefelsäure (7.5 ccm) im Wasserbade entsteht eine Disulfonsäure. Das Kaliumsalz derselben,  $C_{16}H_8(SO_3K)_2 + 2\frac{1}{2}H_2O$  scheidet sich beim Eindampfen der wässerigen Lösung in gelben Häuten ab. Durch Alkohol wird es als hellgelbes krystallinisches Pulver gefällt. Es verliert  $2H_2O$  im Exsiccator, den Rest bei 120° und schwärzt sich bei 180°. Das Baryumsalz,  $C_{16}H_8S_2O_6Ba$ , bildet gelbe Häute, die bei 250° sich schwärzen. Das Kalksalz,  $C_{16}H_8S_2O_6Ca + 2H_2O$ , ist ein gelbes Pulver. Beim Schmelzen des pyrendisulfonsauren Kalis mit Aetzkali wurde kein Dioxypyren erhalten. Dagegen entsteht bei kurzem Schmelzen aus dem disulfonsauren Salz das Kalisalz der Monosulfonsäure,  $C_{16}H_9SO_3K + H_2O$ , welches beim Ansäuern der Schmelze mit Schwefelsäure als grünlichgelber krystallinischer Niederschlag sich abscheidet und aus Weingeist, worin es leicht löslich ist, umkrystallisirt werden kann. Es beginnt schon bei 118° sich zu schwärzen.

Destillirt man pyrendisulfonsaures Kali mit Cyankalium oder entwässertem Blutlaugensalz, so entsteht neben etwas regenerirtem Pyren Monocyanpyren und Dicyanpyren. Das rothe Destillat wird mit Wasser gewaschen und durch Umkrystallisiren aus Benzol und Alkohol gereinigt. Die niedrig schmelzenden Fraktionen werden in Benzol gelöst und fraktionirt mit Petroleumäther gefällt. Schliesslich wird das Monocyanid vom Pyren durch die Pikrinsäureverbindung getrennt, weil das Pyren eine schwerlösliche, das Cyanid eine leicht lösliche Verbindung liefert. Das Cyanpyren,  $C_{16}H_9CN$ , ist fast farblos, schmilzt bei 149—150°, ist sehr leicht in Chloroform und Benzol, in warmem Xylol, leicht in den anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln löslich und liefert grün fluorescirende Lösungen. Die Pikrinsäureverbindung bildet ziegelrothe Nadeln, schmilzt bei 133—134° und wird schon durch kalten Alkohol, worin sie leicht löslich ist, zersetzt. Das Dicyanpyren,  $C_{16}H_8(CN)_2$ , entsteht nur in untergeordneter Menge, bildet ein gelbes körniges, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln ziemlich schwer lösliches Pulver, besitzt in Lösung stark grüne Fluorescenz und schmilzt oberhalb 300°. Das Monocyanid wurde durch Schmelzen

mit Kali in die Pyrencarbonsäure übergeführt, da wässrige Lauge keine merkliche Wirkung auf das Cyanid zeigte und alkoholische Lösung nur sehr langsam dasselbe angreift. Aus der in Wasser gelösten Schmelze wurde die Pyrencarbonsäure,  $C_{16}H_9CO_2H$ , durch Schwefelsäure gefällt und aus Aether-Alkohol umkrystallisirt. Sie bildet gelbliche, bei  $267^\circ$  schmelzende Warzen und sublimirt bei vorsichtigem Erwärmen in langen Nadeln. Das Baryumsalz,  $(C_{17}H_9O_2)_2Ba + 2\frac{1}{2}H_2O$ , ist ein krystallinischer Niederschlag, ebenso das Calciumsalz,  $(C_{17}H_9O_2)_2Ca + H_2O$ , und das schnell sich schwärzende Silbersalz. — Die Verseifung des Dicyanpyrens führte zu keinem entscheidenden Resultat. — Schliesslich machen die Verfasser auf die leichte Ersetzbarkeit der Seitenketten des Pyrens durch Wasserstoff aufmerksam, auf die Entstehung der Monosulfonsäure aus der Disulfonsäure in der Kalischmelze und auf die Bildung von Monocyanid und Pyren selbst aus derselben Säure.

Pinner.

**Ueber die flüssigen Chlorhydrate des Terpentins** von Ph. Barbier (*Compt. rend.* 96, 1066). Verfasser hat die bislang wenig untersuchten flüssigen Monochlorhydrate des Terpentins näher studirt. Durch Einleiten von Salzsäuregas in eine alkoholische Lösung von Terpentinsöl ( $[\alpha]_D = -40^\circ$ ), Füllen der entstandenen Verbindung mit Wasser und Destilliren im Vacuum erhielt er ein Monochlorhydrat  $C_{10}H_{16}HCl$ , welches bei 45 mm Druck bei  $120^\circ$  siedet, linksdrehend ist ( $[\alpha]_D = -6^\circ 51'$ ), die Dichte 1.016 bei  $0^\circ$  und das Brechungsvermögen für die Linie D = 1.4826 besitzt. Es liefert in ätherischer Lösung mit Salzsäure behandelt kein Dichlorhydrat und giebt, mit alkoholischer Kalilauge auf  $180^\circ$  erhitzt, ein nach Amylverbindungen riechendes Terpen, welches bei  $157^\circ$  kocht, die Dichte 0.8812 bei  $0^\circ$ , das Brechungsvermögen für D = 1.4692 und das Drehungsvermögen ( $\alpha$ )<sub>D</sub> =  $-19^\circ 9'$  besitzt und mit Salzsäure ein Gemisch von festem und flüssigem Chlorhydrat liefert.

Ferner wurde das beim Einleiten von Salzsäuregas in trockenes Terpentinsöl bei  $100^\circ$  neben festem Chlorhydrat entstehende flüssige Chlorhydrat durch Fraktioniren im Vacuum zu reinigen versucht und ein nahezu reines Produkt erhalten, welches bei 40 mm Druck bei ca.  $120^\circ$  kochte, die Dichte 1.017 bei  $0^\circ$ , das Brechungsvermögen für D = 1.4083, das Drehungsvermögen ( $\alpha$ )<sub>D</sub> =  $-29^\circ$  besitzt und schon bei  $150^\circ$  durch alkoholische Kalilauge zersetzt wird und dabei ein bei  $157^\circ$  siedendes Terpen liefert, welches schwach citronenartigen Geruch besitzt, bei  $0^\circ$  die Dichte 0.8815, bei  $12^\circ$  0.8724, das Brechungsvermögen für D = 1.4704 und das Drehungsvermögen ( $\alpha$ )<sub>D</sub> =  $-40^\circ$  hat und mit Salzsäure ein Gemenge von flüssigem und festem Chlorhydrat liefert.

Pinner.

**Ueber die Additionsprodukte einiger Terpene** von V. Maissen (*Gazz. chim.* XIII, 99). Die aus dem ätherischen Kümmel-, Orangen- und Citronenöl isolirten Terpene verbinden sich mit salpetriger Säure zu dem gleichen Additionsprodukt. Zur Darstellung desselben werden 50 g des Terpens mit trockenem Salzsäuregas gesättigt, mit 30 gr Eisessig vermischt, und diese Mischung mit einem Gemenge von 70 g Amylnitrit und 35 g Salpetersäure von 1.4 specifischen Gewicht versetzt. Die homogene blaugrüne Flüssigkeit setzt nach einiger Zeit unter schwacher, spontaner Erwärmung, welche zweckmässig durch Abkühlung gemässigt wird, eine weisse krystallinische Substanz ab, deren Menge durch Zusatz von Alkohol sich vermehrt. Die Substanz ist unlöslich in Alkohol, leicht löslich dagegen in Chloroform, und wird durch Ausfällen aus ihrer Chloroformlösung mittelst Alkohols gereinigt. Sie bildet kleine harte Krystalle, welche bei 114—115° unter Zersetzung und Entwicklung von nitrosen Dämpfen schmelzen, und besitzt die Zusammensetzung:  $C_{10}H_{16} \begin{matrix} NOCl \\ \leftarrow \\ NO_3H \end{matrix}$  Döbner.

### Physiologische Chemie.

**Ueber das Alkophyr und über die wahre und die sogenannte Biuretreaktion** von Ernst Brücke (*Monatsh. für Chem.* 4, 203—222). In der im Auszuge nicht wiederzugebenden Abhandlung werden hauptsächlich Versuche zur Reinigung einer im Pepton enthaltenen Substanz mitgetheilt, welche die Biuretreaktion der Peptone in hohem Maasse zeigt und welche vom Verfasser in einer vor 13 Jahren in den Berichten der Wiener Akademie publicirten Abhandlung als Alkophyr bezeichnet worden ist. Pinner.

**Ueber die Entstehung der Ptomaine** von F. Coppola (*Gazz. chim.* XII, 511). Die vom Verfasser aus frischem Hundeblood (450 g) unter Ausschluss der Möglichkeit einer Fäulniss nach den Angaben von Paternò und Spica extrahirten Ptomaine resp. deren Lösungen lieferten die für die Alkaloide, charakteristischen Reaktionen mit Phosphormolybdänsäure, Kaliumquecksilberjodür u. s. w. und zeigten entschieden toxische Wirkungen analog denjenigen der Alkaloide. Verfasser hält es demnach für wahrscheinlich, dass auch im circulirenden Blut eine Bildung von Ptomainen aus Eiweiss erfolgt. Döbner.

## Analytische Chemie.

**Bestimmung organischer Materie in Trinkwasser** von J. W. Mallet (*Amer. chem. Journ.* 4, 426—440). Verfasser beschreibt einen durch Zeichnung erläuterten Apparat, in welchen sich Wasser unter stark vermindertem Druck und unter Ausschluss der Berührung mit der Atmosphäre destilliren lässt, so dass die Verdunstung nur wenig über 30° stattfindet. Als in diesem Apparat Lösungen von 5—40 mg Leucin resp. Tyrosin pro 1 L Wasser verdunstet wurden, hinterblieben Rückstände, welche bei der Verbrennung im Mittel 96 (93) pCt. Kohlenstoff und 93 (96) pCt. Stickstoff des angewandten Leucins (Tyrosins) ergaben; es wurden also bessere Resultate erhalten, als sie Noyes nach der Methode von Frankland gewann; das Deficit wird bei anderen weniger als Leucin und Tyrosin beständigen Substanzen voraussichtlich grösser sein. — Zur Austreibung von präexistirendem Ammoniak aus Wasser während des Eindunstens kann man Magnesia nicht anwenden (vergl. Lechartier, *diese Berichte* XII, 2160), da sie nach des Verfassers Versuchen schon bei 40—50° Ammoniak aus gewissen stickstoffhaltigen Substanzen (Harnstoff, Benzamid) entstehen lässt. — Die Reduktion und Entfernung der Nitate lässt sich in der Weise bewirken, dass man das Wasser unter Zusatz von unterphosphoriger Säure stark eindampft, dann den Rückstand mit der zur Neutralisation der überschüssigen Säure nöthigen Menge Magnesia und danach zur vollkommenen Auftrocknung mit reiner Kieselsäure versetzt: im Rückstand kann der Kohlenstoff und Stickstoff der organischen Materien bestimmt werden, wie an Lösungen mit Tyrosin erprobt wurde. — Bezüglich der Albuminoid-Ammoniakbestimmung theilt Verfasser einige Versuche von Ch. Smart mit, welche die Austreibung geringer Mengen Ammoniaks aus Wasser und die Absorption der ausgetriebenen Base unter verschiedenen Bedingungen (Temperatur, Druck, Zeitdauer), sowie die Zersetzung von Harnstofflösungen während des Kochens behandeln (s. d. Original). — Verfasser zeigt endlich, dass, wenn man bei dem Permanganatverfahren dafür sorgt, dass während des Verlaufs der Einwirkung des Permanganats auf die organische Substanz stets ein annähernd constanter Ueberschuss des Oxydationsmittels vorhanden ist, etwas höhere Resultate erzielt werden: die Einwirkung scheint auch regelmässiger zu verlaufen, wie Versuche mit verschieden starken Lösungen organischer Substanz ergaben.

Gabriel.

**Studien über Süsswasser und dessen Analyse. I. Die Chamäleonmethode** von Ekman (*Öfvers. af Kongl. Vet. Acad. förh.* 1882, H. 5—6). In Zusammenhang mit einer Untersuchung des Trinkwassers in Stockholm hat Verfasser eine kritische Prüfung der üblichen Methoden zur Bestimmung der organischen Substanz in Wasser mittelst

Chamäleonlösung vorgenommen. In Uebereinstimmung mit Trommsdorff findet Verfasser, dass es vortheilhafter ist, in alkalischer als in saurer Lösung zu arbeiten, beobachtet aber, dass in ersterem Falle doch Produkte entstehen, welche erst in saurer Lösung von Chamäleon vollständig oxydirt werden. Um einen möglichst grössten Sauerstoffverbrauch zu erzielen, d. h. um eine möglichst vollständige Oxydation der in Wasser gelösten organischen Stoffe durchzuführen, schlägt Verfasser vor, das Wasser erst in alkalischer und dann in saurer Lösung mit einem grossen Ueberschuss von Chamäleonlösung zu kochen, dann mit titrirter Oxalsäure zu versetzen und den Ueberschuss dieser durch Zurücktitrirung mit Chamäleonlösung zu bestimmen. — Die Abhandlung enthält eine detaillirte Beschreibung und Besprechung dieser vom Verfasser, wie es scheint, vortheilhaft modificirten Chamäleonmethode.

Hjelt.

**Ueber neue Mineralien aus Wermland** von Igelström (*Öfver. af Kongl. Vet. Acad. förh.* 1882, H. 1—2). Verfasser hat zwei neue Manganmineralien analysirt, nämlich Manganbrucit und Kalktriplit.

Hjelt.

**Ueber den Chromturmalin und die Chromeisenerzlager vom Ural** von A. Cossa und A. Arzruni (*Gazz. chim.* XII, 520). In Chromeisenerzlagern an einzelnen Orten des Urals findet sich ein chromhaltiger Turmalin, in dunkeln Prismen des rhomboëdrischen Systems krystallisirt, durch optische Eigenschaften ausgezeichnet. Die Analyse dieses Chromturmalins ergab folgende Zusammensetzung:

|  |         |
|--|---------|
| Fluor . . . . .  | 0.65    |
| Kieselsäureanhydrid . . . . .                          | 36.79   |
| Borsäureanhydrid . . . . .                             | 9.51    |
| Thonerde . . . . .                                     | 30.56   |
| Chromoxyd . . . . .                                    | 10.86   |
| Eisenoxydul mit Spuren von Mangan-<br>oxydul . . . . . | 2.91    |
| Magnesia . . . . .                                     | 4.47    |
| Kalk . . . . .   | 0.72    |
| Natron mit Spuren von Kali . . . . .                   | 1.36    |
| Wasser . . . . .                                       | 2.26    |
|  | 100.08. |

Döbner.