

Referate.

Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

Ueber Natriumalkoholate von de Forcrand (*Compt. rend.* 97, 108).

Ueber Baryumalkoholat von demselben (*Compt. rend.* 97, 170).
Verfasser hat die festen Alkoholate in Wasser gelöst und dabei folgende Wärmewerthe beobachtet:

(C_2H_5NaO, Aq) + 13.47 Cal.
$(C_2H_5NaO + 2C_2H_6O, Aq)$	+ 10.46 >
$(C_2H_5NaO + 3C_2H_6O, Aq)$	+ 12.36 >
$(C_2H_5Ba\frac{1}{2}O, Aq)$ + 9.88 >

Wenn Natrium auf überschüssigen Alkohol einwirkt, so dass sich eine Lösung von Natriumalkoholat bildet, werden 44.7 Cal. entwickelt. Die Lösungswärme des Alkoholates in viel Alkohol beträgt ferner circa 12.2 Cal. Es folgt daraus, dass die Bildung des festen Natriumalkoholates aus Natrium und Alkohol etwa 32.5 Cal. entwickelt, d. i. nahezu ebenso viel als die Bildung des festen Natriumhydrates aus Natrium und Wasser (33.3 Cal.).

Horstmann.

Bildungswärme der Fluorverbindungen des Kaliums von Guntz (*Compt. rend.* 97, 256). Verfasser hat einige Wärmewerthe bezüglich der Bildung von Kaliumfluorverbindungen gemessen, die auch von anderen Beobachtern schon gemessen worden sind.

Horstmann.

Ueber die Verbindungswärme von Sauerstoff mit Kohlenstoff von A. Boillot (*Compt. rend.* 97, 490). Verfasser berechnet aus der Verbrennungswärme des Kohlenstoffs und des Kohlenoxyds die Vergasungswärme des festen Kohlenstoffs (was schon öfter versucht worden ist), und verspricht die Einwürfe, welche gegen diese Rechnung erhoben werden können, demnächst zu discutiren.

Horstmann.

Ueber Lösungen von W. Alexejew (*J. d. russ. phys.-chem. Gesellschaft.* 1883 (1) 195). Um den Vorgang der gegenseitigen Löslichkeit zweier Flüssigkeiten in seiner einfachsten Form beobachten zu können, benutzte Verfasser das Wasser und Anilin. Er erhielt hierbei folgende Zahlen, welche die Löslichkeit durch den Procentgehalt der Lösung bei den entsprechenden Temperaturenausdrücken:

Gehalt an Anilin in Procenten:

+3.11 | 3.58 | 5.25 | 14.11 | 21.01 | 36.87 | 74.06 | 84.03 | 93.96 | 94.57 | 95.02 | 95.42

Temperatur der Trübung der Lösung:

16° | 55° | 77° | 142° | 156° | 164.5° | 157.5° | 137° | 68° | 39° | 25° | 8°

Werden diese Resultate durch eine Curve ausgedrückt, indem auf der Abscissenaxe die Temperaturen und auf der Ordinate der Gehalt der Lösung aufgetragen werden, so lässt sich das Wesen des ganzen Vorgangs, d. h. das Vorhandensein zweier Lösungen und der allmähliche Uebergang zu einem Gemische, in welchem weder die lösende noch die in Lösung übergehende Flüssigkeit zu unterscheiden sind, leicht überblicken. Ebenso typisch verläuft dieser Vorgang mit dem Amyl- oder Isobutylalkohol und Wasser, wenn nur dabei die Temperatur hoch genug ist um die Bildung von Hydraten zu verhindern. Mit vollkommen chemisch reinem Phenol und Wasser werden folgende, von den früheren etwas abweichende Resultate erhalten.

Gehalt an Phenol in Procenten:

7.12 | 10.20 | 15.31 | 26.15 | 28.55 | 36.70 | 48.86 | 61.15 | 71.97

Temperatur der beginnenden Trübung:

+ 1° | 45° | 60° | 67° | 67° | 67° | 65° | 53° | 20°

Alexejew ist der Ansicht, dass die Temperatur der eintretenden Trübung sehr charakteristisch ist und als ein höchst empfindliches Mittel zur Beurtheilung der Reinheit eines Körpers benutzt werden könnte. Diese Temperatur wird nämlich von einer geringen Beimengung eines fremden Stoffes viel bedeutender verrückt, als z. B. die Siedetemperatur. Die Betrachtung der Löslichkeitscurve des Wassers und Phenols ergibt, dass man es hier, ebenso wie beim Wasser und Anilin, mit Lösungen von Flüssigkeiten in Flüssigkeiten zu thun hat, dass also in diesen Temperaturgränzen die Veränderung des Aggregatzustandes des Phenols nicht zu bemerken ist. Mit Salicylsäure angestellte Versuche dagegen ergaben, dass Lösungen sowohl von flüssiger, als auch von fester Säure im Wasser erhalten werden können (*diese Ber.* 1882. 2369). Analog der Salicylsäure verhalten sich auch andere feste Körper, z. B. die Metanitrobenzoesäure:

Procentgehalt dieser Säure in Wasser	Temperatur der Trübung		
	bei +	scheidet sich eine feste	Säure aus
73.77	61°		flüssige
60.45	99°		»
55.78	103°		»
40.18	107.5°		»
21.30	103.5°		»
11.38	101°		»
6.90	90.5°		»
4.06	76°		»
3.69	73,5°		»
3.05	66°		»
2.03	50°		feste

Die Lösungen von flüssiger Salicylsäure bei Temperaturen unter 90° und von Nitrobenzoësäure unter 107° müssen als übersättigte Lösungen und zu gleicher Zeit als Lösungen, die mit Berücksichtigung des in ihnen aufgelösten Stoffes überkühlt sind, angesehen werden. Der Unterschied im Schmelzpunkte eines Körpers und der Temperatur, bei welcher derselbe Körper in seiner Lösung noch in flüssigem Zustande vorhanden sein muss, kann ein sehr bedeutender sein. So z. B. erreicht dieser Unterschied fast 150°, wenn eine 20procentige Lösung von Salicylsäure in schwachem Alkohol diese Säure bei + 13° noch als Flüssigkeit enthält. Endlich gelang es auch eine Lösung von festem Phenol in Wasser darzustellen. Dazu wurde eine ungesättigte Lösung (von 6.45procentigem Phenol) in Wasser angewandt, da die Löslichkeit eines Körpers im festen Zustande immer geringer ist, als im flüssigen. Eine solche Lösung schied beim Abkühlen bis auf - 1° Eis aus; wurde nun jetzt ein Stückchen eines Phenolkrystalls hingeworfen, so erhielt man einen Krystallbrei von Phenol und Eis, der beim Erwärmen auf + 9° eine vollkommen klare Lösung gab, und zwar eine Lösung von festem Phenol, denn beim Abkühlen desselben begann eine Ausscheidung von Phenolkrystallen. Zur genaueren Charakterisirung der Isomerie der fest oder flüssig gelösten Salicylsäure untersuchte Alexejew diese Lösungen in thermischer Hinsicht, indem er 5—7procentige Salicylsäurelösungen bis auf 100° erwärmte und dann in ein Calorimeter brachte. Eine Reihe dieser calorimetrischen Versuche stellte er mit direkt auf 100° gebrachten Lösungen, eine andere dagegen mit Lösungen an, die vorher auf 106—108° (zur Ueberführung des festen Säure in die flüssige) erwärmt worden waren. Es erwies sich hierbei, dass während 1 g einer Lösung von fester Salicylsäure 93.28 und 94,7 Cal. an das Calorimeter abgab, auf 1 g flüssiger Säurelösung nur 83.54 bis 87.72 Cal. kamen. Aus der Gesammtheit der erhaltenen Resultate zieht Alexejew folgende allgemeine Schlussfolgerungen:

scheidung wird durch die Entstehung eines unbeständigen Hydrats bedingt. (Untersuchung wird fortgesetzt.)

Jawein.

Notizen zur Elektrolyse von W. Tichomirow und A. Lidow (*J. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1883 (1) 421). Lässt man unter Anwendung von Zinkelektroden den Volta'schen Bogen durch Wasser, neutrale oder alkalische Lösungen von Salzen schlagen, so verwandelt sich das Zink in Dampf, der in Folge der Abkühlung durch das Wasser als ein höchst feiner Staub niedergeschlagen wird. Dieser Staub kann nun den bei der Elektrolyse sich ausscheidenden Sauerstoff vollkommen zurückhalten und je nach der zugleich stattfindenden Temperatursteigerung ganz selbstständig soviel Wasserstoff frei machen, dass letzterer zu Reduktionen benutzt werden kann. Auch zum Zerkleinern von Metallen kann der Volta'sche Bogen Anwendung finden, denn zu dem Zwecke braucht man nur die zu verkleinernden Metalle als Elektroden einzuschalten. — **Bildung von Boreisen.** Dasselbe entsteht beim Schmelzen von borsauerm Eisen durch den Volta'schen Flammenbogen in einem Graphittiegel in Gegenwart von Zucker oder Paraffin. Man erhält das Boreisen als ein silberähnliches Metall, dessen Härte grösser ist, als die des Stahles. In Säuren löst es sich unter Ausscheidung von Wasserstoff und Bildung von Eisenoxydulsalzen. Nach den ausgeführten Eisenbestimmungen zu urtheilen, enthält das Boreisen 2.66—3.29 pCt. Bor, was dem Gehalte an Kohlenstoff im Gusseisen entspricht. Man hat es also wohl mit einer isomorphen Ersetzung des Kohlenstoffs durch Bor zu thun.

Jawein.

Elektrolyse der Lösungen von Ammoniak und Ammoniaksalzen mit Kohlelektroden von A. Bartoli und G. Papasogli (*Gazz. chim.* XIII, 281—287).

Döbner.

Elektrolyse des Glycerins mit Elektroden von Kohle und Platin von A. Bartoli und G. Papasogli (*Gazz. chim.* XIII, 287—293).

Döbner.

Ueber das Molekularvolumen flüssiger Körper von H. Schiff (*Gazz. chim.* XIII, 177—279).

Döbner.

Ueber die Atomrefraktion des Schwefels von R. Nasini (*Gazz. chim.* XIII, 296; vergl. *diese Berichte* XV, 2878).

Döbner.

Ueber die Beziehungen zwischen dem Brechungsvermögen und der chemischen Constitution organischer Körper von O. Bernheimer und R. Nasini (*Gazz. chim.* XIII, 317—320).

Döbner.

Ueber die specifischen Volumina der Ester der Fettreihe von Emil Elsässer (*Ann. Chem. Pharm.* 218, 302—338). Die Resultate dieser Abhandlung sind in folgenden Tabellen zusammengefasst:

I. Tabelle der Siedepunkte bei 760 mm.

-Aether der	Ameisen- säure	Essig- säure	Propion- säure	Butter- säure	Isobutter- säure	Valerian- säure
Methyl-	32.3	57.5	79.9	102.3	92.3	116.7
Aethyl-	54.4	77.1	98.3	119.9	110.1	134.3
Propyl-	81.0	100.8	122.2	142.7	133.9	155.9
Isobutyl-	97.9	116.3	136,8	156.9	146.6	168.7
Amyl-	123.3		160.2	178.6	168.8	

II. Tabelle der specifischen Gewichte bei den in Tabelle I angeführten Siedepunkten.

-Aether der	Ameisen- säure	Essig- säure	Propion- säure	Butter- säure	Isobutter- säure	Valerian- säure
Methyl-	0.95196	0.88086	0.83680	0.80261	0.80397	0.77518
Aethyl-	0.86667	0.82673	0.79868	0.76940	0.77725	0.74764
Propyl-	0.82146	0.79439	0.77201	0.74569	0.74647	0.72740
Isobutyl-	0.78287	0.77080	0.74424	0.71630	0.73281	0.70549
Amyl-	0.77027		0.73646	0.71148	0.70762	

III. Tabelle der specifischen Volumina.

-Aether der	Ameisen- säure	Essig- säure	Propion- säure	Butter- säure	Isobutter- säure	Valerian- säure
Methyl-	62.84	83.77	104.86	126.75	126.54	149.60
Aethyl-	85.14	106.15	127.37	150.37	148.86	173.44
Propyl-	106.83	128.06	149.87	173.89	173.71	197.47
Isobutyl-	129.95	150.10	174.23	200.53	196.01	223.40
Amyl-	150.21		195.04	221.52	223.04	

Pinner.

Ueber die Schmelzbarkeit der Salze von E. Maumené (*Compt. rend.* 97, 45) Verf. hat die Schmelzpunkte von Salzgemischen untersucht und gefunden, dass sie meist keinen bestimmten Schmelzpunkt, oder vielmehr, was allein untersucht worden ist, keinen bestimmten Erstarrungspunkt zeigen, sondern innerhalb eines grösseren Temperaturintervalls erstarren. Untersucht wurden Gemische von Nitraten des

Kaliums mit Natrium, Silber und Calcium. Der Erstarrungspunkt des geschmolzenen Kaliumnitrats wurde zu 327° , der des Natriumnitrats zu 298° gefunden. Ein Gemisch von 3 Aeq. KNO_3 mit 1 Aeq. NaNO_3 erstarrt zwischen 265 — 247° , von 2 Aeq. KNO_3 und 1 Aeq. NaNO_3 bei 244° , von gleichen Aeq. KNO_3 und NaNO_3 bei 219° , von 1 Aeq. KNO_3 mit 2 Aeq. NaNO_3 zwischen 242 — 224° , von 1 Aeq. KNO_3 mit 3 Aeq. NaNO_3 zwischen 267 — 237° . Ein Gemisch von 1 Aeq. KNO_3 mit 1 Aeq. AgNO_3 erstarrt zwischen 169 — 121° , gleiche Gewichtstheile beider zwischen 191 — 131° , ein Gemisch von 1 Aeq. NaNO_3 und 1 Aeq. AgNO_3 bei 251.5° , von 2 Aeq. NaNO_3 und 1 Aeq. AgNO_3 bei 263° ; ein Gemisch aller drei Salze zu gleichen Aeq. zwischen 190 — 130° . Salpetersaures Calcium, welches erst in Dunkelrothgluth und unter Zersetzung schmilzt, löst sich leicht in verflüssigten NaNO_3 und ein Gemenge beider zu gleichen Aeq. erstarrt bei 235 — 216° . Pinner.

»A long Flame Bunsen Burner« von W. Ramsay (*Chem. News.* 48, 2). Es wird ein dem Verbrennungssofen von Muencke ähnlicher Apparat beschrieben. Schertel.

Untersuchungen über die Elektrolyse des Chlornatriums von Laurent Naudin und A. Bidet (*Bull. soc. chim.* 40, 2—14). Die Verfasser haben Kochsalzlösungen elektrolysiert, wobei die Pole entweder in dasselbe Gefäss tauchten und durch keine resp. eine hölzernè resp. aus Gaskohle bereitete Scheidewand getrennt waren oder in zwei verschiedene, durch ein Rohr verbundene Gefässe eintauchten. Es wurde nach gewissen Zeiträumen die entstandene unterchlorige Säure, ferner das gelöste Chlorgas, das entwickelte Chlor und das im unzersetzten Chlorid enthaltene Chlor bestimmt. Die erhaltenen Resultate sind zu Tabellen geordnet und der Gang der Zersetzung durch Curven versinnlicht. Die Verfasser resumiren sich dahin, dass 1) die Ausbeute an aktivem Chlor (d. h. entwickeltes und gelöstes Chlorgas sowie das Chlor des Hypochlorits) beeinflusst wird von der Art der Einwirkung des Stromes, und zwar in gewissen Fällen (geringerer Widerstand) sich bis auf das sechsfache bei Benutzung derselben elektromotorischen Kraft steigern lässt, und dass 2) die Wiedergewinnung (rotation) des Chlors in der Industrie mit geeignet construirten Apparaten und schwacher elektromotorischer Kraft möglich ist. Gabriel.

Ueber Lichtempfindlichkeit des Kaliumpermanganates von A. Reissmann (*Pharm. Centralhalle* 1883, 302). Krystalle von Kaliumpermanganat welche etwa 1 Jahr in gut verschlossener Flasche im zertreten Tageslichte gestanden hatten, hinterliessen beim Auflösen einen feinen Niederschlag von Manganhyperoxyd. Es müssen daher Krystalle wie Lösungen von Permanganat vor Licht geschützt werden. Schertel.

Ueber einige Reaktionen des gasförmigen Phosphorwasserstoffs von A. Gavazzi (*Gazz. chim.* XIII, 324). Durch Einwirkung eines starken Ueberschusses von gasförmigem Phosphorwasserstoff auf eine wässrige, neutrale Lösung von Platinchlorid entsteht ein Niederschlag der ockergelben Verbindung $P + PH_3$, welche in Wasser und Salzsäure unlöslich ist, an der Luft bei 100—110° oder auch in Berührung mit rauchender Salpetersäure sich entzündet. — Durch Einwirkung von Phosphorwasserstoff auf eine salzsaure Lösung von arseniger Säure entsteht Phosphorarsen, AsP . — Phosphorwasserstoff und Kaliumpermanganat reagieren nach den Gleichungen: $PH_3 + 2KMnO_4 = K_2HPO_3 + H_2O + 2MnO_2$ und $PH_3 + 2KMnO_4 = K_2HPO_4 + H_2O + Mn_2O_3$.

Döbner.

Ueber Ammoniumarseniat von H. Hager (*Pharm. Centralhalle* 1883, 300). Die Ammoniumarseniate sind selbst bei 450° C. noch beständig. Wird arsenhaltiges Wismuthsubnitrat mit der zehnfachen Menge Ammoniak geschüttelt oder erwärmt und einige Tropfen der Lösung auf dem Objectivglase über freier Flamme eingedampft, so wird Ammoniumnitrat zersetzt, während das Ammoniumarseniat in charakteristischer Krystallform unter dem Mikroskope oder der Lupe erkennbar bleibt.

Schertel.

Ueber die Verbindungsform in welcher der Kohlenstoff im Stahle vorhanden ist von Frederik Abel und W. H. Deering (*Chem. Soc.* 1883, 303—316). Die folgenden Versuche wurden mit 0,6 Zoll dicken Stahlscheiben ausgeführt, welche aus einem einzigen kalt gewalzten Stabe geschnitten waren, dessen Kohlenstoffgehalt 1.108 pCt. betrug. Eine Anzahl dieser Platten wurde gehärtet und zeigte dann 1.128 pCt. C, andere wurden angelassen (0.920—0.860 pCt. C). Unter gelindem Wärmen in Salzsäure von 1,10 pCt. gelöst, hinterliess der ursprüngliche (kaltgewalzte) Stahl 0.096 pCt., der gehärtete 0.035 pCt., der angelassene 0.052 pCt. ungebundenen Kohlenstoff. In einer kalt gesättigten, mit $\frac{1}{20}$ Vol. reiner concentrirter Schwefelsäure versetzten Lösung von Kaliumbichromat verhielten sich die verschiedenen Proben folgendermassen: die kalt gewalzte Stahlplatte löste sich rasch und hinterliess eine geringe Menge schwarzer magnetischer Flitterchen, welche aus 1.039 C und 5.87 Fe bestanden. Die angelassene Probe wurde erst nach 5 Stunden angegriffen und hinterliess schwarze magnetische Schüppchen aus 0.830 C und 4.74 Fe bestehend. Die gehärtete Platte, welche unter beträchtlicher Gasentbindung gelöst wurde, hinterliess eine röthlichgelbe Substanz; wahrscheinlich Kieselsäure — welche wenige schwarze Partikeln einschloss, die vom Magneten angezogen wurden. Die schwarze Masse bestand aus 0.178 C und 0.70 Fe. Es haben also bei der Behandlung mit Chromsäure die kalt gewalzte und die angelassene Probe nahezu den gesammten Kohlenstoff, die

gehärtete nur ein sechstel desselben in Form eines Eisencarbüres zurückgelassen, welchem in den beiden ersten Fällen gleicherweise die Formel Fe_6C_5 zukommt. Ist der Chromsäure ein grosser Ueberschuss von Schwefelsäure zugesetzt, so wird das Eisencarbür angegriffen — In einer weiteren Versuchsreihe war roher Cementstahl umgeschmolzen, und durch Walzen und Kreuzwalzen und mehrmaligem Anlassen zu einem 0.006 Zoll dicken Bleche ausgestreckt worden. Kalt gesättigte Lösungen von Bichromat, welche mit der zur völligen Zersetzung gerade hinreichenden Schwefelsäuremenge versetzt waren, hinterliessen nach mehrtägiger Einwirkung auf diese Stahlbleche 13.25 pCt. Eisencarbür, welches aus 7.31 pCt. C, 90.42 pCt. Fe und 2.37 pCt. H_2O bestand. Das Carbür war ein schweres schwarzgraues Pulver, das vom Magnet angezogen wurde, und nach Behandlung mit Salzsäure vom spec. Gewichte 1.10, 1.410 pCt. C hinterliess, der nicht in Kohlenwasserstoff überführbar war. Schwächere Chromsäurelösungen, deren Stärke 0.8—0.5 pCt. der vorigen betrug, hinterliessen 14.16 pCt. beziehentlich 15.34 pCt. Eisencarbür von fast gleicher Zusammensetzung, wie die soeben angegebene, aus welchem 1.26 beziehentlich 0.836 pCt. Kohlenstoff hinterblieb, welcher durch Einwirkung von Salzsäure nicht in Kohlenwasserstoff übergang. Bei Anwendung einer concentrirteren, mittelst heiss gesättigter Bichromatlösung dargestellten Chromsäure wurden nur 4.66 pCt. Eisencarbür mit 11.77 pCt. C, 80.57 pCt. Fe, 5.57 pCt. H_2O erhalten. Zieht man die nicht in Kohlenwasserstoff überführbare Kohlenstoffmenge vom Gesamtkohlenstoff der Eisencarbüre ab, so bleibt für die drei ersten Präparate ein Rückstand gleicher Zusammensetzung, in welchem auf 1 At. C 3.27 At. Fe treffen. Ein Ferromangan, nahe mit der Formel $(\frac{11}{12}\text{Mn } \frac{1}{12}\text{Fe})_3\text{C}$ übereinstimmend zusammengesetzt, hinterliess beim Lösen in Salzsäure eine Kohlenstoffmenge, welche der aus dem Eisencarbür erhaltenen entsprach. — Fast der gesammte Kohlenstoffgehalt des Stahles wurde in Verbindung mit Eisen oder als fester Kohlenstoff ausgeschieden. Es scheint sonach im kaltgewalzten Stahle der Kohlenstoff als Eisencarbür vorhanden zu sein, ebenso auch im angelassenen; dagegen wird das Carbür durch Härten so verändert, dass es der oxydirenden Wirkung der Chromsäure nur schwachen Widerstand bietet.

Schertel.

Jodcalcium von R. Rother (*The Pharm. Journ.* XIII, 1840). Zur Darstellung von Jodcalcium empfiehlt der Verfasser Eisenjodid mit kohlensaurem Kalk zu fällen. Zur Darstellung des Eisenjodides soll Eisendraht und nicht Eisenfeile genommen werden, weil der Kohlenstoffgehalt der letzteren seiner eigenthümlichen Verbindungsform wegen durch Jod oftmals in eine gelbe organische Verbindung übergeführt werde.

Schertel.

Ueber die Reaction der Schwefelsäure auf Jodkalium von Herbert Jackson (*Chem. Soc.* 1883. 339). Wenn concentrirte

Schwefelsäure in grossem Ueberschusse auf Jodkalium wirkt, so verläuft die Reaktion nach der Gleichung $2KJ + 3H_2SO_4 = 2J + SO_2 + 2KHSO_4 + 2H_2O$; genügt die Menge der Schwefelsäure nur zur Zersetzung des Jodkaliums, so tritt folgende Reaktion ein: $8KJ + 9H_2SO_4 = 8J + H_2S + 8KHSO_4 + 4H_2O$. Schertel.

Einwirkung von Ammoniaklösung auf Chlor- und Bromsilber von Alfred Senier (*The Pharmac. Journ.* XIV, 1). 1 g Chlorsilber löst sich in 17 cc Ammoniakflüssigkeit von 0,959 spec. Gew.; 1 gr Bromsilber in 250 cc. Wirkt das Ammoniak auf ein Gemenge frisch gefällten Chlor- und Bromsilbers, so erscheint die Löslichkeit des Chlorides bedeutend verringert, obwohl Bromsilber zuerst nicht mit in Lösung geht. 1 g Chlorsilber in 50 cc Ammoniak mit frisch gefälligtem Bromsilber digerirt, nimmt nichts von diesem auf; 1 g Bromsilber in 250 cc Ammoniak auf feuchtes Chlorsilber wirkend, löst von diesem auf unter Ausscheidung von Silberbromid. Schertel.

Silbernitrat und Ammoniak als Reagens auf Bromide in Gegenwart von Chloriden von Alfred Senier (*The Pharm Journ.* XIV, 3). Verfasser bemüht sich auf die verschiedene Löslichkeit von Chlor- und Bromsilber in Ammoniak, eine der denkbar unzuverlässigsten quantitativen Reaktionen, auf Brom zu begründen, obwohl doch so überaus empfindliche und leicht ausführbare zu Gebote stehen. Schertel.

Ueber das gelbe und das rothe Bleioxyd von A. Geuther (*Ann. Chem. Pharm.* 219, 56—71). Verfasser hat diese beiden Modifikationen des Bleioxyds in reinem Zustande dargestellt. Das gelbe Bleioxyd entsteht beim Erhitzen von Bleicarbonat oder -nitrat und ist dann, wenn es nicht bis zum Schmelzen erhitzt worden war, amorph, dagegen nach dem Schmelzen und raschen Erkalten blättrig krystallinisch. Es entsteht ferner, wenn eine kochende Bleisalzlösung zu einer mässig überschüssigen stark verdünnten kochenden Kali- oder Natronlauge gesetzt wird, endlich erhält man es in stark glänzenden Blättern, wenn man 1 Theil fein gepulvertes Bleihydrat zu einer im Silbertiegel zum Kochen erhitzten Lösung von 7 Theilen Kaliumhydrat in 14 Theilen Wasser setzt, die Mischung im Sieden erhält, bis fast alles Bleioxyd gelöst ist und dann langsam erkalten lässt. Das rothe Bleioxyd bildet sich, wenn Bleihydrat auf 110° erhitzt wird, ferner wenn Bleioxyd in 5 Theilen schmelzendem Kaliumhydrat gelöst und die Mischung sehr langsam erkalten gelassen wird, endlich wenn überschüssiges Bleihydrat mit einer bei 110 — 130° siedenden Natronlauge gekocht wird. Das gelbe Bleioxyd ist schwefelgelb, hat das spec. Gew. 9.29 bei 15° und wird durch Druck und Reiben gelbroth; das rothe Bleioxyd ist mennig- bis granatroth, hat das spec. Gew. 9.125 bei 14° und bildet tetragonale Krystalle, während das gelbe

Oxyd im rhombischen System krystallisirt. Bis nahe zum Schmelzpunkt erhitzt, geht die rothe Modifikation in die gelbe über, während wie oben bemerkt, bei gewöhnlicher Temperatur durch mechanische Kräfte die gelbe Modifikation in die rothe umgewandelt wird. Nun kann man beide Modifikationen aus dem sogenannten sechsbasischen Bleinitrat Pb_3HNO_6 gewinnen. Dieses Salz nämlich, welches von einem Hydrat $H_2Pb_3O_4$ abzuleiten ist und welches am besten durch Eintropfenlassen einer Bleinitratlösung zu der doppelten Menge kalten Ammoniaks, als zur Umsetzung erforderlich ist, erhalten wird, verliert bei 170° H_2O und geht demnach über in $Pb_6(NO_3)_2O_5$, d. h. in das Nitrat einer Base $H_2Pb_6O_7$. Wird nun das Salz Pb_3HNO_6 mit reiner verdünnter Natronlauge zersetzt, so entsteht lediglich das gelbe Bleioxyd, wird dagegen das Salz $Pb_6N_2O_{11}$ mit Natronlauge zersetzt, so entsteht lediglich das rothe Bleioxyd. Geuther betrachtet daher das gelbe Bleioxyd als Pb_3O_3 , das rothe als Pb_6O_6 und als Grund der Dimorphie die Polymerie der beiden Oxyde. — Eine Lösung von Bleioxyd in schmelzendem Kaliumhydrat absorbiert begierig Sauerstoff und es entstehen Kaliumsalze des Bleisuperoxyds, die nach der Analyse $K_2O \cdot PbO_2$ und $2K_2O \cdot 3PbO_2$ zusammengesetzt zu sein scheinen, in hexagonalen Blättchen krystallisiren und durch Wasser vollständig zu Bleisuperoxyd zersetzt werden. Pinner.

Ueber Thorsulfat von Eug. Demarçay (*Compt. rend.* 96, 1859). Verfasser schreibt die abnehmende Löslichkeit des Thorsulfats mit steigender Temperatur der Existenz von neutralem Thorsulfat mit verschiedenem Krystallwassergehalt und ausserdem der Bildung von basischen Thorsulfaten zu. So geht das neutrale Thorsulfat mit $9H_2O$ in wässriger Lösung oberhalb 60° in ein sich abscheidendes Salz $3Th(SO_4)_2 \cdot 2H_2O + ThOSO_4 \cdot 2H_2O$ über, während seine Löslichkeit von 0° bis 50° zunimmt. Kocht man dagegen dieses Salz mit $9H_2O$ mit Wasser, dem 5 pCt. Schwefelsäure zugesetzt worden sind, so erhält man das schon von Chydenius beschriebene neutrale Salz mit $4H_2O$, welches unterhalb 17° durch Wasser wieder in das Salz mit $9H_2O$ übergeht, oberhalb 17° mit steigender Temperatur an Löslichkeit stetig abnimmt. So werden denn die Löslichkeitsverhältnisse des Thorsulfats sehr verwickelt, da einerseits basische Salze namentlich in höherer Temperatur entstehen, andererseits durch die nun frei werdende Säure ein anderer Theil des Salzes zwar vorläufig in Lösung gehalten wird, aber bei seinem Uebergang in ein minder hoch gewässertes Salz in seiner Löslichkeit wesentlich modificirt wird.

Pinner.

Einwirkung der Salzsäure auf Zinnsulfür von A. Ditte (*Compt. rend.* 97, 42). Die Abhandlung, welche die Zersetzungsverhältnisse zwischen Salzsäure und Zinnsulfür einerseits und zwischen

Schwefelwasserstoff und Zinnchlorür andererseits im Sinne Berthelot's bespricht, kann im Auszuge nicht wiedergegeben werden. Pinner.

Ein basisches Ammoniumkupfersulfat von Spencer Umfreville Pickering (*Chem. Soc.* 1883. 336). Durch starkes Verdünnen von Kupferammoniumsulfat erhielt der Verfasser ein von Ammonium fast freies Sulfat (*diese Berichte* XVI, 1360). Wird dagegen eine gesättigte Lösung von Kupfersulfat mit Ammoniak bis zur völligen Lösung des Niederschlages versetzt, so scheidet sich beim Stehen längere Zeit hindurch ein dunkelblauvioletttes Salz von der Zusammensetzung 4CuO , 5SO_3 , 16NH_3 aus. Durch schwaches Verdünnen der Lösung erhält man eine Verbindung CuSO_4 , 3CuO , 2NH_3 , $5\text{H}_2\text{O}$.

Pinner.

Ueber die Zersetzung des Orthoklas unter dem Einflusse von Humusstoffen von J. Meschtschersky (*J. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1883 (1) 414). Fein geriebener Orthoklas wurde in verschiedenen Verhältnissen mit dem Humusstoffe und Wasser in zugeschmolzenen Röhren während 1 oder 2 Monate (täglich 9—12 St.) bis auf 115° erwärmt und dann die durch Filtriren des Röhreninhaltes erhaltenen Filtrate und Rückstände besonders untersucht. Ein Versuch war unter gewöhnlichen Bedingungen angestellt worden, indem der Orthoklas und der Humus in einem Blechkasten mit doppeltem Boden auf 6 Monate in einen Garten hingestellt wurde. Die Zersetzung des Orthoklases verlief hierbei ebenso wie in den Röhren. Der angewandte Orthoklas bestand aus $\text{SiO}_2 = 65.02\text{ pCt.}$, Al_2O_3 und $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 23.93\text{ pCt.}$, $\text{CaO} = 0.25\text{ pCt.}$, $\text{K}_2\text{O} = 7.21\text{ pCt.}$ und $\text{Na}_2\text{O} = 4.39\text{ pCt.}$ Der Humus war durch Einwirken von Schwefelsäure auf Traubensäure erhalten worden und enthielt, nach dem Auswaschen und Trocknen bei 120° , 57.17 C , 4.59 H , 0.28 Asche und 37.96 pCt. O . Meschtschersky schliesst aus seinen Versuchen folgendes: 1) Beim Einwirken des Humus in Gegenwart von Wasser zersetzt sich der Orthoklas, indem er seine Bestandtheile dem Humus abgibt und Wasser aufnimmt. Am leichtesten erfolgt die Ausscheidung der Kieselerde, der Thonerde und des Natriumoxyds, am schwierigsten die des Kaliumoxyds. Zwischen dieser Zersetzung und der Verwitterung des Orthoklases besteht also ein wesentlicher Unterschied. 2) Der Humus zersetzt sich dabei theilweise in Kohlensäure und Wasser, theilweise entstehen aber auch lösliche und unlösliche mineralische Humusverbindungen. 3) Die Zersetzung des Orthoklases ist direkt proportional der Zeitdauer und der Temperatur.

Jawein.

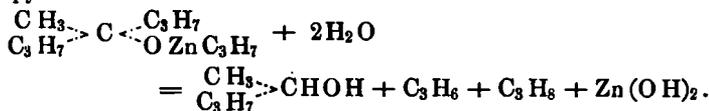
Organische Chemie.

Untersuchungen über das Butylen und dessen Derivate von E. Puchot (*Ann. chim. phys.* V. Ser., 28, 508—569). In sehr ausführlicher Abhandlung theilt Verfasser eine Anzahl Versuche mit dem aus Isobutylalkohol erhältlichen Butylen mit. Die beste Ausbeute an Butylen wird erzielt, wenn man je 100 g Isobutylalkohol mit 100 g concentrirter Schwefelsäure unter Kühlung mischt, dazu ein Gemenge von 160 g wasserfreiem Gyps und 40 g Kaliumsulfat hinzufügt und nun ganz langsam erwärmt. Man erhält aus 100 g Alkohol etwa 30 g Butylen. Der Siedepunkt des Butylens ist -4° und seine Dichte bei $-14.2^{\circ} = 0.639$ (Wasser von $4^{\circ} = 1$). Neben dem Butylen entsteht ein bei 98° siedender Körper, der $C_8H_{18}O$ zusammengesetzt und wahrscheinlich der Isobutyläther ist, ausserdem ein bei $179-183^{\circ}$ siedendes Tributylen. Die Dichte des ersteren wurde bei $0^{\circ} = 0.766$, bei $48.75^{\circ} = 0.724$, des letzteren bei $0^{\circ} = 0.785$, bei $44.9^{\circ} = 0.751$ gefunden. Die Polymerisation des Butylens durch concentrirte Schwefelsäure lieferte ein Dibutylen (Sdp. 115°), Tributylen und höhere Polymerisationsprodukte. Mittelst Brom wurde das Butylenbromid vom Siedepunkt 153° und der Dichte 1.8053 bei 0° , 1.7215 bei 50.3° , 1.6378 bei 100° erhalten, mittelst rauchender Jodwasserstoffsäure das bei 101° siedende, tertiäre Butyljodid von der Dichte 1.571 bei 0° , 1.479 bei 53° , das mit Silberacetat, ebenso mit Eisessig erwärmt, fast nur Butylen lieferte, ferner mittelst rauchender Salzsäure das tertiäre Butylchlorid (Sdp. $54-56^{\circ}$, $d_0 = 0.8658$) und mittelst Chlor im zerstreuten Tageslicht hauptsächlich Butylchlorid vom Siedepunkt 126 bis 129° und im unreinen Zustande ein Trichlorbutan (Spd. ca. 170°) gewonnen. Durch Einwirkung alkoholischer Kalilauge auf Butylenchlorid bilden sich sauerstoffhaltige Verbindungen. Beim Einleiten von Chlor in Butylenchlorid im direkten Sonnenlicht entsteht ein Hexachlorbutan, welches durch alkoholische Kalilauge zersetzt ein Chlorid, C_4Cl_2 , liefern soll (es ist nur der Chlorgehalt bestimmt worden), während beim Einleiten von Chlor in erhitztes Butylenchlorid im directen Sonnenlicht sich die Verbindung $C_4H_2Cl_6$ bilden soll, die durch alkoholische Kalilauge in $(C_2Cl_2)_x$ übergehen soll. Endlich sei noch erwähnt, dass Verfasser bei anderen Darstellungen des Butylens als Nebenprodukt statt des bei 98° siedenden Körpers eine bei 103° siedende Substanz derselben Zusammensetzung, $C_8H_{18}O$, erhalten hat, welche er als isomeren Isobutyläther betrachtet. Sowohl der bei 98° siedende Butyläther wie das Tributylen entstehen auch bei der Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid auf Isobutylalkohol.

Pinner.

Ueber die Entstehung tertiärer Alkohole nach der Methode von Butlerow von W. Markownikow (*Journ. der russ. phys.-chem.*

Gesellsch. 1883 [1], 404). Beim Einwirken von Zinkpropyl auf Butyrylchlorid erhielt Schtscherbakow (*diese Berichte* XIV, 1710) nicht einen tertiären Alkohol, wie erwartet werden musste, sondern das sekundäre Dipropylcarbinol. Zur Aufklärung dieser Anomalie im Vergleiche zum gewöhnlichen Gange der Reaktion wurde nun, unter ganz denselben Bedingungen, wie sie gewöhnlich bei der Darstellung tertiärer Alkohole beobachtet werden, die Einwirkung des Zinkpropyls auf das Acetylchlorid untersucht. Das ursprüngliche Reaktionsprodukt wurde nach Ablauf einiger Monate mit Eis und Wasser zersetzt, wobei Propylen entwich, dann wurde mittelst Wasserdämpfen abdestillirt, mit einer concentrirten Lösung von saurem schwefligsaurem Natrium behandelt und fraktionirt. Aus der zwischen 112—125° übergehenden Hauptmenge wurde dann das bei 118.5° siedende Methylpropylcarbinol ausgeschieden. Es entsteht also auch in diesem Falle, wie in dem von Schtscherbakow beobachteten, ein sekundärer Alkohol, woraus geschlossen werden kann, dass nach der Methode von Butlerow nur dann tertiäre Alkohole entstehen, wenn die metallorganischen Verbindungen des Methyls oder Aethyls angewandt werden. Nach Markownikow verläuft die Reaktion zwischen Zinkpropyl und Acetylchlorid anfangs wie gewöhnlich, weiterhin jedoch beim Zersetzen durch Wasser scheidet sich ein Propylradikal als Propylen ab:



Das Radikal $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{C}_3\text{H}_7)_2$ muss aber eine höchst unbeständige Gruppierung darstellen.

Jawein.

Ueber das propylirte Allyldimethylcarbinol von M. Putochin (*Journ. der russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1883 [1], 408). Gleichzeitig mit Diëw (*diese Berichte* 1883, 960) war auch Verfasser mit der Untersuchung des Nebenproduktes beschäftigt, das beim Fraktioniren des rohen Allyldimethylcarbinols abgeschieden wird. Nach wiederholtem Fraktioniren erhielt er dieses Produkt mit einem constanten Siedepunkte von 174° und fand, ebenso wie Diëw, dass dasselbe ein Alkohol von der Formel $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}$ ist. Seiner Ansicht nach hat man es hier mit einem propylirten Allyldimethylcarbinol, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}:\text{CH}.\text{CH}_2.\text{COH}(\text{CH}_3)_2$, zu thun.

Jawein.

Desinfection der schlechtschmeckenden Alkohole durch Elektrolyse der Rohsprite von Laurent Naudin (*Bull. soc. chim.* 39, 626—636). Der Verfasser beschreibt verbesserte (l. c. 36, 273) Apparate zur Desinfection der Sprite durch Elektrolyse. Die Zinkkupferbatterie (Zeichnung) besteht aus einem Holzgefäß, in welchem sich ebene und gerollte Zinkplatten horizontal über einander

befinden, die durch mehrmaliges Eintauchen in eine geeignete Kupferlösung mit festhaftender Kupferschicht überzogen sind. Eine solche Batterie nimmt 150 hl Sprit auf, enthält 105 Platten und repräsentirt eine Wasserstoff entwickelnde Fläche von 1.800 qm. Der Sprit bleibt zur Desinfection 6—48 Stunden in der Batterie; wenn selbige von Zeit zu Zeit mit etwas Salzsäure von abgeschiedenem Zinkoxyd befreit wird, funktionirt sie $1\frac{1}{2}$ —2 Jahre. — Der neue Elektrolytator (durch Holzschnitte erläutert) besteht aus einem Systeme von Glasgefäßen, welche durch Röhren mit einander communiciren und in welche die Pole einer elektrodynamischen Maschine hineinragen; das System wird von dem zu reinigenden Sprit durchströmt. — Diese elektrische Reinigungsmethode soll sich vorzüglich eignen zur Gewinnung guten Alkohols aus Pflanzen, wie z. B. Erdbirnen, die einen, nach der alten Methode nicht rectificirbaren Sprit ergeben. Einer am Schluss mitgetheilten Berechnung zufolge, zeichnet sich das neue Verfahren dem alten gegenüber durch grössere Ausbeute und geringere Kosten aus.

Gabriel.

Notiz über die Darstellung des Propyljodids von Chancel (*Bull. soc. chim.* 39, 648—649). 127 g Jod, 60 g Propylalkohol und 10 g rother Phosphor werden in einem mit Rückflusskühler sofort zu verbindenden Literkolben gebracht und nach dem Aufhören der sogleich beginnenden, lebhaften Reaktion (es entweicht etwas Jodwasserstoffsäure, welche man in Propylalkohol leiten kann) noch eine Stunde lang erhitzt. Darnach wird Wasser zugesetzt, das Jodid decantirt, mit verdünnter Sodalösung entfärbt, dann gewaschen, decantirt, mit Chlorcalcium 24 Stunden getrocknet und destillirt, wobei 150 g, d. h. 90 pCt. der Theorie erhalten werden. Das Jodid ist farblos, stark lichtbrechend, riecht angenehm ätherisch, siedet unter dem Druck von 743 mm bei 102° (Quecksilberfaden gänzlich in Dampf), und seine Dichte zwischen 0° und 30° ist 1.7838—0.00191 t. Es färbt sich nach einiger Zeit in Folge partieller Zersetzung.

Gabriel.

Ueber die Einwirkung der Haloidwasserstoffsäuren auf das Oxymethylen von W. Tischtschenko (*Journ. der russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1883 [1], 381). Beim Erwärmen des Oxymethylens mit einer wässrigen Lösung der Haloidwasserstoffsäuren in zugeschnittenen Röhren auf 100° entstehen immer Ameisensäure und das entsprechende Haloidanhydrid des Methylalkohols. Der erste Versuch war mit rauchender Jodwasserstoffsäure angestellt worden. Nach 3stündigem Erwärmen eines Ueberschusses derselben mit Oxymethylen konnten in dem auf 0° abgekühlten Rohre 2 Schichten wahrgenommen werden, von welchen die obere sich in beliebigen Verhältnissen mit Wasser mischte, während die untere aus Methyljodid bestand. Dasselbe Resultat wurde mit einer schwachen Jodwasserstofflösung und auch bei Anwendung eines Ueberschusses von Oxymethylen er-

halten. Methylenjodid, CH_2J_2 , giebt beim Erwärmen mit Jodwasserstoff kein Methyljodid. Bromwasserstoffsäure wurde vom specifischen Gewicht 1.67 angewandt, wobei zur Erreichung des Maximums der Umwandlung die Röhre 12—15 Stunden lang auf 100° erwärmt werden musste. Beim Ausgießen der unteren, bis auf -20° abgekühlten Schicht in Eiswasser sank das Methylbromid auf den Boden, erstarrte aber beim Schütteln zu dem krystallinischen Hydrat des Methylbromids. Beim Oeffnen des mit Salzsäure (spec. Gew. 1.19) und Oxymethylen 12 Stunden lang erwärmten und wieder auf -20° abgekühlten Rohres entwich Methylchlorid. Aus dem aufgefangenen Gase konnte das charakteristische Hydrat des Methylchlorids dargestellt werden. Zur Entdeckung der Ameisensäure wurde in allen drei Fällen die saure Lösung mit Bleicarbonat neutralisirt, eingedampft und aus dem Bleisalz die Ameisensäure mittelst Weinsäure ausgeschieden. Das zu den Versuchen benutzte Oxymethylen war nach der Methode von Kablukow (*diese Berichte* XV, 1448) bereitet worden und enthielt keinen Methylalkohol, was durch besondere Versuche nachgewiesen worden war. Um vollkommen sicher zu sein, dass in dem Oxymethylen keine Verbindung mit einer Methylgruppe vorhanden sein konnte, wurde noch ein Versuch mit nach der Methode von Butlerow (*Ann. Chem. Pharm.* 111, 245) aus Methylenjodid und oxalsaurem Silber dargestellten Oxymethylen gemacht. Dasselbe gab mit Bromwasserstoffsäure gleichfalls Methylbromid.

Jawein.

Ueber die Darstellung und Reaktionen des Crotonaldehydes von Spencer B. Newbury (*Amer. chem. Journ.* 5, 112—114) wurde bereits im Auszuge (*diese Berichte* XIV, 516) mitgetheilt. Nachzutragen ist, dass Verfasser das Dichlorbutylen, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CHCl}_2$, aus Crotonaldehyd durch Brom in ein Oel von der Zusammensetzung $\text{C}_4\text{H}_6\text{Cl}_2\text{Br}_2$ verwandelte, welches mit Soda behandelt u. A. eine Fraktion $115-120^\circ$ ergab, deren Analyse annähernd zur Formel $\text{C}_4\text{H}_6\text{ClBrO}$ stimmte. Mit Brom bildet Crotonaldehyd $\text{C}_4\text{H}_6\text{Br}_2\text{O}$, ein Oel, dessen Dampf die Schleimhäute heftig angreift.

Gabriel.

Notiz über Pentachloraceton von Ch. Cloëz (*Bull. soc. chim.* 39, 636—641). Pentachloraceton (Sdp. 192° , Dichte 1.576 bei 14°) lässt sich in der Weise bereiten, dass man Citronensäure, in der anderthalbfachen Menge Wassers gelöst, auf Bimsteinstücke tröpfelt, welche sich in einem Vorstoss befinden, der in der einen Oeffnung einer zweihalsigen Flasche steckt, während durch die andere ein Chlorstrom eingeleitet wird. Derselbe Körper kann ferner in grossen Mengen gewonnen werden, wenn man auf gut getrocknetes, käufliches Aceton Chlor im Sonnenlicht wirken lässt und dann fraktionirt. Das Pentachloraceton zerfällt, wie bekannt, mit Ammoniak in Dichloracetamid und Chloroform. Wenn man dagegen geschmolzenes, symmetrisches Dichloraceton

in einem chlogefüllten Kolben den Sonnenstrahlen aussetzt und das (anfänglich schnell) absorbierte Chlor immer von Neuem ergänzt, bis keine Absorption mehr eintritt (1 Monat lang), so erhält man eine stechend riechende, rauchende Flüssigkeit vom Siedepunkt 185° und der Dichte 1.617 bei 8° , welche die Zusammensetzung des Pentachloracetons besitzt, sich von diesem aber auch darin unterscheidet, dass es mit Ammoniak Trichloracetamid (Sdp. $235-240$, Schmp. 139°) und keine Spur Chloroform liefert. Da die Existenz eines zweiten Pentachloracetons mit der üblichen Formel für das Aceton unvereinbar ist, so werden weitere Untersuchungen in Aussicht gestellt.

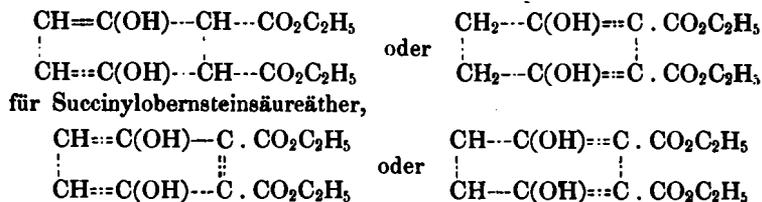
Gabriel.

Ueber eine aus dem Crotonaldehyd erhaltene Base von Alph. Combes (*Compt. rend.* 96, 1862). Sättigt man eine auf -20° abgekühlte Lösung von Crotonaldehyd in wasserfreiem Aether mit Ammoniakgas und setzt alsdann die Lösung in fest verschlossener Flasche dem Sonnenlicht aus, so theilt sich die Flüssigkeit in zwei Schichten, von denen die untere eine wässerige, die obere eine ätherische Lösung einer Base $C_8H_{16}N_2O$ ist, die schwierig im Vacuum bei 200° destillirt, mit Wasser unter Wärmeentwicklung zu einer weissen Krystallmasse erstarrt, leicht löslich ist in Wasser und mit Säuren gut krystallisierende Salze liefert.

Pinner.

Ueber einige Abkömmlinge des Acetessigesters von Wilh. Wedel (*Ann.* 219, 71—119). Durch Einwirkung von Natrium auf Dibromacetessigäther hat Verfasser in geringer Ausbeute einen in gelben, bei 133° schmelzenden Prismen krystallisirenden Körper erhalten, der unlöslich in Wasser, schwer in kaltem, leicht in heissem Alkohol löslich ist, in Lösung stark blaue Fluorescenz besitzt und identisch ist mit dem von Hermann (vergl. *diese Berichte* XV, 932) beschriebenen Chinonhydrodicarbonsäureäther $C_{12}H_{14}O_6$. Durch Zusammenstehenlassen mit verdünnter Natronlauge und Ansäuern mit Salzsäure wurde daraus die freie Säure $C_8H_6O_6$ als farblose, beim Trocknen citronengelb werdende, sehr schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser lösliche Substanz erhalten, die mit Eisenchlorid intensiv blaue Färbung giebt. Der Chinonhydrodicarbonsäureäther liefert beim Erwärmen mit Acetylchlorid auf 60° die Diacetylverbindung $C_{16}H_{18}O_8$, welche farblose glänzende Blätter bildet, nicht in Wasser, kaum in kaltem, schwer in heissem Alkohol und in Aether löslich ist, bei 154° schmilzt, bei 115° erstarrt, in höherer Temperatur sublimirt und durch verdünnte Natronlauge bei 80° in die Chinonhydrodicarbonsäure zerlegt wird. In gleicher Weise, wenn auch schwieriger, erhält man beim Erhitzen von Succinylobernsteinsäureäther mit Acetylchlorid auf $115-120^{\circ}$ ein Diacetylderivat, welches bei 168° schmilzt,

bei 137° erstarrt, ohne Zersetzung sublimirt und im Uebrigen sich wie die vorhergehende Verbindung verhält. Aus der Existenz dieser Acetylverbindungen schliesst Verfasser auf das Vorhandensein von Hydroxyl im Succinylbernsteinsäureäther, im Chinonhydrodicarbonsäureäther und endlich im Acetessigäther und giebt diesen Verbindungen die Constitutionsformeln



für Chinonhydrodicarbonsäureäther und

$\text{CH}_2::\text{C}(\text{OH})\text{---CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ oder $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{OH})::\text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$
für Acetessigäther, wobei nur die Stelle der doppelten Kohlenstoffbindung als unentschieden angesehen wird. — Aus den Einwirkungsprodukten von Natrium auf den Tribromacetessigäther konnten keine reinen Verbindungen gewonnen werden. — Ferner wurde constatirt, dass Natriumalkoholat aus Mono- und Dibromacetessigäther dieselben Produkte erzeugt, wie metallisches Natrium. — Bei dem Versuch, aus einem Bromirungsprodukt des Acetessigäthers, dessen Bromgehalt auf einen Pentabromacetessigäther schliessen liess, das Kupfersalz darzustellen, entstand lediglich das Salz des Tribromacetessigäthers $(\text{C}_6\text{H}_6\text{Br}_3\text{O}_3)_2\text{Cu}$, so dass Verfasser glaubt, alle Bromderivate des Acetessigäthers, deren Bromgehalt grösser ist als der des Tribromderivates, seien Gemische dieser Verbindung mit dem Perbromacetessigäther $\text{C}_6\text{Br}_{10}\text{O}_3$, welcher durch Einwirkung überschüssigen Broms auf die gebromten Acetessigäther bei 60—80° entsteht und eine farblose, bei 79—80° schmelzende Krystallmasse ist. Es wurde auch die Kupferverbindung des Dibromacetessigäthers dargestellt und als eine in Nadeln krystallisirende, nicht in Wasser, schwer in kaltem, leichter in heissem Alkohol lösliche grüne Substanz erhalten, die durch Basen und Säure und durch Erwärmen auf 100° zersetzt wird.

Durch Zusatz von Brom zu kalt gehaltenem Aethylacetessigäther wurden Bromderivate dieser Verbindung dargestellt und so erhalten: Monobromäthylacetessigäther, $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{BrO}_3$, als eine braune, stehend riechende, die Augen heftig zu Thränen reizende Flüssigkeit vom specifischen Gewicht 1.354, die unlöslich in Wasser ist und in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid violette Färbung erzeugt; Dibromäthylacetessigäther $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{Br}_2\text{O}_3$ als schwach gelblich gefärbte, fruchtätherähnlich riechende Flüssigkeit vom specifischen Gewicht 1.635, die in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid dunkelweinrothe Färbung erzeugt und Tribromäthylacetessigäther,

$C_8H_{11}Br_3O_3$, als gelbbraune, mit Eisenchlorid eine weinrothe Färbung geltende Flüssigkeit vom specifischen Gewicht 1.860. Bei weiterer Bromirung unter Anwendung höherer Temperatur scheint eine Perbromverbindung zu entstehen. Kupfersalze konnten aus diesen Bromprodukten nicht erhalten werden.

Erhitzt man den Monobromäthylacetessigäther auf 100^0 , so spaltet er sich gerade auf in Bromäthyl und eine Säure, $C_6H_8O_3$, deren Formel Verfasser verdoppelt und als Aethylsuccinylobernsteinsäure, $C_{12}H_{16}O_6$, bezeichnet. Diese Säure bildet rhombische Oktaëder, schmilzt bei 126.6^0 , ist ziemlich in kaltem Wasser, leicht in heissem Wasser und in Alkohol, schwerer in Aether und Benzol löslich, giebt mit Eisenchlorid kirschrothe Färbung, sublimirt in feinen Nadeln und wird durch Salzsäure bei $120-130^0$ völlig zersetzt, durch kochendes Barytwasser nicht verändert.

Ihr Baryumsalz, $C_{12}H_{14}O_6Ba + 2H_2O$, bildet sehr leicht lösliche Nadeln, das Kaliumsalz $C_{12}H_{14}O_6K_2 + H_2O$, ist eine sehr leicht lösliche Krystallmasse, das Ammoniumsalz, $C_{12}H_{14}O_6(NH_4)_2$ bildet bei 80^0 unter Zersetzung schmelzende Nadeln, das Natriumsalz, $C_{12}H_{14}O_6Na_2 + 2H_2O$, ist zerfliesslich, das Calciumsalz, $C_{12}H_{14}O_6Ca + H_2O$ und das Magnesiumsalz, $C_{12}H_{14}O_6Mg + 2\frac{1}{2}H_2O$, sind Krystallpulver, das Zinksalz, $C_{12}H_{14}O_6Zn + 2\frac{1}{2}H_2O$ bildet säulenförmige Krystalle, das Mangansalz, $C_{12}H_{14}O_6Mn + 4H_2O$, rosafarbene Krystalle, das Bleisalz, $C_{12}H_{14}O_6Pb$, ist etwas schwerer löslich. Kupferoxydsalze werden durch die Säure zu Kupferoxydul reducirt. Der Aethyläther wurde in nur geringer Menge aus der Säure und Alkohol mittelst Salzsäuregas erhalten.

Der Acetessigäther wird durch Essigsäure oberhalb 140^0 in Kohlensäure, Aceton, Essigäther und Dehydracetsäure verwandelt; durch Chloracetyl wird derselbe bei 120^0 wie durch Salzsäure zersetzt (vergl. diese Berichte XV, 1378); Glycolsäure, Oxalsäure und Bernsteinsäure zersetzen ihn bei hoher Temperatur in Aceton und Kohlensäure, indem sie selbst in ihre Aethyläther übergehen.

Pinner.

Ueber die Constitution des Acetessigesters und über diejenige des Benzols von A. Geuther (*Ann.* 219, 119—128). Gestützt auf die von Wedel erhaltenen Resultate nimmt Verfasser an die Constitution des Acetessigäthers sei durch die Formel $CH_3.C(OH)::=CH.CO_2C_2H_5$ auszudrücken und sucht aus der leichten Entstehung des Chinonhydrocarbonsäureäthers aus dem Dibromacetessigäther die Richtigkeit der von Kekulé gegebenen Benzolformel zu erweisen. In Bezug auf die weiteren Bemerkungen über das Benzol muss auf die Abhandlung verwiesen werden.

Pinner.

Ueber die Darstellung von Acetamid und einiger anderer Amide der Fettsäurereihe von Julius Schulze (*Journ. pr. Chem.*

N. F. 27, 512—517). Fast die berechnete Menge Acetamid bildet sich, wenn man 20 Theile Ammoniumacetat mit 25 Theilen Essigsäureanhydrid übergießt und das Gemisch destillirt. Billiger ist das folgende Verfahren, welches bis zu 91 pCt. Ausbeute liefert: 1 Molekül Rhodanammonium wird mit $2\frac{1}{2}$ Molekül Eisessig 3—4 Tage an kurzem, aufrecht stehendem Kühler bei schwacher Siedehitze digerirt. — Die Bildung von Formamid aus Rhodanammonium und wasserfreier Ameisensäure vollzieht sich schon binnen zwei Tagen. Wendet man eine 74procentige Ameisensäure an, so dauert die Reaktion vier Tage; die Ausbeute beträgt in beiden Fällen über 80 pCt. — Aus Propionsäure lässt sich auf demselben Wege mit Vortheil das Propionamid darstellen. Schotten.

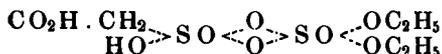
Ueber zwei Dialkylisäthiondischwefelsäuren und über Versuche, analoge Verbindungen mit der Benzolsulfonsäure darzustellen von J. Engelcke (*Ann.* 218, 269—283). In ähnlicher Weise wie Stengel aus der Sulfonylbenzoesäure (vorhergeh. Referat) hat Verfasser durch Digeriren eines Gemisches von Isäthionsäure und saurem Natriumsulfat mit absolutem Alkohol eine Doppelverbindung, $C_2H_4.OHSO_3Na.(C_2H_5)_2SO_4$, dargestellt. Isäthionsaures Natrium wurde mit etwas mehr als der äquimolecularen Menge concentrirter Schwefelsäure verrieben, das Gemisch mit absolutem Alkohol mehrere Tage unter Umschütteln stehen gelassen, dann der Alkohol abdestillirt, der ölige Rückstand mit Natriumcarbonat neutralisirt, die vom Glaubersalz abfiltrirte Lösung bei 60° zur Trockne verdampft und der Rückstand mit absolutem Alkohol ausgezogen. Die Doppelverbindung krystallisirt in seidenglänzenden, monosymmetrischen Tafeln, ist sehr hygroskopisch und beginnt schon bei 65° sich zu zersetzen. Bei dem Versuch, sie in das Baryumsalz umzusetzen, (durch Neutralisiren des ursprünglichen syrupartigen Rückstandes mit Baryumcarbonat), wurde ein Salz erhalten, welches aus gleichen Molekülen des Doppelsalzes und des isäthionsauren Baryums bestand. In gleicher Weise wurde das Natriumsalz der Methyl-doppelverbindung, $C_2H_4.OH.SO_3Na + (CH_3)_2SO_4$, dargestellt, welches erst bei 80° sich zu zersetzen beginnt. Andere Salze aus dem Natriumsalz zu erhalten, gelang nicht. Ebenso hatten Versuche, aus Benzolsulfonsäure, Natriumbisulfat und Alkohol Doppelverbindungen dieser Art zu erhalten, negativen Erfolg. Pinner.

Zur Kenntniss der Methylsulfonsäure von Nithack (*Ann.* 218, 283—288). Verfasser hat einige Salze der nach Collmann dargestellten Methylsulfonsäure untersucht. Das Lithiumsalz, $CH_3SO_3Li + H_2O$, bildet sehr hygroskopische Säulen; das Ammoniumsalz, $CH_3SO_3NH_4$, hygroskopische perlmutterglänzende Blättchen; das Strontiumsalz $(CH_3SO_3)_2Sr + H_2O$, rhombische Prismenbüschel, bei 22° in 1.2 Theilen Wasser löslich, das Calciumsalz $(CH_3SO_3)_2Ca$,

wasserfreie Büschel, bei 20° in 1.4 Theilen Wasser löslich; das Magnesiumsalz, $(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2\text{Mg} + 10\text{H}_2\text{O}$, rhombische verwitternde Tafeln. Das Chlorid, $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{Cl}$, ist eine farblose, bei 161° siedende, stechend riechende, durch Wasser zersetzbare Flüssigkeit. — Versuche, aus der Methylsulfonsäure mit Natriumbisulfat und Alkohol Doppelverbindungen der Säure mit neutralen Schwefeleäureäthern zu erhalten, hatten negativen Erfolg.

Pinner.

Ueber die Constitution der Doppelverbindungen von Salzen der Sulfonsäuren mit neutralen Schwefelsäureäthern, und über die Constitution der Sulfate, sowie über den Grund ihrer Dimorphie von A. Geuther (*Ann.* 218, 288—302). Anknüpfend an die in den vorhergehenden Referaten mitgetheilten Thatsachen entwickelt Verfasser seine Anschauungen über die Constitution der beschriebenen Doppelverbindungen. Er leitet dieselben von einer Dischwefelsäure, $\text{H}_4\text{S}_2\text{O}_8 \cdot (\text{HO})_2 \cdot \text{SO} \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array} \text{SO}(\text{OH})_2$ her, in welcher ein Hydroxyl durch ein sauerstoffhaltiges organisches Radikal ausgetauscht ist; so wäre das Doppelsalz der Sulfoessigsäure



constituirt. In gleicher Weise nimmt er die übersauren Salze der Schwefelsäure, $\text{M}'\text{H}_3\text{S}_2\text{O}_8$, die sogenannten $\frac{3}{4}$ schwefelsauren Salze, $\text{M}'_3\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ und die Doppelsulfate von der Formel, $\text{M}'\alpha\text{M}'_3\beta\text{S}_2\text{O}_8$, von derselben Dischwefelsäure sich ableitend an. Endlich erklärt er den Dimorphismus verschiedener gleich zusammengesetzter Sulfate dadurch, dass er das eine Salz als von der Monoschwefelsäure, das andere als von der Dischwefelsäure abstammend annimmt.

Pinner.

Ueber die Darstellung der Linkswinsäure von G. Gore (*Chem. news* 47, 274). Nach Jungfleisch concentrirt man die Lösung des traubensauren Ammoniaknatriums im Sommer bis zur Dichte 1.28, im Winter bis zur Dichte 1.24, fügt Ammoniak bis zur schwach alkalischen Reaktion zu der sauer gewordenen Flüssigkeit, lässt darnach in bedecktem Gefäss erkalten und wirft rechts einen mit Wasser abgewaschenen Krystall des rechtsweinsauren Natriumammoniums, links einen ebensolchen des linkswinsauren Salzes in die Flüssigkeit; auf diese Weise entstehen leicht nach 2—3 Tagen Krystalle von 180 bis 200 gr. Man arbeitet vortheilhaft mit 1—2 L Flüssigkeit. Das linkswinsäure Salz wird aus wenig Wasser umkrystallisirt, ins Kalksalz übergeführt und daraus die freie Säure abgeschieden. Gabriel.

Ueber das Methylbiguanid und seine Verbindungen von Anton Franz Reibenschuh (*Monatsh. für Chem.* 4, 388—394). Die von Herth aufgefundenene Methode der Synthese des Biguanids benutzend (vergl. diese Berichte XIII, 1358) hat Verfasser durch Erhitzen

einer Mischung von Dicyandiamid mit der berechneten Menge Kupfersulfat, in 20procentigem Methylamin gelöst, auf 110° die Kupferverbindung des Methylbiguanidsulfats $(C_3H_8N_5)_2Cu \cdot H_2SO_4 + 2\frac{1}{2}H_2O$, dargestellt. Dieselbe scheidet sich in pürsichblüthrothen, äusserst feinen, sehr hygroskopischen Nadeln ab. Erhitzt man eine Lösung von Kupferoxydhydrat in Methylamin mit Dicyandiamid auf $105-110^{\circ}$, so erhält man eine rosenrothe Lösung, die beim Stehen im Exsiccator ein rosenrothes Krystallpulver neben Dicyandiamid abscheidet. Durch Waschen von Letzterem befreit, besitzt das Pulver die Zusammensetzung des Methylbiguanidkupfers, $(C_3H_8N_5)_2Cu$, das jedoch leichter aus dem Sulfat durch heisse Natronlauge gewonnen werden kann und aus heissem Wasser in tiefrosenrothen, ziemlich löslichen Nadeln krystallisirt. Das Methylbiguanidsulfat, $(C_3H_8N_5)_2H_2SO_4$, aus dem Kupfersalz durch Schwefelwasserstoff gewonnen, bildet kurze rhomboïdische Prismen und liefert, mit Barytwasser zerlegt, die freie Base als zähen Syrup. Das saure Sulfat, $C_3H_8N_5 \cdot H_2SO_4$, ist eine seidenglänzende, strahligh krystallinische Masse, das Chlorhydrat bildet verwitternde Blättchen, das Chromat, ebenso das Pikrat feine gelbe Prismen.

Pinner.

Ueber Aethylbiguanid und dessen Verbindungen von Friedr. Emich (*Monatsh. für Chem.* 4, 395—408). Durch Erhitzen einer Lösung von 7 Theilen Kupfersulfat und 5 Theilen Dicyandiamid in 40 Theilen 20procentigen wässerigem Aethylamin auf 100° erhält man das schwefelsaure Aethylbiguanidkupfer, $(C_4H_{10}N_5)_2Cu \cdot H_2SO_4$, in carminrothen, sehr hygroskopischen Krystallkörnern, die erst in 4670 Theilen Wasser, leichter in Säuren sich lösen. In analoger Weise entsteht das freie Aethylbiguanidkupfer sowohl beim Erhitzen einer Lösung von Kupferoxydhydrat in Aethylamin mit Dicyandiamid, als auch durch Zersetzung des eben erwähnten Sulfats mit heisser Natronlauge, wobei es sich beim Erkalten in carminrothen Nadeln abscheidet. Es besitzt die Zusammensetzung, $(C_4H_{10}N_5)_2Cu$, ist schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich, fällt in wässriger Lösung viele Metallsalze und zersetzt sich bei 100° . — Das aus dem schwefelsauren Aethylbiguanidkupfer durch Schwefelwasserstoff erhaltene Aethylbiguanidsulfat, $(C_4H_{11}N_5)_2 \cdot H_2SO_4 + 1\frac{1}{2}H_2O$, krystallisirt in rhombischen Tafeln, das saure Sulfat, $C_4H_{11}N_5 \cdot H_2SO_4 + 1\frac{1}{2}H_2O$, bildet glasglänzende, rhombische, schwer lösliche Krystalle. Die freie Base ist eine sehr zerfliessliche Krystallmasse und liefert zwei Reihen von Salzen. Das neutrale Chlorhydrat, $C_4H_{11}N_5 \cdot HCl$, bildet in Wasser und Alkohol leicht lösliche sechsseitige Tafeln, ebenso das saure Chlorhydrat, $C_4H_{11}N_5 \cdot 2HCl$. Das Pikrat, $C_4H_{11}N_5 \cdot C_6H_3(NO_2)_3OH$, bildet braune, spiefsige, sehr leicht in heissem Wasser lösliche Krystalle, das saure Pikrat, $C_4H_{11}N_5 \cdot 2C_6H_3N_3O_7$, citronengelbe, schwer in kaltem, leicht in

heissem Wasser lösliche Nadeln. — Wie durch Kupfer kann Wasserstoff des Aethylbiguanids auch durch andere Metalle ersetzt sein. Kocht man Aethylbiguanid mit Nickeloxydulhydrat, so scheidet sich aus der goldgelben Lösung beim Erkalten ein hellorangefarbenes Pulver, $(C_4H_{10}N_5)_2Ni$ ab. Setzt man Nickelsulfat zu überschüssigem Aethylbiguanid und neutralisirt alsdann mit Schwefelsäure, so erhält man das schwefelsaure Aethylbiguanidnickel, $(C_4H_{10}N_5)_2Ni \cdot H_2SO_4$ als orangefarbenen körnigen Niederschlag. Pinner.

Beiträge zur Kenntniss des Biguanids von Friedr. Emich (*Monatsh. für Chem.* 4, 409—414). Verfasser weist nach, dass das Biguanid nicht, wie sein Entdecker Rathke annahm, eine zweisäurige Base sei, sondern dass das von Rathke analysirte Salz, $C_2H_7N_5 \cdot H_2SO_4 + H_2O$, sauer reagire und zur Herstellung neutraler Reaktion gerade äquivalente Base braucht. Das neutrale Sulfat hat die Zusammensetzung, $(C_2H_7N_5)_2 \cdot H_2SO_4 + 2H_2O$, und bildet grosse, sehr leicht lösliche Krystalle. Ferner hat Verfasser gefunden, dass das Biguanid beim Erhitzen mit mässig starker Schwefelsäure glatt in Kohlensäure und Ammoniak zerfällt. Pinner.

Ueber Saccharon und Saccharin von Heinr. Kiliani (*Ann.* 218, 361—374). Dem vom Verfasser (*diese Berichte* XV, 2953) Mitgetheilten ist Folgendes hinzuzufügen. Das bei der Oxydation des Saccharins mit Salpetersäure entstehende Saccharon, $C_6H_8O_6$, bildet sowohl ein wasserfreies Natriumsalz, $C_6H_7O_6Na$, als auch ein wasserhaltiges ($+ H_2O$), welche beide in rhombischen Prismen krystallisiren. Beim Kochen des Saccharons mit der berechneten Menge Natriumcarbonat entsteht saccharonsaures Natrium, $C_6H_8O_7Na_2$, ein weisses, äusserst leicht lösliches Krystallpulver. Das Saccharonammonium, $C_6H_7O_6NH_4$, bildet luftbeständige Krystalle, das saccharonsaure Ammonium, $C_6H_8O_7(NH_4)_2$, zersetzt sich bei 100° unter Abgabe von NH_3 und H_2O . Das saccharonsaure Calcium, $C_6H_8O_7Ca$, ist ein Gummi, das saccharonsaure Silber, $C_6H_8O_7Ag_2$, ein weisser, flockiger Niederschlag. Die Kupfersalze des Saccharons und der Saccharonsäure sind gummiartig. Saccharonsaures Blei ist ein amorpher Niederschlag von wechselnder Zusammensetzung. — Durch dreistündiges Kochen von Saccharon mit Jodwasserstoff und amorphem Phosphor wurde eine nach dem Entfernen des Jods durch Silberoxyd, Eindampfen des Filtrats und Ausziehen mit Aether zu isolirende Säure, $C_6H_8O_4$, in bei 139° schmelzenden Prismen erhalten. Bei 21 stündigem Kochen des Saccharons mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor dagegen die in langen spießigen Krystallen krystallisirende, bei 76° schmelzende α -Methylglutarsäure, $C_6H_{10}O_4 = CO_2H \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH \begin{matrix} \swarrow CH_3 \\ \searrow CO_2H \end{matrix}$. Kocht man endlich Saccharin 21 Stunden lang mit Jodwasserstoff und amorphem

Phosphor, so erhält man ein bei 205° siedendes Caprolacton, das α -Methylvalerolacton, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \begin{matrix} \nearrow \text{CH}_3 \\ \searrow \end{matrix}$, von Fittig. Der Saccharinsäure kommt demnach die Constitution $\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{COH} \cdot \text{COH} \begin{matrix} \nearrow \text{CH}_3 \\ \searrow \end{matrix}$ zu.

Pinner.

Bildung gebromter aromatischer Kohlenwasserstoffe beim Einwirken von Brom und Aluminiumbromid auf die flüchtigen Antheile des Erdöls (*J. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1883 (1) 401). Beim Einwirken von Brom in Gegenwart von Bromaluminium auf die flüchtigen Destillate sowohl des amerikanischen als auch des kaukasischen Erdöls entstehen gebromte aromatische Kohlenwasserstoffe. Den näheren Verlauf dieser Reaktion zeigt folgender Versuch. In einer Lösung von 60 g Aluminiumbromid in 160 g amerikanischen Petroleumäthers (Sdp. 70—75°) wurden nach Entfernung der unteren Schicht allmählich 60 g Brom zugegossen, wobei Bromwasserstoff und gasförmige Kohlenwasserstoffe entwichen und sich zwei Schichten bildeten. Die obere Schicht wurde gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und destillirt. Im Kolben blieben nadelförmige Krystalle zurück, die bei nochmaligem Bromiren 4.7 g eines zwischen 300—310° schmelzenden Gemisches nicht vollständig gebromten Benzols und Toluols gaben. Der Gehalt an Brom betrug 84.37 pCt. Gestützt auf diesen und ähnliche Versuche schlägt Gustavson zur schnellen Entdeckung geringer Mengen von aromatischen Kohlenwasserstoffen in den flüchtigen Erdöldestillaten folgende Methode vor: »In einem Probirröhrchen werden zuerst 0.01—0.015 g Aluminium in 1—2 g Brom gelöst, worauf dann 1—2 ccm des zu untersuchenden Erdöldestillates hineingegossen werden. Nach Ablauf einiger Secunden wird alles auf ein Uhrglas gegossen, auf welchem dann nach dem Verdunsten, wenn aromatische Kohlenwasserstoffe vorhanden waren, deutliche Krystallnadeln zu sehen sind.«

Jawein.

Ueber die Einwirkung von Allylchlorid auf Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid von P. Wispek und R. Zuber (*Ann.* 218, 374—382). Verfasser haben durch Einwirkung von Allylchlorid (je 50 g), welches mit Benzol verdünnt war, auf ein Gemisch von Aluminiumchlorid (20 g) bei 154—158° siedendes Propylbenzol statt des erwarteten Allylbenzols erhalten. Durch Brom wird dieses Propylbenzol in das bei 65.5° schmelzende Dibrompropylbenzol, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_3$, übergeführt.

Pinner.

Ueber die Einwirkung von Brom auf aromatische Kohlenwasserstoffe mit einer gesättigten Seitenkette von Julian Schramm (*Ann.* 218, 383—396). Verfasser hat durch Einwirkung

von Natrium auf ein Gemisch von Benzylbromid und normalem Butylbromid das normale Amylbenzol, $C_{11}H_{16}$, als eine bei 200.5 bis 201.5° siedendes Oel vom specifischen Gewicht 0.8602 bei 22° erhalten. Ferner hat derselbe nach der Methode von Fittig und Tollens (*Ann.* 129, 369, 131, 313) Isoamylbenzol (Sdp. 193°) und endlich aus Benzylbromid und Isamylbromid mittelst Natrium das Hexylbenzol, $C_{12}H_{18}$, welches bei 212—213° siedet und das specifische Gewicht 0.8568 bei 16° besitzt, dargestellt. Auf diese Kohlenwasserstoffe wurde mit Kohlensäure verdünnter Bromdampf in der Wärme einwirken gelassen und die entstandenen Monobromide durch Destillation zu den ungesättigten Kohlenwasserstoffen zersetzt. Das aus dem normalen Amylbenzol erhaltene Phenylamylen siedet bei 210—215° und verbindet sich mit Brom zu Phenylamylenbromid, $C_{11}H_{14}Br_2$, welches bei 53—54° schmelzende Blättchen bildet; das aus Isamylbenzol bereitete Phenylisamylen siedet bei 200.5—201.5°, hat das specifische Gewicht 0.878 bei 16° und liefert mit Brom ein in seidenglänzenden Nadeln krystallisirendes, bei 128—129° schmelzendes Phenylisamylenbromid, $C_{11}H_{14}Br_2$; endlich giebt das aus Hexylbenzol bereitete Phenylhexylen mit Brom ein in Nadelsternen krystallisirendes, bei 79—80° schmelzendes Dibromid.

Pinner.

Ueber die Oxydation von Benzolderivaten mit Kaliumferricyanid von W. A. Noyes (*Amer. chem. journ.* 5, 97—105). Wurde bereits (*diese Berichte* XVI, 52) mitgetheilt. Hinzuzufügen ist, dass es die Versuche des Verfassers ungewiss lassen, ob *o*-Bromtoluol durch Kaliumferricyanid überhaupt oxydirt wird; auch das Toluol selber wird äusserst schwierig, noch schwieriger das *p*-Bromtoluol zu Benzoesäure resp. Brombenzoesäure oxydirt. — Bemerkenswerth erscheint es, dass mit Kaliumferricyanid 25 Mal mehr *p*-Nitrotoluol als Toluol oxydirt werden kann.

Gabriel.

Ueber die Oxydation substituierter aromatischer Kohlenwasserstoffe. XIV. Versuche mit Naphtalinderivaten von Ira Remsen und W. J. Comstock (*Amer. chem. journ.* 5, 106—111). Die Arbeit behandelt die Ueberführung der Naphtalinsulfamide in die entsprechenden Derivate der Phtalsäure. α - und β -Naphtalinsulfochlorid werden direkt aus den Bleisalzen der Säuren und Phosphor-pentachlorid bereitet und dann in die Amide verwandelt. Das α -Amid (10 g) lässt sich durch zweistündige Digestion bei 100° mit Permanganat (48 g auf 1 L Wasser) oxydiren: die von den Manganoxiden befreite und eingeengte Lösung giebt an Aether Phtalsäure ab, wird dann zur Trockniss verdampft und mit Alkohol extrahirt, wobei α -Sulfophtalsäure (sehr wasserlöslich) in Lösung geht. Das neutrale Baryumsalz derselben, $[C_6H_3 \cdot SO_3 \cdot (CO_2)_2]_2 Ba_3 + 8H_2O$, stellt nadlige Aggregate dar. — Oxydirt man das α -Amid (9 g) in Wasser

(450 g) unter Zusatz von Kaliumhydrat (7 g) gelöst, durch 12stündige Digestion mit Permanganat (40 g in 900 g Wasser) bei 100°, und concentrirt dann das filtrirte Reaktionsgemisch auf 350 ccm, so erhält man auf Zusatz von Salzsäure lange Nadeln von Monokalium- α -anhydrosulfaminphthalat,



(das Wasser entweicht bei 160°), und daraus das Silbersalz, $\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{SO}_2\text{NH}_2 \cdot \text{COOH} \cdot \text{COOAg}$. — 10 g β -Amid werden in 1 L Wasser, 7 g Kaliumhydrat enthaltend, gelöst und durch 48 g Permanganat (in 1 L Wasser) durch 30stündige Digestion bei 100° oxydirt. Die filtrirte, eingedampfte Lösung lässt auf Säurezusatz kleine Prismen von Dikalium- β -sulfophtalat, $\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CO}_2\text{K} \cdot \text{SO}_3\text{K} \cdot \text{CO}_2\text{H} + 2\text{H}_2\text{O}$, fallen. — Wenn man dagegen 24 g β -Amid in 2 L Wasser, 16 g Kali enthaltend, mit 108 g Permanganat in 2 L Wasser oxydirt, so erhält man bei obiger Behandlung, wie oben, Monokalium- β -sulfaminphthalat, $\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{SO}_2\text{NH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H} \cdot \text{CO}_2\text{K} + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, welches mit dem von Jacobsen (*diese Berichte* XIV, 42) erhaltenen identisch erscheint.

Gabriel.

Untersuchungen über das Mesitylen von Robinet und Colson (*Compt. rend.* 96, 1863). Durch sechsstündiges Kochen des von dem Verfasser früher beschriebenen Dichlormesitylens, $\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2\text{Cl})_2$, mit überschüssigem Bleicarbonat und Wasser wurde das Mesitylenglycol, $\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2\text{OH})_2$, als eine dicke, unter 20 mm Druck bei 190°, unter 750 mm Druck unter Zersetzung bei 280° siedende Flüssigkeit vom specifischen Gewicht 1.23 bei 25° erhalten. Dasselbe löst sich in 20 Theilen Wasser, in 2 Theilen Aether und sehr leicht in Alkohol. Durch Kochen des Dichlormesitylens mit Silberacetat und Essigsäure wurde das Diacetat dieses Glycols als eine brennend schmeckende, unter 120 mm Druck bei 244° kochende Flüssigkeit vom specifischen Gewicht 1.12 bei 20° dargestellt.

Pinner.

Ueber die Löslichkeit des Anilins in einer Lösung eines Anilinsalzes von A. Lidow (*J. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1883 (1) 424). Die Löslichkeit des Anilins in Wasser ist bekanntlich sehr gering, dagegen löst es sich in allen Verhältnissen schon in einer 50procentigen Lösung von salzsaurem Anilin in Wasser. Bei 18° lösen 100 Theile:

einer 35procentigen Lösung salzsauren Anilins 50.4 Theile Anilin.

» 30	»	»	»	»	39.2	»	»
» 25	»	»	»	»	18.3	»	»
» 12	»	»	»	»	5.3	»	»
» 5	»	»	»	»	3.8	»	»

Beim Steigen der Temperatur wird die Löslichkeit bedeutend grösser. Eine Lösung vom specifischen Gewicht 1.08 wird zuweilen als Anilinöl verkauft, da sie auch ihrer Farbe und dem Geruch nach denselben sehr ähnlich ist.

Jawein.

Studien über Perjodide von F. W. Dafert (*Monatsh. für Chem.* 4, 496—511). Verfasser hat vom Trimethyl- und Triäthylphenylammoniumjodid, dann vom Nitrosodimethyl- und Diäthylanilin, endlich vom Pyridin und Chinolin die Perjodide durch Fällen mit Jodjodkalium oder Jodtinctur in berechneter Menge dargestellt. Dieselben besitzen wie die Perjodide im Allgemeinen Dichroismus und sind leicht zersetzlich. Trimethylphenylammoniumtrijodid, $C_6H_5(CH_3)_3NJ_3$, bildet hellrothe, kupferglänzende, bei 116° schmelzende Blättchen, leicht in Alkohol, schwer in Aether löslich. Trimethylphenylammoniumpentajodid, $(C_6H_5(CH_3)_3NJ_5)$, bildet moosgrüne, bei 87° schmelzende Nadeln, Triäthylphenylammoniumtrijodid, $C_6H_5(C_2H_5)_3NJ_3$, kupferrothe, bei 81° schmelzende Blättchen. Das Pentajodid, $C_6H_5(C_2H_5)_3NJ_5$, bildet schwarze, bei 68° schmelzende Blätter. Die Nitrosoverbindungen geben je zwei Perjodide, (α) R_2J_3 und (β) R_3J_3 , welche schon beim Umkrystallisiren aus Weingeist theilweise Zersetzung erleiden. Das α -Perjodid des Nitrosodimethylanilins, $[C_6H_4(NO)N(CH_3)_2]_2J_3$, bildet bläulich flimmernde, schwarze Schuppen, die bei 115.5° schmelzen und leicht in Alkohol und Chloroform, schwerer in Aether löslich sind. Das β -Perjodid derselben Base, $[C_6H_4(NO)N(CH_3)_2]_3J_3$, bildet braunrothe, violett glänzende, bei 123.5° schmelzende Blättchen. Das α -Perjodid des Nitrosodiäthylanilins, $[C_6H_4(NO)N(C_2H_5)_2]_2J_3$, bildet schwarze, bläulich flimmernde, bei 118.5° schmelzende Blättchen oder Nadeln. Das β -Perjodid der Base, $[C_6H_4(NO)N(C_2H_5)_2]_3J_3$, bildet hellkupferrothe, goldglänzende, bei 127° schmelzende Blättchen. Das Pyridinperjodid, aus dem Sulfat und Jodjodkalium bereitet, hat die Zusammensetzung $C_5H_5N.HJ_3$ und bildet smaragdgrüne, glänzende, bei 89° schmelzende, sehr leicht in Alkohol, leicht in Benzol, Ligroin und Chloroform, schwer in Aether lösliche Nadeln. Endlich bildet das Chinolin ausser dem von Claus und Istel (*diese Berichte* XV, 824) beschriebenen $C_9H_7N.J_2$ noch ein grasgrünes, bei 67° schmelzendes Tetrajodid, $C_9H_7N.HJ_4$.

Pinner.

Ueber die Einwirkung aromatischer Oxysäuren auf Phenole von Arthur Michael (*Amer. chem. Journ.* 5, 81—97). Die Untersuchungen werden in der Hoffnung angestellt, einige der natürlichen Stoffe, welche bei der Kalischmelze in Phenole und aromatische Oxysäuren zerfallen, künstlich darzustellen. Erhitzt man je 50 g Phenol und Salicylsäure mit 40 g Zinntetrachlorid (Zinkchlorid giebt weniger gute Ausbeute) 14 Stunden auf 115 — 120° , und dann noch einige Stunden

auf 125°, so erhält man eine Schmelze, welche mit Wasserdampf von Phenol befreit mit einem grossen Ueberschuss von Sodalösung gekocht wird; das zinnfreie Filtrat giebt mit Kohlensäure eine Fällung, welche man in Natriumhydrat löst und wiederum mit Kohlensäure behandelt und zwar solange, bis an Stelle des anfänglichen, röthlichen Krystallpulvers lange, weisse Nadeln auszufallen beginnen: dann wird filtrirt, und die Ausfällung zu Ende geführt. Die neue Substanz, Salicylphenol, $\text{OH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$, schießt aus Wasser in hellgelben, grossen Platten an, schmilzt bei 143—144°, wird leicht von heissem, wenig von kaltem Alkohol und Benzol, ferner von Alkalien gelöst und bildet mit Zinntetrachlorid eine in gelben Nadeln krystallisierende Verbindung. Das Natriumsalz, $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{Na}_2\text{O}_3$, tritt in sternförmigen Nadelgruppen auf, das analoge Silbersalz ist hellgelb und enthält 1 Mol. Krystallwasser; auch die Quecksilber-, Kupfer- und Bleiverbindungen wurden bereitet. Neben dem Salicylphenol findet sich *p*-Dioxybenzophenon (Schmp. 205.5—206.5°), welches einem Gehalt der Salicylsäure an *p*-Oxybenzoesäure seinen Ursprung verdankt und auch in analoger Weise aus dieser Säure zu erhalten war. Durch Erhitzen des Salicylphenols mit Acetanhydrid und Natriumacetat auf 100° erhält man Diacetylsalicylphenol, concentrisch gruppirte Nadeln vom Schmelzpunkt 84—85°, welche spärlich in kaltem, mässig in heissem Wasser, leicht in warmem Alkohol und Benzol löslich sind. Bei der Kali- oder Natronschmelze liefert Salicylphenol, Phenol und *p*-Oxybenzoesäure, so dass es als *p-o*-Dioxybenzophenon aufzufassen ist; durch Reduktion mit Natriumamalgam verwandelt es sich in weisses, amorphes *o-p*-Dioxydiphenylcarbinol, $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_3$, welches aus alkalischer Lösung durch Kohlensäure gefällt wird und mit Mineralsäuren erhitzt in einen blauen Farbstoff übergeht. — Salicylsäure (8 Theile) und Resorcin (15 Theile) geben ein Trioxybenzophenon, $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_4$, wenn sie 5 Stunden auf 195—200°, dann 10 Stunden bis auf 200° erhitzt werden. Die Schmelze wurde in salzsäurehaltiges Wasser gegossen, nach 12 Stunden das Ungelöste mit Soda extrahirt und der Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt, wobei gelbliche Schuppen resultirten: dieselben sind nicht in kaltem, leicht in heissem Wasser ferner in Alkohol und Benzol leicht löslich, schmelzen bei 133—134°, erstarren bei 116—117° und zerfallen bei der Kalischmelze wieder in Salicylsäure und Resorcin. Erhält man diese beiden Stoffe (je 20 g) mit Zinkchlorid (15 g) etwa 2 Stunden im Schmelzen, zieht die Schmelze mit Wasser, dann mit Natronlauge aus und krystallisirt den Rückstand aus Alkohol, so gewinnt man Salicylresorcinäther, $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}(\text{O}) \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{OH}$, lange, hellgelbe, bei 146—147° schmelzende Nadeln, welche sich nicht in kaltem, spärlich in heissem Wasser lösen, und auch direkt durch Schmelzen von Salicylresorcin mit Zinkchlorid

erhältlich sind. Aus einer alkoholischen Lösung von Aether (1 Molekül) und Natriummethylat (3 Moleküle) scheiden sich citronengelbe Nadeln der Verbindung, $C_{13}H_7NaO_3$, $NaOH$, ab, welche einen Theil des Metalls an Wasser resp. Alkohol abgiebt, und in welcher vielleicht $NaOH$ unter Lösung der doppelten Bindung an das Carbonyl des Salicylresorcinäthers getreten ist; letzterer geht mit Acetanhydrid und Natriumacetat auf 110° erhitzt in das bei $167-168^{\circ}$ schmelzende Acetylprodukt, $C_{13}H_7O_3 \cdot C_2H_5O$, über, welches nicht in Wasser, leicht in heissem Alkohol lösliche Prismen bildet. — In analoger Weise wurde aus Salicylsäure, Orcin (je 10 g) und Chlorzink (8 g) Salicylorcinäther, $C_{14}H_{10}O_3$, strohgelbe, bei 140° schmelzende, nicht in Wasser, leicht in heissem Alkohol lösliche Nadeln, bereitet, dessen Natriumsalz die Formel, $C_{14}H_9O_3Na + 1\frac{1}{2}H_2O$, aufweist, und dessen Monacetylverbindung bei $151-152^{\circ}$ schmelzende, lange, in Wasser nicht, in heissem Alkohol leichtlösliche Nadeln darstellt.

Gabriel.

Ueber einige Eigenschaften der Phenylsulfonessigsäureäther von A. Michael und A. M. Comey (*Amer. chem. Journ.* 5, 116—119). Verfasser wollen untersuchen, ob die Ersetzbarkeit des Wasserstoffs durch Metalle in gewissen Verbindungen nur durch den Einfluss zweier organischer negativer Radikale (z. B. im Acetessigäther) bedingt wird, oder ob diese Radikale ganz resp. theilweise auch durch unorganistische negative Radikale, wie $(SO_3 \cdot C_2H_5)^I$, vertreten werden können.

Es wurde als Analogon des Acetessigäthers Phenylsulfonessigäther, $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$, durch 4- bis 5stündige Digestion einer alkoholischen Lösung von Chloressigäther und sulfinsaurem Natrium bei 100° gewonnen; er krystallisirt in langen, zu Büscheln vereinten Prismen, ist nicht in Wasser, schwach in kaltem, leicht in heissem Alkohol löslich und schmilzt bei 45° . Bringt man den Aether mit gleich viel Molekülen Natriumäthylat in absolutem Alkohol zusammen, so erhält man einen Brei von feinen Nadeln, welche mit Alkohol gewaschen und im Vacuum getrocknet Natriumphenylsulfonessigäther, $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot CHNaCO_2 \cdot C_2H_5$, darstellen; er ist sehr leicht in Wasser, mässig in warmem Alkohol löslich und giebt mit Säure versetzt den ursprünglichen Aether. — Bringt man 10 g Phenylsulfonessigäther und 1 g Natrium (jedes in Alkohol gelöst) mit 5 g Benzylchlorid zusammen, erhitzt mehrere Stunden, verdunstet dann den Alkohol und giesst den Rückstand in Wasser, so erstarrt er zu einer Krystallmasse, welche aus Alkohol gereinigt Benzylphenylsulfonessigäther, $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot CH(C_7H_7) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$, darstellt; er ist nicht in Wasser, kaum in kaltem, leicht in heissem Alkohol löslich, bildet weisse Prismen vom Schmelzpunkt $95-96^{\circ}$, giebt mit Natriumäthylat ein Natriumderivat, welches mit Benzylchlorid den

Dibenzylkörper vom Schmelzpunkt 118° liefert. — Durch mehrstündige Digestion mit alkoholischer Natronlauge bei 100° geht der Monobenzyläther in Zimmtsäure über, etwa nach der Gleichung:
 $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot CH(C_7H_7) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 + 2 KOH = C_7H_6 : CH \cdot CO_2H + C_6H_5SO_2K + C_2H_5OH + H_2O.$

Gabriel.

Zur Darstellung von symmetrischem Diphenylharnstoff und von Triphenylguanidin von W. Hentschel (*Journ. pr. Chem.*, N. F., 27, 498—503). Die Entstehung von Salicylsäure aus Natriumäthylat und Diphenylcarbonat (*diese Berichte* XVI, 795) liess den Verfasser hoffen, sowohl aus Diphenylharnstoff und Natriumäthylat als aus carbanilsaurem Aethyloxyd (Phenylurethan) und Natriumphenylat Amidobenzoëssäure zu gewinnen. Allein aus Phenylurethan und Natriumphenylat entsteht, wenn dieselben in molekularen Mengen im Wasserstoffstrom erhitzt werden, nur Phenetol und Diphenylharnstoff. Der letztere liefert beim Erhitzen mit Natriumäthylat Triphenylguanidin. Der Diphenylharnstoff wurde durch Einleiten von Chlorkohlenoxyd in, in Wasser suspendirtes, Anilin dargestellt; er lässt sich entgegen den Angaben von Merz und Weith (*Zeitschr. f. Chem.* 1869, 585) ohne alle Zersetzung bei etwa 260° destilliren. Im Wasserstoffstrom sublimirt er bei niedrigerer Temperatur in langen, dem Phtalsäureanhydrid ähnlichen Nadeln. Wird er mit der äquivalenten Menge Natriumäthylat zusammengerieben und im Wasserstoffstrom auf 220° erhitzt, so destillirt reines Anilin über und der Rückstand löst sich unter Kohlensäureentwicklung vollständig in heisser verdünnter Salzsäure. Rauchende Salzsäure fällt aus der Lösung salzsaures Triphenylguanidin. Diphenylharnstoff zerfällt auch beim Schmelzen mit Natronhydrat glatt in Anilin und Triphenylguanidin. Natronhydrat und Natriumäthylat wirken hier also beide kohlensäureentziehend.

Schotten.

Zur Kenntniss der Thymolderivate von A. K. Richter (*Journ. pr. Chem.*, N. F., 27, 503—511). Wird in fein zerriebenes, vollkommen trocknes Thymolnatrium unter Abkühlung Chlorkohlensäureäther eingetragen, das dabei entstehende Oel vom Chlornatrium abgesaugt, mit Aether vollständig herausgewaschen und nach Verjagen des Aethers destillirt, so geht bei $259—262^{\circ}$ Aethylthymylcarbonat als wasserhelle, geruchlose Flüssigkeit über. Dithymylcarbonat bildet sich beim Einleiten von Chlorkohlenoxyd in eine wässrige Lösung von Thymolnatrium. Es siedet oberhalb 360° , schmilzt bei 48° , ist farblos und von schwachem angenehmem Geruch. Als Vorlauf desselben geht zwischen 200 und 300° Chlorameisensäurethymyläther über, ein stechend riechendes Oel, welches, in ätherischer Lösung mit Ammoniakgas behandelt, in carbaminsauren Thymyläther, Schmelzpunkt 131° , übergeht. Wird Aethylthymylcarbonat und Natriumphenylat in molekularen Mengen im Wasserstoffstrom auf 210° erhitzt, so bildet

sich, während Phenol, Phenetol und Thymol überdestilliren, nicht, wie man erwarten konnte, Thymotinsäure, sondern Salicylsäure. Bei Anwendung von Natriumäthylat und Thymolat statt des Phenylats bildet sich überhaupt keine Säure. Aus Dithymylcarbonat wird unter der Einwirkung von Natriumäthylat und von schmelzendem Natrium nur Thymol zurückgebildet. Beim Erhitzen mit Natriumphenylat entstehen ausserdem geringe Mengen Salicylsäure. Die Kohlensäureäther des Thymols zeigen mithin Natriumalkoholaten gegenüber ein den entsprechenden Aethern des Phenols analoges Verhalten nicht.

Schotten.

Untersuchungen über Ketone der aromatischen Reihe von Wilhelm Staedel [Zweite Abhandlung] (*Ann.* 218, 339—361). Durch Zusatz von Diphenylmethan zu 12 Theilen stark gekühlter Salpetersäure ($d = 1.53$) und Stehenlassen des Gemisches wurde Tetranitrodiphenylmethan erhalten, welches ziemlich leicht in Eisessig, sehr wenig in Benzol löslich ist, bei 172° schmilzt und bei höherer Temperatur unter Explosion sich zersetzt. Mit Chromsäure oxydirt geht es in Tetranitrobenzophenon, $C_{13}H_6O(NO_2)_4$, über, eine nicht in Benzol, sehr schwer in Eisessig lösliche, bei 225° schmelzende, darüber hinaus erhitzt, explodirende Substanz; durch Zinn und Salzsäure reducirt liefert das Tetranitrodiphenylmethan Tetramidodiphenylmethan, welches auf gewöhnliche Weise in Freiheit gesetzt bei 161° schmelzende Nadeln bildet und dessen Acetylverbindung analysirt wurde. — Verfasser hat auch die früher von ihm beschriebenen Dinitrobenzophenone (*Ann.* 194, 370) reducirt. Das α -Dinitrobenzophenon aus Diphenylmethan, vom Schmelzpunkt $189—190^{\circ}$, liefert mit Zinn und Salzsäure behandelt ein Zinndoppelsalz der Diamidverbindung $C_{13}H_8O(NH_2)_2 \cdot 2HCl \cdot 2SnCl_2$, welches leicht in Wasser, schwerer in verdünnter Salzsäure sich löst und aus dem das Chlorhydrat des Diamidobenzophenons, $C_{13}H_8O(NH_2)_2 \cdot 2HCl$, in grossen dicken Tafeln und endlich das freie Diamidobenzophenon, $C_{13}H_8O(NH_2)_2$, in weissen, bei 172° schmelzenden Nadeln gewonnen wurde. Das Sulfat, $C_{13}H_8O(NH_2)_2 \cdot H_2SO_4$, bildet feine Nadelchen. Bei der Reduktion desselben Dinitrobenzophenons mit Zinkstaub und Salzsäure wurde ein in rothbraunen mikroskopischen Nadeln krystallisirender, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln schwer oder gar nicht löslicher Körper erhalten, wahrscheinlich ein Zwischenprodukt, dessen Zusammensetzung nicht sehr von der des Diamidobenzophenons abweicht. — Das ebenfalls bei $189—190^{\circ}$ schmelzende, durch Nitrirung des Benzophenons dargestellte Dinitrobenzophenon giebt bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure ein bei 131° schmelzendes γ -Diamidobenzophenon, welches aus dem Chlorhydrat schon durch Wasser in glänzenden Blättchen abgeschieden wird und ein bei 165° schmelzendes, in stark lichtbrechenden Tafeln krystallisirendes Acetylderivat,

$C_{13}H_9O(NHC_2H_5O)_2$, liefert. Es ist demnach trotz des gleichen Schmelzpunkts dieses Dinitrobenzophenon verschieden von dem aus Dinitrodiphenylmethan durch Oxydation erhaltenen Dinitrobenzophenon. — Ferner wurde durch Natriumamalgam das β -Diamidobenzophenon (Chancel's Flavin) in das Diamidobenzhydrol übergeführt. Dasselbe bildet bei $128-129^\circ$ schmelzende, glänzende Blättchen, sein Chlorhydrat, $C_{13}H_9OH(NH_2)_2 \cdot 2HCl + 2H_2O$, weisse Nadeln, sein Sulfat, $C_{13}H_{14}ON_2 \cdot 2H_2O$, ebenfalls weisse Nadeln, und seine Acetylverbindung in Alkohol schwer lösliche, bei 220° schmelzende Krystalle. — Endlich hat Verfasser aus α - und β -Diamidobenzophenon mittelst Natriumnitrit die entsprechenden Dioxybenzophenone dargestellt. Das α -Dioxybenzophenon, $C_{13}H_9O(OH)_2$, bildet feine, bei 210° schmelzende Nadelchen, sein Dibenzoyläther bei $181-182^\circ$ schmelzende perlmutterglänzende Blättchen. Es ist somit identisch mit dem früher beschriebenen Dioxyphenon. Das β -Dioxybenzophenon ist leichter löslich in Wasser, schmilzt bei $161-162^\circ$ und liefert einen in Blättchen krystallisirenden, bei $101-102^\circ$ schmelzenden Dibenzoyläther und einen bei $89-90^\circ$ schmelzenden Diacetyläther. Durch Schmelzen mit Kaliumhydrat wird das β -Dioxybenzophenon ebenso wie das α -Dioxybenzophenon in Carbolsäure und Paroxybenzoësäure gespalten.

Pinner.

Ueber einige Salze von drei Dialkylbenzoëdischwefelsäuren von Fr. Stengel (*Ann.* 218, 257—269). Hr. G. Laube hat früher in der *Jenaischen Zeitschr. für Naturwissensch.* (13, 39) mitgetheilt, dass bei der Einwirkung von absolutem Alkohol auf ein Gemisch von Sulfoessigsäure und saurem Natriumsulfat bei gewöhnlicher Temperatur eine Verbindung sich bildet, deren Baryumsalz die Zusammensetzung $C_6H_{12}O_9S_2Ba + H_2O = C_2H_2SO_5Ba$ (sulfoessigsäures Baryum) + $(C_2H_5)_2SO_4$ (Aethylsulfat) zeigte. Dieser Verbindung entsprechend hat Verfasser aus Benzoësulfoessigsäure und Natriumbisulfat durch Digeriren mit Alkohol die Diäthylbenzoëdischwefelsäure dargestellt. Benzoëssäure wurde mit Schwefelsäureanhydrid in Benzoësulfoessigsäure übergeführt, die Lösung der letzteren in Wasser zur Reinigung mit Baryumcarbonat neutralisirt und dann das neutrale Salz durch Chlorwasserstoffsäure in das gut krystallisirende saure Baryumsalz übergeführt. Dieses Salz wurde alsdann in das neutrale Natriumsalz wieder umgewandelt und mit der berechneten Menge Schwefelsäure, um alles Natrium in saures Sulfat überzuführen, versetzt. Die Lösung wurde nun zur Trockne verdampft und der Rückstand mit absolutem Alkohol mehrere Tage unter häufigem Schütteln digerirt. Alsdann wurde vom entstandenen neutralen Natriumsulfat abfiltrirt, aus der Lösung der überschüssige Alkohol abdestillirt, der zurückbleibende Syrup mit 2 Volumen Wasser verdünnt, mit Baryumcarbonat neutralisirt und vorsichtig eingedampft. So wurde ein Baryumsalz

von der Zusammensetzung $C_{11}H_{14}O_9S_2Ba + 3\frac{1}{2}H_2O$ erhalten. Mit Wasser auf 107° erhitzt zerlegt sich das Salz in Alkohol, Baryumsulfat und Sulfobenzoëssäure. Das entsprechende Natriumsalz ist wegen seiner Leichtlöslichkeit schwierig krystallisirt zu erhalten, das Kupfersalz bildet hellblaue Blättchen, welche $2\frac{1}{2}H_2O$ enthalten, das Bleisalz ($2\frac{1}{2}H_2O$) seidenglänzende Nadeln.

Genau nach derselben Methode wurde Dimethylbenzoëdischwefelsäure dargestellt, deren Baryumsalz, $C_9H_{10}O_9S_2Ba + 3\frac{1}{2}H_2O$ zusammengesetzt ist, das Krystallwasser schon über Schwefelsäure verliert und durch Wasser erst bei 150° vollständig in die entsprechenden Produkte, wie die Aethylverbindung zersetzt wird. Ausser dem Baryumsalz wurden noch das Kupfersalz, ($5H_2O$), das Natriumsalz (wasserfrei) und das Bleisalz (wasserfrei) bereitet.

Ferner hat Verfasser dargestellt die Dipropylbenzoëdischwefelsäure, deren Baryumsalz, $C_{13}H_{18}O_9S_2Ba, 7H_2O$ enthält und durch Wasser erst bei 180° zersetzt wird. — In den Mutterlaugen des Baryumsalzes der Aethyl und Methyl enthaltenden Säuren hat Verfasser noch ein wasserfrei krystallisirendes Salz derselben Zusammensetzung wie die oben erwähnten wasserhaltigen Salze aufgefunden.

Pinner.

Ueber Reichenbach's Picamar von Gustav Niederist (*Monatsh. für Chem.* 4, 487—493). Verfasser hat ein von Reichenbach selbst herrührendes und als *Picamar* bezeichnetes Präparat untersucht und gefunden, dass dasselbe identisch ist mit dem von Hofmann (*diese Berichte* VIII, 66 und XI, 329) beschriebenen Dimethyläther der Propylpyrogallussäure. Diese Identität wurde ausser durch die Analyse, Siedepunkt u. s. w. auch festgestellt durch Darstellung des Picamarkaliums, $C_{11}H_{15}O_3K$, ferner der Acetylverbindung, $C_{11}H_{15}O_3 \cdot C_2H_3O$, welche bei $86-87^\circ$ schmilzt und in monosymmetrischen Prismen krystallisirt, und endlich des Dibromacetylpicamar, welches in farblosen, glänzenden, bei $101-102.5^\circ$ schmelzenden Tafeln erhalten wird.

Pinner.

Zur Geschichte der Eichenrindegerbsäuren von C. Etti (*Monatsh. für Chem.* 4, 512—530). Nach einer kritischen Beleuchtung der Untersuchungen von Böttinger (*Ann.* 102, 1) und Löwe (*Zeitschr. für anal. Chem.* 20, 208) über denselben Gegenstand beharrt Verfasser bei seiner früheren Angabe, die Gerbsäure der Eichenrinde sei kein Glucosid (der von Böttinger gefundene Zucker rühre von zersetztem Lävulin her, welches immer schwer von der Gerbsäure zu trennen sei), besitze die früher angenommene Zusammensetzung $C_{17}H_{16}O_9$ und sei eine Digallussäure, $C_{14}H_{10}O_9$, in welcher drei Hydroxyle durch drei OCH_3 ausgetauscht seien.

Bei einer neuerdings dargestellten Eichenrindengerbsäure hat nun Verfasser eine andere Zusammensetzung, nämlich $C_{20}H_{20}O_9$ gefunden. Diese Gerbsäure, deren Reindarstellung umständlich beschrieben wird, verhält sich genau wie die früher untersuchte Gerbsäure, liefert die vier Anhydride, $C_{40}H_{38}O_{17}$ (Phlobaphen), $C_{40}H_{36}O_{16}$, $C_{40}H_{34}O_{15}$ und $C_{40}H_{32}O_{14}$, und wird vom Verfasser als Trimethyläther einer Propyldigallussäure angesprochen.

Pinner.

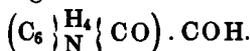
Ueber die Alkaloide der Angustura-Rinde von Körner und C. Böhringer (*Ann. di Chimica* 1883, 201—207). Die als Fiebermittel angewandte Rinde der Angustura-Arten enthält mehrere Alkaloide, welche ihr mittelst Aether entzogen werden können. Aus dem Aetherauszuge gewinnt man durch Behandlung mit verdünnter Oxalsäure oder Schwefelsäure das Oxalat oder Sulfat eines Alkaloïds. Aus diesen Salzen, welche aus heissem Alkohol in grüngelben Nadeln krystallisiren, wird das Alkaloïd in Freiheit gesetzt, und durch Krystallisiren aus Ligroïn und Umwandlung in die Salze gereinigt. Sowohl das reine Alkaloïd als die reinen Salze sind farblos. Das Alkaloïd, welches die Verfasser Cusparin nennen, krystallisirt aus Ligroïn in langen Nadeln, ist ziemlich löslich in Aether, leichter in Alkohol. Es schmilzt bei 92° und hat die Zusammensetzung $C_{19}H_{17}NO_3$.

Das Sulfat, Chlorhydrat und Oxalat sind wenig löslich in kaltem Wasser. Durch Einwirkung von Kali wird das Cusparin zerlegt in eine schwer lösliche, aromatische Säure und ein neues, aus Alkohol in kleinen Nadeln krystallisirendes Alkaloïd, welches, ohne zu schmelzen, sich gegen 250° zersetzt.

In der Mutterlauge vom Oxalat oder Sulfat des Cusparins findet sich ein anderes in der Angusturarinde enthaltenes Alkaloïd, das Galipeïn. Letzteres, aus seinen Salzen abgeschieden, krystallisirt aus Ligroïn in weissen, bei 115.5° schmelzenden Nadeln und hat die Zusammensetzung $C_{20}H_{21}NO_3$. Seine Salze sind löslicher als die des Cusparins und besitzen eine urangelbe Farbe. Ausser diesen beiden Alkaloïden ist in der Angusturarinde noch ein drittes, über 180° schmelzendes Alkaloïd enthalten, welches seither noch nicht näher untersucht wurde.

Döbner.

Was ist Isatin? Von H. Kolbe (*Journ. pr. Chem.* N. F. 27, 490—498). »Isatin ist Stickstoffbenzoylformyl, d. h. eine Verbindung von Formyl mit Benzoyl, welches letztere eins seiner Wasserstoffatome durch ein Atom einwerthigen Stickstoffs ersetzt enthält«,



Im Isatinchlorid und Indigo ist an Stelle des Sauerstoffs und Wasserstoffs des Formyls Chlor resp. Wasserstoff getreten; die beiden frei werdenden Affinitäten des Kohlenstoffs sind durch ein zweites, gleich gebautes Molekül gesättigt. Das Indol ist eine Verbindung des

Stickstoffbenzyls mit dem einwerthigen Radikal CH, in welchem der zweiwerthige Kohlenstoff fungirt. Kolbe verkennt nicht, dass vor dieser seiner Hypothese eine andere, welche E. v. Meyer in dem noch unedirten Theil seines Handbuchs »aufgestellt«, Vorzüge hat. Nach v. Meyer treten bei der Bildung des Isatins aus Isatinsäure die Wasserstoffatome des Amids mit dem Sauerstoff des Carbonyls zusammen aus. Die Meyer'sche Auffassung ist übrigens von der von Baeyer aufgestellten (*diese Berichte* XV, 2100) nicht verschieden.

Schotten.

Ueber α - und β -Naphtochinolin von Zd. H. Skrap und A. Cobenzl (*Monatsh. f. Chem.* 4, 436—479). Wie früher α -Naphtochinolin, haben die Verfasser jetzt das β -Naphtochinolin dargestellt und eingehend untersucht. Das β -Naphtochinolin wurde gewonnen durch Erwärmen von je 28 g β -Naphtylamin, 13 g Nitrobenzol, 50 g Glycerin und 40 g Schwefelsäure auf 150—160°, Verdünnen der Masse mit 3 Volumen Wasser, Abscheiden der theerigen Substanzen nach Zusatz von 20 g Kaliumhydrat und Ausschütteln des Filtrats nach Uebersättigung mit Alkali durch Aether. Durch Destillation gereinigt, ist es eine farblose, schnell sich röthlich färbende, bei 90° schmelzende Krystallmasse. Es siedet oberhalb 360°, besitzt in der Wärme intensiven, nicht unangenehmen Geruch, ist sehr leicht in Alkohol, Aether, Benzol, leicht in verdünnten Säuren, sehr schwer in Wasser löslich, giebt mit Eisenchlorid zuerst Braunfärbung, dann einen braunen, flockigen Niederschlag, mit Silbernitrat eine gallertartige, beim Schütteln krystallinisch werdende Fällung, mit Kupferacetat grüne, krystallinische Fällung. Das Chlorhydrat, $C_{13}H_9N \cdot HCl + 2H_2O$, bildet sehr leicht in Wasser, schwer in Alkohol lösliche Nadeln, das Platindoppelsalz, $(C_{13}H_9N \cdot N \cdot HCl)_2PtCl_4 + H_2O$, ist ein röthlichgelber, krystallinischer Niederschlag, das Chromat, $(C_{13}H_9N)_2 \cdot H_2Cr_2O_7$, ist ein gelber, das Pikrat ein hellgelber, bei 251—252° schmelzender, krystallinischer Niederschlag. Das Jodmethylat, $C_{13}H_9N \cdot CH_3J + 2H_2O$, bildet hellgelbe Nadeln, die bei 100° wasserfrei werden und bei 200—205° unter Braunfärbung schmelzen. Durch Chromsäure wird dieses Naphtochinolin meist völlig verbrannt, dagegen durch Kaliumpermanganat ziemlich glatt zu β -Phenylpyridindicarbonsäure, $C_{13}H_9NO_4$, oxydirt. Die aus ihrem Kaliumsalz durch vorsichtigen Salzsäurezusatz abgeschiedene freie Säure bildet farblose, in Wasser und Alkohol in der Kälte schwer, in der Hitze ziemlich leicht lösliche Prismen, giebt mit Eisenvitriol orange-rothe Färbung, mit Eisenchlorid gelblichweisse Fällung, die im Ueberschuss des Acetats mit blauer Farbe sich löst und daraus innerhalb mehrerer Tage hellgrüne Würzchen sich ausscheiden lässt. Die Säure enthält $1H_2O$, wird bei 100° wasserfrei und schmilzt bei 207°. Das Kaliumsalz, $C_{13}H_7NO_4K_2 + 3H_2O$, ist sehr leicht in Wasser,

kaum in Alkohol löslich, wird erst bei 300° wasserfrei und zersetzt sich noch nicht bei 360°. Das saure Salz, $C_{13}H_9NO_4K + 2H_2O$, gleicht dem neutralen Salz und wird bei 170° wasserfrei. Das Calciumsalz, $C_{13}H_7NO_4Ca + 3H_2O$, ist schwer löslich, scheidet sich aber langsam aus, das Baryumsalz, $C_{13}H_7NO_4Ba + 4\frac{1}{2}H_2O$, ist in kochendem Wasser leicht löslich, das Silbersalz, $C_{13}H_9NO_4Ag + C_{13}H_9NO_4$, ist ein krystallinischer Niederschlag; das Kupfersalz, $C_{13}H_7NO_4Cu + 4H_2O$, erhält man bei Zusatz von nicht überschüssigem Kupferacetat zu der mit Ammoniak neutralisirten Säurelösung als hellgrünen Niederschlag. Beim Eintragen von Kupferoxyd in die heisse Säurelösung entsteht das Salz $C_{13}H_7NO_4Cu + (C_{13}H_9NO_4)_2Cu$ als hellviolett Pulver. — Auch mit Säuren vereinigt sich die Säure $C_{13}H_9NO_4$. Das Chlorhydrat, $C_{13}H_9NO_4.HCl$, bildet farblose, sehr schwer in Salzsäure, leicht in Wasser lösliche Prismen, die durch viel Wasser zersetzt werden. Das Platindoppelsalz, $(C_{13}H_9NO_4.HCl)_2PtCl_4 + 2\frac{1}{2}H_2O$, ein krystallinisches Pulver, ist sehr leicht in heissem Wasser, ziemlich leicht in Alkohol löslich. — Erhitzt man die Dicarbonsäure, so beginnt sie bei 180° unter Kohlensäureentwicklung sich zu zersetzen und geht, namentlich leicht bei 185°, über in β -Phenylpyridinmonocarbonsäure, $C_{12}H_9NO_3$, welche aus Wasser in spröden Nadeln krystallisirt, darin in der Kälte spärlich, reichlicher in der Hitze sich löst, leicht in Alkohol löslich ist, bei 185° schmilzt, mit Eisenvitriol keine, mit Eisenchlorid bräunlichgelbe Färbung giebt und unzersetzt destillirbar ist. Das Calciumsalz, $(C_{12}H_9NO_3)_2Ca + 2H_2O$, bildet leichtlösliche, lange, feine Nadeln, die bei 130° wasserfrei werden; das Kupfersalz, $(C_{12}H_9NO_3)_2Cu$, ist ein hellblauer, schnell krystallinisch und hellviolett werdender Niederschlag. Bei der Oxydation mit Chromsäure geht die Monocarbonsäure in die bei 231° schmelzende Nicotinsäure, $C_5H_7N.CO_2H$, über. Verfasser leitet daraus für die Nicotinsäure die Stellung $N:CO_2H$ als 1:3 ab. — Erhitzt man das Kalksalz der Dicarbonsäure mit 5 Theilen Aetzkalk in schwer schmelzbaren Röhren möglichst rasch zur Rothgluth, so erhält man β -Phenylpyridin, $C_{11}H_9N$, welches durch Lösen in Salzsäure und Abscheiden durch Kalilauge gereinigt, bei 270° (748 mm Bar.) destillirt, während ein in grosser Menge vorhandener anderer Körper dabei unter Verkohlung sich zersetzt. Die Base ist schwerer als Wasser, darin unlöslich, riecht wie Diphenylamin, giebt mit Pikrinsäure einen bei 161—163.5° schmelzenden Niederschlag und mit Platinchlorid orangegelbe Nadeln des Platinsalzes, $(C_{11}H_9N.HCl)_2PtCl_4$. Bei der Oxydation dieses Phenylpyridins mit Kaliumpermanganat, die nur schwierig erfolgt, entsteht ebenfalls Nicotinsäure.

Das α -Naphtochinolin, genau in derselben Weise bereitet, wie die β -Verbindung, liefert ein in langen, gelben, weichen Nadeln kry-

stallisirendes Chromat, $(C_{13}H_9N)_2H_2Cr_2O_7 + 6H_2O$, und nur schwierig ein in gelblichen Nadeln krystallisirendes Jodmethylat, $C_{13}H_9N \cdot CH_3J + 2H_2O$. — Erhitzt man die Lösung der Base in 30 Theilen Eisessig mit der berechneten Menge Chromsäure (in der 10fachen Menge Eisessig gelöst), kocht die grün gewordene Flüssigkeit auf ein Achtel ein und fällt mit Wasser, so erhält man das α -Naphtochinolinchinon, $C_{13}H_7NO_2$, als eine unter Zersetzung bei 205—207° schmelzende, ziemlich leicht in Alkohol, Benzol und Aether, ebenso in Mineralsäuren lösliche, in dunkelorange gelben Nadeln krystallisirende Substanz, die in Kalilauge sich zu einer weinrothen, dann bräunlichgelb werdenden Flüssigkeit löst und durch schweflige Säure weiss wird. — Durch Kaliumpermanganat wird das α -Naphtochinolin in α -Phenylpyridindicarbonsäure, $C_{13}H_9NO_4$, oxydirt, welche in Wasser und Alkohol schwerer löslich ist als die β -Verbindung, durch Eisenchlorid schwach röthlich, durch Kupferacetat dunkelblau gefärbt wird und beim Erhitzen bei circa 200° hellblau, dann grünlich und schwarzblau wird, bei 230—235° schmilzt und bei 236° unter Aufschäumen sich zersetzt. Das neutrale Kaliumsalz krystallisirt nicht, das ziemlich leicht lösliche Calciumsalz, $C_{13}H_7NO_4Ca + 2H_2O$, bildet kleine Täfelchen, die bei 290° wasserfrei werden, das Kupfersalz, $C_{13}H_7NO_4Cu + 4H_2O$, durch Lösen von Kupferoxyd in der heissen Säurelösung dargestellt. bildet violette Krystalle, die nach ihrer Abscheidung auch in kochendem Wasser unlöslich sind, das Silbersalz, $C_{13}H_7NO_4Ag_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$, ist ein krystallinischer, lichtempfindlicher Niederschlag. Das Chlorhydrat, $C_{13}H_9NO_4 \cdot HCl$, bildet durch viel Wasser zersetzbare Krystallkrusten, das Platinsalz, $(C_{13}H_9NO_4 \cdot HCl)_2PtCl_4 + 3H_2O$, bildet orange gelbe, leicht lösliche Blätter. Durch Brom wird die Dicarbonsäure in α -Dibromphenylpyridindicarbonsäure, $C_{13}H_7Br_2NO_4$, übergeführt. Letztere bildet hellgelbe Körner, ist sehr schwer in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol löslich, schmilzt unter Braunfärbung bei 204—205° und giebt mit Silber-, Blei-, Kupfersalzen u. s. w. Niederschläge. Beim Erhitzen der Dicarbonsäure entweicht Kohlensäure und es entsteht eine dunkelblaue Masse, welche in Chloroform gelöst dunkelgefärbte Krystalle absetzt, wahrscheinlich von der Zusammensetzung $C_{24}H_{14}N_2O_2(2C_{13}H_9NO_4 = 2CO_2 + 2H_2O + C_{24}H_{14}N_2O_2)$, die durch Alkohol zersetzt werden. Bei der Destillation der Dicarbonsäure mit Kalk entstehen α -Phenylpyridin und α -Phenylpyridinketon, welche durch verdünnte Salzsäure von einander getrennt werden können. Das α -Phenylpyridin, $C_{11}H_9N$, destillirt bei 268—270° (749mm Bar.) ist schwerer wie Wasser und darin unlöslich, besitzt dem Diphenylamin sehr ähnlichen Geruch, ist mit Wasserdampf schwer flüchtig, giebt ein bei 169—172° schmelzendes, schwer lösliches Pikrat, bildet ein sehr leicht lösliches Chlorhydrat und ein in Wasser und Salzsäure fast unlösliches Platin-

salz, $(C_{11}H_9N \cdot HCl)_2PtCl_4$. Das α -Phenylpyridinketon, $C_{12}H_7NO$, krystallisirt aus Alkohol in schwefelgelben Blättern, ist wenig in Wasser, reichlich in heissem Alkohol löslich, löst sich in heisser Salzsäure, scheidet sich aber beim Erkalten der Lösung wieder ab, siedet fast unzersetzt bei circa 315° und schmilzt bei 140 — 142° . Es riecht dem Diphenylamin ähnlich. Das Pikrat ist ein krystallinischer, schwer in kaltem, leicht in heissem Alkohol löslicher, bei 195 — 199° schmelzender Niederschlag; das Chromat bildet rothe Prismen, das Platindoppelsalz, $(C_{12}H_7NO \cdot HCl)_2PtCl_4$, ist dem Phenylpyridinsalz sehr ähnlich. Gegen Oxydationsmittel ist es sehr beständig. — Das α -Phenylpyridin geht bei der Oxydation mit Chromsäure, die nur schwierig erfolgt, in Picolinsäure, $C_6H_5N O_2$, über und Verfasser leitet für diese Säure deshalb die Constitution $C_5H_4N \cdot CO_2H$ 1. 3 ab.

Pinner.

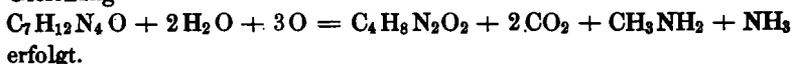
Ueber eine neue Bildungsweise des Anthracens von O. Henzold (*Journ. pr. Chem.* N. F. 27, 518—520). Durch Erwärmen von Benzyläthyläther mit Phosphorsäureanhydrid am Rückflusskühler, Absaugen des Reaktionsproductes, Umkrystallisiren aus Eisessig und vorsichtiges Sublimiren wird Anthracen gewonnen. Dasselbe entsteht vermuthlich aus zuerst gebildetem Stilben durch Oxydation. Das Reaktionsprodukt enthält reichlich phosphorige Säure.

Schotten.

Studien über Caffein und Theobromin von Rich. Maly und Rud. Andreasch (V. Abhandl.) (*Monatsh. für Chem.* IV, 369—387). Durch Erwärmen von Caffein mit Barytwasser hat Strecker bekanntlich das Caffeidin erhalten: $C_8H_{10}N_4O_2 + H_2O = C_7H_{12}N_4O + CO_2$. Den Verfassern ist es nun gelungen nachzuweisen, dass das Caffeidin das Produkt einer sekundären Reaction ist und dass zunächst durch die Einwirkung der Base lediglich in Folge Addition von Wasser eine Säure $C_8H_{12}N_4O_3$, die Caffeidincarbonsäure entsteht, welche alsdann beim Erwärmen mit Wasser unter Kohlensäureabspaltung in Caffeidin übergeht. Lässt man nämlich Caffein mit verdünnter Kali- oder Natronlauge stehen, so löst es sich innerhalb mehrerer Tage auf. Neutralisirt man alsdann die nur noch schwach alkalische Lösung mit etwas Essigsäure und fügt Kupferacetat unter Vermeidung eines Ueberschusses hinzu, so scheidet sich nach einigem Stehen das Kupfersalz der Caffeidincarbonsäure $(C_8H_{11}N_4O_3)_2Cu$ als himmelblaues, stark hygroskopisches, kaum in Wasser, gar nicht in Spiritus lösliches Pulver ab. Die aus dem Kupfersalz dargestellte freie Caffeidincarbonsäure $C_8H_{12}N_4O_3$, durch Lösen in Chloroform und Fällen mit Benzol aus dieser Lösung gereinigt, ist eine gelbliche, sehr leicht in Wasser lösliche, stark sauer reagirende, wenig krystallinische Masse, welche beim Erhitzen unter Gasentwicklung und Braunfärbung sich zersetzt und beim Kochen mit Wasser unter Entwicklung von Kohlensäure

in Caffeidin sich verwandelt. Das Kaliumsalz der Säure kristallisiert nicht, das Calciumsalz $(C_8H_{11}N_4O_3)_2Ca$ bildet sehr leicht lösliche krystallinische Krusten, das Baryumsalz ist ein leicht lösliches Gummi, das Zinksalz $(C_8H_{11}N_4O_3)_2Zn$ ein in Wasser kaum löslicher weisser Niederschlag, das Cadmiumsalz bildet farblose, glänzende Krystalle, ebenso das Mangansalz. Das Silbersalz ist sehr unbeständig, das Bleisalz ist in Wasser löslich, das mit Sublimat erhaltene Quecksilbersalz ist ein weisser Niederschlag von der Zusammensetzung $(C_8H_{11}N_4O_3)_2Hg + 2HgCl_2$. — Theobromin löst sich in verdünnten Alkalien, ohne dadurch eine analoge Veränderung zu erleiden wie das Caffein. Von derartigen, schon durch Kohlensäure zersetzbaren Verbindungen ist die Baryumverbindung $(C_7H_7N_4O_2)_2Ba$, welche schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich ist und als sehr voluminöser Niederschlag erhalten wird, analysirt worden.

Bei der Oxydation des Caffeidins mit Chromsäure wurde Dimethyl-oxamid und Kohlensäure erhalten, so dass die Oxydation nach der Gleichung



Das Caffein widersteht der Fäulniss sehr. Mit faulem Pankreasinfus lange Zeit in Berührung wird es nicht verändert. Auch durch den thierischen Organismus scheint Caffein nicht verändert zu werden, wenigstens haben die Verfasser in dem Harn eines Hundes, der 0.1 g Caffein bekommen hatte, 0.066 g Caffein wieder aufgefunden, dagegen nichts von den bekannten Oxydationsprodukten des Base.

Pinner.

Einige Notizen über die Chinabasen: eine Prüfung auf die Reinheit des Chinins von C. H. Wood und E. L. Barret (*Chem. news* 48, 4—6). Die früher (*diese Berichte* XV, 380) beschriebene Verbindung von Chinin und Chinidin (1:1 Mol.) enthält, wenn man sie in einer im Original beschriebenen Weise aus ätherischer oder alkoholischer oder benzolischer Lösung bereitet, stets Wasser ($2\frac{1}{2}$ bis 3 Mol.); im letzteren Fall ausserdem noch 1 Mol. Benzol. Das aus Benzol in Rhomben krystallisirende Chininhydrat ist ebenfalls nach der Formel $2C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot 2H_2O + C_6H_6$ zusammengesetzt: es bildet sich, wenn man Chininsulfatlösung mit Benzol und dann mit Natronlauge versetzt, durchschüttelt und den Benzolauszug erkalten lässt. Aus einer Auflösung von wasserfreiem Chinin in heissem, trockenem Benzol scheiden sich beim Erkalten Nadeln ab, welche die Formel $C_{20}H_{24}N_2O_2 + C_6H_6$ aufweisen und ebenso wie die vorangehende Verbindung ihr Benzol langsam abgeben. Dagegen verliert die in analoger Weise erhältliche Cinchonidinverbindung $C_{20}H_{24}N_2O_2 + C_6H_6$ ihr Benzol leicht; — dieselbe in Nadeln krystallisirende, wasserfreie Verbindung erhält man beim Ausschütteln alkalisch gemachter Cin-

chonidinsulfatlösung mit Benzol. — Die Benzolbestimmungen geschahen durch Erhitzen der Substanz auf 140°. Zum Nachweis des Cinchonidins im Chinin löst man 0.7 g des fraglichen Sulfats in 20 Tropfen Salzsäure und 7 ccm Wasser, fügt 7 ccm Benzol hinzu, erwärmt auf 60—70°, versetzt mit 3.5 ccm Ammoniak und schüttelt 20 Sekunden: aus der abgehobenen Benzollösung scheiden sich zunächst die Rhomben des Chininhydrates aus, während die Mutterlaugen den Gehalt an Cinchonidin (bis zu 1 pCt.) durch Bildung federförmig angeordneter freier Nadeln zu erkennen gaben.

Gabriel.

Ueber den Campher aus *Ledum palustre* von B. Rizza. [Vorläufige Mittheilung.] (*Prot. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1883 (1) 362.) Dieser Campher bildet den festen Bestandtheil des ätherischen Oeles des wilden Rosmarins (*Ledum palustre*) und ist ein weisser, krystallinischer Körper vom Schmelzpunkt 104—105°. Aus 14 Analysen verschiedener Proben, die im Mittel C = 81.32 pCt. und H = 11.54 pCt. ergaben, und aus 5 Dampfdichtebestimmungen (= 8.10) lassen sich folgende zwei Formeln $C_{15}H_{24}O$ und $C_{16}H_{26}O$ ableiten.

Jawein.

Bildungsweisen der isomeren Bibromcampher von J. Kachler und F. V. Spitzer (*Monatsh. für Chem.* 4, 470—486). In einer Erwiderung auf die Bemerkungen von Swarts (*diese Berichte* XV, 1623 und 2135) über die Entstehungsweise der beiden Bibromcampher theilen die Verfasser mit, dass die α -Modifikation (Schmelzp. 61°) zwar am besten durch Erhitzen von Monobromcampher mit Brom und etwas Chloroform im offenen Gefäss bereitet wird, dass sie aber auch entsteht, wenn das Erhitzen in geräumigen geschlossenen Röhren auf 110—120° geschieht. Die β -Modifikation wird am bequemsten nach der früher von den Verfassern beschriebenen Methode (Erhitzen von Monobromcampher mit etwas mehr als 1 Molekül Brom unter Druck) gewonnen.

Pinner.

Ueber die Einwirkung von Natrium auf Campher von J. Kachler und F. V. Spitzer (*Monatsh. für Chem.* 4, 494). Verfasser haben gefunden, dass bei der Einwirkung von Natrium auf Campher, die in Gegenwart von absolutem Aether oder von Petroleumäther schon bei gewöhnlicher Temperatur erfolgt, selbst wenn der Zutritt von Luftsauerstoff sorgfältig ausgeschlossen wird, Verbindungen entstehen, welche an Natrium und Sauerstoff viel reicher sind als Camphernatrium, und dass bei der Zersetzung derselben durch Wasser eine alkalisch reagirende Flüssigkeit entsteht, aus welcher durch Salzsäure ein starker Niederschlag sich abscheidet. Durch trockene Destillation konnte aus diesem Niederschlag isolirt werden Camphersäureanhydrid $C_{10}H_{14}O_3$ und bei 141° schmelzende Blätter der Zusammensetzung $C_{20}H_{30}O_3$.

Pinner.

Beobachtungen über die Brotgährung von Moussette (*Compt. rend.* 96, 1865). Vor Kurzem veröffentlichte Hr. Chicandart eine Notiz, in welcher er mittheilte, dass die Gährung des Brotes durch Sauerteig keine alkoholische, sondern eine faulige Gährung der Eiweissstoffe des Mehls sei und dass die sich entwickelnden Gase wie bei der Fäulnissgährung aus Kohlensäure, Wasserstoff und Stickstoff beständen. Hr. Moussette theilt nun mit, dass in jedem Falle zugleich eine alkoholische Gährung statthaben müsse, denn er habe im Jahre 1854 aus den Rauchgasen einer grossen Bäckerei eine Flüssigkeit erhalten, in welcher Alkohol (1.6 Vol. pCt.) und Essigsäure (0.06 pCt.) enthalten gewesen seien.

Pinner.

Ueber fossilen Kautschuk, genannt »Helenit« von Arnulf Nawratil (*Dingl. pol. Journ.* 248, 513—518). Auf den Halden des Schachtes Helena (Erdölbergwerk) in Ropa fand Verfasser feine, an den Kanten tief eingeschnittene, elastische, 10—15 cm lange, 4—5 cm breite, schmutzig oder lichtgelb gefärbte Lamellen, welche er »Helenit« nennt. Aus dem Fossil lässt sich durch Aether eine Substanz extrahiren, welche allem Anschein nach Erdöl ist. Der in Aether unlösliche Antheil ist weiss, schwach durchscheinend, wird in heissem Wasser wieder elastisch, hat die Dichte 0.915 bei 15°, entwickelt beim Erhitzen Dämpfe, welche den Geruch des ebenso erhitzten Parakautschuks haben, giebt mit Chloroform, Schwefelkohlenstoff und rohem Kautschuköl Lösungen, welche nach dem Verdunsten blassgelbliche, starkglänzende Massen zurücklassen. 3 Analysen ergaben 84.62 bis 85.30 pCt. Kohlenstoff und 15.29 bis 16.43 pCt. Wasserstoff. Der Helenit lässt sich durch Schwefel resp. Chlorschwefel vulkanisiren und scheint ein fossiler Kautschuk zu sein.

Gabriel.

Physiologische Chemie.

Zur vorläufigen Abwehr von Alex. Danilewsky (*Zeitschr. Physiol. Chem.* 7, 427—449). Verfasser hat seine frühere Auffassung des Casein (Danilewsky und Radenhausen (*Forschungen auf dem Gebiete der Viehhaltung*, 1880, Heft 9), welche Hammarsten (*diese Berichte* XVI, 805) angriff, dahin modificirt, dass er dasselbe jetzt für eine Verbindung von Nuclein, Albumin und Albuminsäuren hält. Letztere, welche Danilewsky früher als Protalbstoffe (*diese Berichte* XIV, 116) bezeichnete, werden künstlich durch Einwirkung von Alkalien auf Albuminstoffe erhalten; sie sind nach Danilewsky nicht identisch mit den als Albuminate bekannten Körpern, wie Hammarsten meint, denn diese enthalten nach Danilewsky noch Reste der unveränderten Muttersubstanzen. Heisser

Weingeist, 50 pCt., zieht die Albuminsäuren nebst einem Theil des Nuclein aus dem durch Säure gefällten Casein aus; durch Lab gefälltes Casein liefert nur Spuren von Albuminsäuren und reagirt auch schwächer sauer als jenes. Nach Danilewsky werden nämlich unter Einfluss des Labferments die Carboxylgruppen der Albuminsäuren durch Calciumatome gesättigt, welche andererseits mit der Gruppe PO_4Ca verbunden sind. Das Casein der Kuhmilch wird nach Danilewsky durch die Labwirkung leichter verdaulich, da die Albuminsäuren schwerer peptonisirt werden als die Albumine; das Casein der Frauenmilch enthält sehr wenig Albuminsäure und besitzt nur schwach saure Reaktion.

Der Schwefelgehalt des Casein liegt nach Danilewsky über 1 pCt.; das Mittel der veröffentlichten Analysen — ausser denen Hammarsten's mit 0.716 pCt. — liegt bei 0.992 pCt. Albuminstoffe mit weniger als 0.7 bis 0.8 pCt. Schwefel liefern beim Kochen mit Kalilauge kein Schwefelmetall; der Schwefelgehalt über 1.2 pCt. wird schon durch 0.5 pCt. Kalilauge abgespalten, der Schwefelgehalt von 1.2 bis 1.05 pCt. erst durch 1 bis 2 pCt. Lauge, der Gehalt von 1.05 bis 0.7 pCt. erfordert 4 bis 5 pCt. Lauge. Wegen der verschiedenen Bindung des Schwefels im Eiweiss (Fleitmann, *Ann. Chem. Pharm.* 66, 381) muss das Eiweissmolekül mehr als ein Atom Schwefel enthalten.

Herter.

Ueber die Entstehung der Homologen der Benzoësäure bei der Fäulniss von E. und H. Salkowski (*Zeitschr. Physiol. Chem.* 7, 450—459). **Zur Kenntniss der aromatischen Substanzen des Thierkörpers von E. Baumann** (l. c. 7, 553—558). Dass die Phenylessigsäure und Phenylpropionsäure, welche E. und H. Salkowski bei der Fäulniss der Eiweisskörper erhielten (*diese Berichte* XII, 107, 648, 701), aus Phenylamidosaure entstehen, wurde von Tiemann vermuthet (*diese Berichte* XIII, 385), und Baumann constatirte in der That die Bildung von Phenylessigsäure bei der Fäulniss von Phenylamidopropionsäure (*diese Berichte* XVI, 1106). Dagegen erhielten nun E. und H. Salkowski die Phenylpropionsäure aus faulendem Tyrosin, und es wären demnach zwei Quellen jener Benzoësäurehomologen und somit auch der Hippursäure des Harns anzunehmen. 20 g Tyrosin, in einer zusammengesetzten, durch Natriumcarbonat alkalischen Nährflüssigkeit mit faulendem Fleischwasser 13 Tage bei 40° digerirt, lieferten 1.2 g Phenylpropionsäure, bei ca. 270° siedend, bei 49° schmelzend; daneben wurde, entsprechend Baumann's Angaben, Oxyphenylessigsäure gefunden. — Baumann erhielt keine Homologen der Benzoësäure¹⁾ bei der

¹⁾ Die Löslichkeit derselben in Benzol diente zur Trennung von den Oxyssäuren der Para-Reihe.

Fäulniss von Tyrosin, welches durch Fällung des salzsauren Salzes mit Wasser von nicht hydroxylierten Amidosäuren gereinigt war. Er läugnet deshalb und auf Grund von Fütterungsversuchen einen Einfluss des Tyrosin auf die Hippursäurebildung.

Herter.

Zur Chemie des Glutins von H. Weiske (*Zeitschr. Physiol. Chem.* 7, 460—465). Gereinigte Knochenstücke, welche durch Digestion in verdünnter Salzsäure ihrer mineralischen Bestandtheile grösstentheils beraubt waren, lieferten nach dem Auswaschen beim Kochen mit Wasser reichlichere Glutinemengen. Die Lösung gelatinirte, wurde aber durch Gerbsäure nicht gefällt, wenn nicht etwas Salz (NaCl , CaCO_3 , CaSO_4) hinzugefügt wurde. Die Substanz, bei ca. 35° getrocknet, enthielt 0.62 pCt. Asche (Calcium, Phosphorsäure, Spuren von Eisen); in gewöhnlichem Leim fand sich 3.12, in käuflicher Gelatine 2.43 pCt. Asche. Durch längere Digestion der zur Darstellung verwendeten Knochen konnte der Aschengehalt der bei 100° getrockneten Substanz auf 0.3 pCt. herabgedrückt werden; die so erhitzte Substanz löste sich nur noch theilweise in Wasser wegen Rückverwandlung des Glutin in Collagen (Mulder, Hofmeister).

Herter.

Weitere Beiträge zum Verhalten des Sarkosins im thierischen Organismus von J. Schiffer (*Zeitschr. Physiol. Chem.* 7, 479—486). Verfasser gab einem Hunde 6 g salzsaures Sarkosin und 4 g benzoësaures Natron, einem Kaninchen 3 g Sarkosin und 2 g benzoësaures Natron. Der Harn der nächsten 24 Stunden gab nach Ansäuern mit Salzsäure an Aetheralkohol eine in Nadeln krystallisirende Säure ab, welche nach Schmelzpunkt und Zusammensetzung sich als gewöhnliche Hippursäure erwies; eine Sarkosinhippursäure hatte sich nicht gebildet. Salkowski (*diese Berichte* XIII, 778) fand eine Vermehrung des Harnstoffs (nach Bunsen) bei Fütterung mit Sarkosin sowohl bei Hunden als bei Kaninchen. In einem von Verfasser angestellten Versuche zeigte ein Kaninchen bei Einnahme von 10 g Sarkosin in 24 Stunden (mit etwas Opium zur Bekämpfung der dadurch entstehenden Diarrhoe) ebenfalls eine gesteigerte Ausscheidung von »Harnstoff« nach Bunsen, und zwar um 1.26 resp. 1.82 g. Weil aber Methylhydantoin und Methylharnstoff, welche aus Sarkosin gebildet werden (*diese Berichte* XIII, 1753, XIV, 2596) die Resultate obiger Bestimmungsmethode erhöhen, so lässt Schiffer Salkowski's Schlussfolgerung nicht gelten, dass ein ansehnlicher Theil des Sarkosin in Harnstoff umgewandelt werde.

Herter.

Ueber das Vorkommen der Acetessigsäure im Harn von Rudolf von Jaksch (*Zeitschr. Physiol. Chem.* 7, 487—490). Die im Harn vorkommende Eisenchlorid violett- bis Bordeauxrothfärbende Substanz, welche früher für Acetessigäther gehalten wurde,

ist vom Verfasser (*Prag. med. Wochenschr.* No. 20, 21; 1880; *Zeitschr. f. Heilkunde* 8, 21) als Salz der Acetessigsäure aufgefasst worden ehe Tollens die gleiche Ansicht aussprach (*diese Berichte* XIV, 2593, 2594). Durch Schütteln des mit Schwefelsäure angesäuerten Harns (circa 50 ccm achtfach verdünnter Schwefelsäure auf 1 L) mit Aether, Schütteln des abgehobenen Aethers mit Wasser und Kupferoxydhydrat, schnelles Verdunsten der Lösung im Vacuum, Aufnehmen des Rückstandes mit absolutem Alkohol und Verdampfen der alkoholischen Lösung im Vacuum erhielt von Jaksch ein Kupfersalz mit 26.88 pCt. CuO ($(\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_3)_2 \text{Cu}$ verlangt 29.92 pCt., ein Salz mit $2\text{H}_2\text{O}$ 26.34 pCt.). Aehnlich werden Zink-, Baryum- und Ammoniumsalze dargestellt, sämmtlich amorph und hygroskopisch; ihre Lösungen werden durch Silbernitrat nicht gefällt und reduciren Fehling'sche Lösung nicht. Die Salze, besonders in Lösung zersetzen sich bald ebenso wie die freie Säure, in frischem Harn längstens binnen 48 Stunden, schneller beim Erwärmen; es entwickelt sich Aceton und Kohlensäure (kein Alkohol). Die Eisenchloridfärbung erblasst binnen 24 Stunden, schnell auf Zusatz von Mineralsäure, in wenigen Minuten beim Kochen. Die Säure ist identisch mit der Ceresole's (*diese Berichte* XV, 1326, 1871).

Herter.

Ueber die Bestimmung von Jod im Harn nach Kersting von Ferdinand Pecirka (*Zeitschr. Physiol. Chem.* 7, 491—496). Die Hilger'sche Modification (direkte Titirung im Harn) giebt nach Verfasser viel zu hohe Resultate. Die folgende, von Pecirka vorgeschlagene Modification giebt 97—100 pCt.; sie ist leichter ausführbar und gestattet die Bestimmung grösserer Mengen als das Kersting'sche Verfahren, welches nur 84—98 pCt. ergiebt. Verfasser versetzt 50 ccm Harn mit 5 ccm 10 pCt. Salpeterlösung und 5 ccm Normalsodalösung, verdampft und verascht, löst in 5 ccm 10 pCt. Natronlauge und der nöthigen Menge Wasser, legt ein Zinkstäbchen in die warm gehaltene Flüssigkeit (zur Entfernung der Salpetersäure), giesst nach einer Stunde in ein Kölbchen ab, fügt dazu Stärkelösung und säuert mit Schwefelsäure (1:4) an. Zur Entfernung der salpetrigen Säure dient tropfenweises Zufügen einer Lösung von Natriumsulfit unter Durchleitung von Kohlensäure (zur Austreibung von gebildeten Stickoxyd). Etwaiger Ueberschuss von schwefliger Säure kann durch Natriumnitrit wieder entfernt werden; die Flüssigkeit, welche vor dem Titriren mit Palladiumchlorür filtrirt wird, muss schwach blau gefärbt sein. Herter.

Ueber die Zusammensetzung von Fischschuppen und Fischknochen von H. Weiske (*Zeitschr. Physiol. Chem.* 7, 466—473).

	Karpfenschuppen	Hechtschuppen
Collagen	68.50 pCt.	57.83 pCt.
Fett	0.88 >	0.02 >
Organische Substanz . .	69.38 pCt.	57.85 pCt.

Ca O	15.98 pCt.	21.93 pCt.
Mg O	0.48 »	0.51 »
P ₂ O ₅	13.12 »	18.00 »
C O ₂	1.43 »	2.30 »
Anorganische Substanz	30.62 pCt.	42.15 pCt.

Entgegen älteren Angaben enthalten die Fischechuppen kein Chondrin. Die Kohlensäure ist auch vor der Veraschung nachzuweisen. Das Gesamtäquivalent der Säuren in der Asche ist grösser als das der Basen.

Knochen des Steinbutts:

	I.	IIa.	IIb.
Organische Substanz . . .	34.00 pCt.	36.40 pCt.	37.80 pCt.
Anorganische Substanz . .	66.00 »	63.60 »	62.20 »

Zusammensetzung der Asche:

Ca O	54.08 pCt.	53.58 pCt.	53.13 pCt.
Mg O	Spuren	1.24 »	0.91 »
P ₂ O ₅	45.92 pCt.	44.15 »	42.72 »

Analyse I bezieht sich auf Hautknochen eines älteren Steinbutes, IIa auf Hautknochen und IIb auf Skelettknochen eines jüngeren Individuums; nur letztere enthielten Fluor, die Hautknochen nicht. Eine Abnahme der Magnesia bei zunehmendem Alter fand Wildt auch an Kaninchenknochen.

Hertter.

Beitrag zur Knochenanalyse von H. Weiske (*Zeitschr. Physiol. Chem.* 7, 474—478). In der Knochenasche findet sich nach Bestimmungen von B. Schulze 0.4 bis 0.9 pCt. Schwefelsäure (SO₃), welche nicht praexistirt, sondern durch die Verbrennung organischer Substanz gebildet wird. Diese Schwefelsäurebildung reicht nicht aus, um den zuerst von Wildt (*Landwirthschaftl. Versuchsstat.* 15, 404) constatirten Kohlensäureverlust zu erklären, welcher bei der Veraschung eintritt, ohne dass Aetzkalk gebildet wird. Der Kohlensäuregehalt der frischen Knochen von zwei Schafen betrug für Schulterblätter 3.55 resp. 3.35 pCt., Beckenknochen 3.26 resp. 3.10 pCt., Rippen 3.20 resp. 3.09 pCt., Kopf mit Zähnen 3.11 resp. 3.18 pCt., Röhrenknochen 3.14 pCt., Wirbel 2.74 resp. 2.58 pCt.; in der Asche fand sich dagegen nur 0.68 bis 1.31 pCt. CO₂. Zur Erklärung dieser Differenz muss noch die Einwirkung von CaHPO₄ auf CaCO₃ bei der Veraschung angenommen werden. Bei genauen Knochenanalysen empfiehlt Weiske den CO₂-Gehalt der Knochenasche und der Knochenasche, sowie den Schwefelsäuregehalt der Asche zu bestimmen, die CO₂-Differenz dem gefundenen Gewicht der Asche zuzuaddiren und den Schwefelsäuregehalt zu subtrahiren.

Hertter.

Eisengehalt der Leber in einem Fall von Leukämie von J. M. van Bemmelen (*Zeitschr. Physiol. Chem.* 7, 497—509).

	L e b e r.			
	Fe in der trockenen Substanz	Fe	Im frischen Organ Wasser	Asche Organische Substanz
Normal	0.12 pCt.	0.03 pCt.	76.1 pCt.	1.3 pCt. 22.4 pCt. v. Bibra.
Leukämie	0.055 >	0.011 >	79.9 >	1.17 > 18.9 > v. Bemmelen.
Anämie ¹⁾	0.122 >	0.025 >	79.2 >	— > — > Nolen.

Obige Zahlen sprechen nicht für die vermuthete Zunahme des Eisengehalts der Leber bei Leukämie; Stahel hatte in solchem Falle 0.1 pCt., Graanboom 0.39 pCt. Eisen in der getrockneten Substanz gefunden. Zur Erzielung vergleichbarer Resultate empfiehlt Verfasser das Trocknen der gepulverten Organe bei 100° im Luftstrom. Vergl. Stahel Eisengehalt in Leber und Milch nach verschiedenen Krankheiten, *Arch. f. pathol. An.* 85, 26, 1882. Graanboom, Quantitatief scheidkundig onderzoek van menschelyke organen in enkele pathologische toestanden. I. D. Amsterdam, 1881. Herter.

Analytische Chemie.

Stickstoffbestimmung in ammoniakalischen Düngern von Wareg Massalski (*Bull. soc. chim.* 40, 18—21). Verfasser führt das Ammoniak durch Natriumhypobromit unter Zusatz von Glucose (vergl. Fauconnier, *diese Berichte* XIII, 1038) in Stickstoff über (dabei bleibt die etwa vorhandene Salpetersäure unverändert) und bringt ihn in einem durch Zeichnungen erläuterten Apparat zur Messung. Von den übrigen im Dünger und Guano vorhandenen stickstoffhaltigen Substanzen entwickeln die einen mit Natriumhyposulfit Stickstoff, die anderen nicht; Horn- und Fleischpulver entwickelt etwa $\frac{1}{4}$, Fischguano etwa $\frac{1}{10}$, Guano mindestens $\frac{4}{5}$ seines Stickstoffs.

Gabriel.

Neue volumetrische Methode der Arsenbestimmung von Leroy Mc. Cay (*Chem. News* 48, 7). Dieses Verfahren ist eine Modifikation des von Reich und Richter angegebenen. Bei diesem wird die Arsensäure haltende Lösung mit salpetersaurem Silber im geringen Ueberschuss versetzt und dann mit Ammoniak vorsichtig neutralisirt, der gewaschene und getrocknete Niederschlag von arsen-

¹⁾ Die Niere enthielt in diesem Falle 0.041 resp. 0.0074 pCt. Eisen und 82.0 pCt. Wasser.

saurem Silber vom Filter entfernt, dieses für sich auf einem Scherben in der Muffel eingäschert, nach dem Erkalten der Niederschlag dazu geschüttet mit der 10fachen Menge Bleies angesotten und der Regulus auf der Kapelle abgetrieben. Aus dem Gewichte des Silberkornes berechnet man die Menge des Arsens. Verfasser ändert die Methode dahin ab, dass er zu der neutralen, bis zum Sieden erhitzten Lösung der arsensauren Salze eine genau gemessene überschüssige Menge Silbernitratlösung von bekanntem Gehalte zusetzt, bis auf etwa 30° erkalten lässt und nun aus einer Bürette stark verdünntes Ammoniak unter stetem Umrühren zuträufelt, bis in der klaren Flüssigkeit keine wolkige Trübung mehr entsteht. Es wird vom Niederschlage abfiltrirt, durch Decantation gewaschen und im Filtrate der Ueberschuss des Silbers durch Rhodanammonium titirt. Aus der Menge des zur Fällung der Arsensäure verbrauchten Silbers erfährt man die Menge des Arsens. Verfasser giebt an, dass, wenn man nach dem Verfahren von Reich und Richter die Lösung der arsensauren Salze mit Silbernitrat versetzt und dann mit Ammoniak genau neutralisirt, die über dem Niederschlage stehende Lösung stets noch geringe aber deutliche Mengen Arsens enthalte und deshalb fügt er Ammoniak bis zum Aufhören des Niederschlages zu. Es ist aber aus seinen Ausführungen nicht ersichtlich, wie er dabei die Fällung von Silberoxyd vermeiden kann. Seine zahlreichen Beleganalysen zeigen überaus günstige Ergebnisse.

Schertel.

Neue Methode zur Bestimmung geringer Kohlenstoffmengen und eine neue Form eines Chromometers von J. E. Stead (*Chem. News* 47, 285). Die färbende Substanz, welche bei Lösung des Eisens in Salpetersäure entsteht (vergleiche Eggertz Methode), soll in Alkalien mit tieferer Färbung löslich sein. Verfasser benützt deshalb die auf Zusatz von Natronlauge (1.27 spec. Gew.) zur Lösung des Eisens in Salpetersäure entstehende braune Flüssigkeit zur calorimetrischen Bestimmung des Kohlenstoffes. Zur Beurtheilung der Genauigkeit des Verfahrens wird nur ein einziger vergleichender Versuch angegeben, allerdings ein sehr gut stimmender. Verfasser beschreibt auch den von ihm benutzten calorimetrischen Apparat.

Schertel.

Ueber die Bestimmung des Kohlenstoffes in Gusseisen und Stahl von G. Zabudsky (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1883, [1] 410). Zum Zersetzen des kohlenstoffhaltigen Eisens benutzt Verfasser anstatt der Lösung von Kupfersulfat und Natriumchlorid ein trocknes Gemenge dieser Körper, zu dessen Darstellung er 100 ccm, enthaltend 20 g CuSO_4 und 20 g NaCl , zur Trockne dampft. Auf jedes Gramm fein zertheilten Eisens werden 20 g dieses Gemenges genommen, mit Wasser zu einem Teige angerührt und dann in dem glasirten Mörser so lange zerrieben, bis unter dem Pistill keine harten

Theilchen zu bemerken sind. Darauf wird der Teig in ein Glas gebracht, der Mörser mit einer Eisenchloridlösung abgespült, das Glas erst ohne, dann mit Salzsäure schwach erwärmt und endlich der erhaltene reine Kohlenstoffrückstand auf ein Asbestfilter gebracht. Die ganze Operation beansprucht 2—2 $\frac{1}{2}$ Stunden. Die Verbrennung des Rückstandes giebt vollkommen befriedigende Resultate. Jawein.

Neues Reagens auf Ammoniakgas und seine Homologen in der Kälte und Wärme von H. Hager (*Pharm. Centralhalle* 1883, 299). Ein Tropfen Merkuronitratlösung an einem Glasstabe oder auf Filtrirpapier über eine freies Ammoniak enthaltende Lösung gehalten wird je nach der Menge der Ammondämpfe weisslich trübe, grau bis tiefschwarz. Andere flüchtige Basen geben andere Erscheinungen. Schertel.

Bestimmung des Mangans neben kleinen Mengen Eisen von W. Diehl (*Chem. Industrie* 1883, 157). Man fällt beide Metalle unter Zusatz von Brom oder Wasserstoffsperoxyd mit Alkalicarbonat, glüht und wägt das Gemenge von Eisenoxyd und Manganoxyduloxyd, löst dasselbe in Salzsäure, dampft zur Trockne und zerlegt das Eisenchlorid durch Jodkalium und Salzsäure in der Kälte. Das ausgeschiedene Jod wird mit Natriumhyposulfit titirt. Schertel.

Bestimmung des Chlors neben Rhodanverbindungen von W. Diehl (*Chem. Industrie* 1883, 157). In einem abgemessenen Theile der Chlor- und Rhodanverbindungen enthaltenden Lösung werden Cl + CNS mit Silber titirt, aus dem anderen das Rhodan mittels Kupfervitriol und schwefliger Säure gefällt und in einem aliquoten Theile der durch ein trockenes Filter gegossenen Lösung das Chlor titirt. Schertel.

Bestimmung des Bleies als chromsaures Bleioxyd von W. Diehl (*Chem. Industrie* 1883, 157). Es wird auf die Vorzüge des Bleichromats bei gewichtsanalytischer Bestimmung des Bleies (Unlöslichkeit in Ammoniaksalzen bei Gegenwart freier Essigsäure) aufmerksam gemacht. Das für sich eingäscherte Filter befeuchtet Verfasser bei dieser Bestimmung mit salpetersaurem Ammon und dampft zuletzt über kleiner Flamme ab. Die Verpuffung bedingt bei Vorsicht keinen Verlust. Schertel.

Quantitative Trennung von Zink, Nickel und Kobalt von Oscar C. S. Carter (*Chem. News* 47, 273). Schertel.

Ueber den Nachweis des Quecksilbers auf elektrolytischem Wege von C. H. Wolff (*Repert. d. analyt. Chem.* 1883, 114—119). Zum Nachweise sehr geringer Mengen Quecksilbers in grösseren Flüssigkeitsmengen verwendet der Verfasser als Kathode einen aus feinen Platindrähten gefertigten Pinsel mit einem dickeren Platindraht als Stiel und vergoldet den Büschel galvanisch, als Anode eine

Spirale von dickem Platindraht, aus deren Mitte eine aus Platindrähten gefertigte Troddel herabhängt. Die Elektrolyse wird vorgenommen in einem durch ein Stativ festgehaltenen Reagenscylinder, welcher nach unten in eine Röhre endigt, durch welche mittels Kork die Kathode eingeführt ist, während die Anode von oben eintaucht. Durch eine oben und unten am Cylinder angeschmolzene Zu- und Abflussröhre passirt die Lösung aus einem verstellbaren Vorrathsgefäße die Elektroden. Nachdem dieses mehrmals geschehen, wird die getrocknete Kathode in ein Cylinderchen mit capillarem Ansatz eingeschoben, ausgeglüht, das Quecksilber mittels Joddampf in Quecksilberjodid verwandelt und zur deutlichen Erkennung in die Capillarröhre sublimirt. Der Strom soll so stark sein, dass er etwa 500 ccm Knallgas in der Stunde entwickelt. 0.01 mg Quecksilber in 100 g Flüssigkeit soll nach dieser Methode noch eine präzise Quecksilberjodidreaktion geben.

Sebertel.

In Bezug auf die Abscheidung des Galliums aus Salzgemischen bespricht Lecoq de Boisbaudran (*Compt. rend.* 96, 1838) jetzt die Trennung desselben von Ruthen, Osmium, Arsen und Selen, die stets am besten in der Weise auszuführen ist, dass man aus stark salzsaurer Lösung diese Elemente durch Schwefelwasserstoff abscheidet und im Filtrat das Gallium aufsucht.

Pinner.

Ueber die Anwendung des schwefelsauren Eisenoxyds zum Nachweis von Alkalijodüren neben den Chlorüren und Bromüren von A. Gavazzi (*Gazz. chim.* XIII, 727). Aus Gemischen eines Jodürs, Bromürs und Chlorürs von Alkalien wird durch Kochen mit einer Lösung von schwefelsaurem Eisenoxyd das Jod vollständig entfernt, während Chlor und Brom zurückbleiben. Die Joddämpfe werden in einer Jodkaliumlösung aufgefangen. Die Methode eignet sich auch zum Nachweis von Spuren von Jod neben einem grossen Ueberschuss von Chlor und Brom.

Döbner.

Ueber Flugstaub und die chemische Analyse des Saharandes von Tacchini (*Atti d. Accadem. dei Lincei* 1883, VII, 134). Der Saharand — und zwar der durch Schlemmen mit Wasser suspendirte leichtere Theil — besitzt nahezu dieselbe chemische Zusammensetzung wie der in Sicilien und im übrigen Italien häufig auftretende Flugstaub; letzterer ist demnach wahrscheinlich der durch den Sirocco aus Afrika entführte leichte Saharand.

Döbner.

Zusammensetzung des das Erdöl begleitenden und aus Schlammvulkanen ausströmenden Wassers von A. Potilitzin. III. (*J. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1883 (1) 388). Im Anschluss an seine schon mitgetheilten Analysen (*diese Berichte* XV, 3099 und XVI, 1395) beschreibt Verfasser jetzt die Untersuchung eines Erdöl-

Wassers, das im Juli 1880 den in der Ebene von Eldar am rechten Ufer des Flusses Jordo gelegenen Fundorten entnommen worden war. Dasselbe befand sich daselbst in einer Vertiefung eines Sandsteinlagers unter einer Schicht dichten Erdöls und war mit Kohlensäure und Schwefelwasserstoff vollkommen gesättigt. Diese beiden Gase waren auch massenhaft in den sich aus dem Erdöl ausscheidenden Gasen enthalten. Das schwach alkalische Wasser war übrigens vollkommen klar; sein specifisches Gewicht betrug 1.0240 bei 20°. Die Zusammensetzung ist aus folgender Tabelle ersichtlich:

Fester Rückstand	2.7306	pCt.
Kohlensaures Natrium . . .	0.2685	»
Natriumchlorid	0.3691	»
Natriumbromid	0.0100	»
Natriumjodid	0.00214	»
Kohlensaures Magnesium . .	0.070	»
Kohlensaures Calcium . . .	0.050	»
Kieselerde	0.0016	»
Schwefelwasserstoff	0.0016	»

Alle Wasser des kaukasischen Erdölbezirks, die durch das Nichtvorhandensein von schwefelsauren Salzen charakterisirt sind, könnten nach Potilitzin »Erdöl-Wasser« genannt werden, und zwar unabhängig davon, ob sie allein oder mit dem Erdöl zusammen angetroffen werden. Diese Wasser wären dann in 2 Gruppen zu trennen. Zur ersten Gruppe müssten die sauren Erdölwasser gerechnet werden, die fast ausschliesslich Chloride enthalten und hauptsächlich Natrium-, Calcium- und Magnesiumchlorid. Verbreitet sind dieselben in dem östlichen Theile des Erdölbezirks. Die 2. Gruppe würden die alkalischen Erdölwasser bilden, für die, ausser den genannten Chloriden, noch der Gehalt an Brom, Jod und Salzen von Fettsäuren bezeichnend ist. Nimmt man an, dass der nordwestliche und südliche Theil des Erdölbezirks, in welchem sich diese alkalischen Wasser vorfinden, vor oder zu Anfang der Tertiärzeit ein flaches Meeresufer bildete, an welches Seepflanzen und Seethiere geworfen wurden, so lässt sich durch das Auslaugen der Ueberreste der letzteren der jetzige Brom- und Jodgehalt der Wasser erklären. Der Unterschied in der Zusammensetzung der sauren und alkalischen Erdölwasser steht jedenfalls mit der Menge des Erdöls dieser Gegenden, mit deren geologischem Alter und deren Lagerung in einem bestimmten Zusammenhange.

Jawein.

Ueber eine photochemische Methode der Bestimmung organischer Substanz im Trinkwasser von Albert R. Leeds (*Phil. Magaz.* 1883, 9—13). Verfasser hat sich überzeugt, dass eine Silbernitratlösung mit reinem Wasser versetzt kein Silber abscheidet, wenn sie 48 Stunden lang dem Sonnenlicht ausgesetzt wird, dass eine solche

Abscheidung dagegen eintritt, wenn das Wasser organische Stoffe enthält. Für quantitative Bestimmung der letzteren werden 200 ccm des betreffenden Wassers mit 10 ccm $\frac{1}{10}$ normaler Silberlösung versetzt und in wohlverschlossenen, hohen Cylindern etwa 2 Tage stehen gelassen; danach hat sich die anfänglich trübe Flüssigkeit geklärt unter Abscheidung eines Bodensatzes, in welchem man nach Entfernung des Chlorsilbers mit Ammoniak das Silber bestimmt. Unter der Annahme, dass 108 Theile Silber 16 Theilen Sauerstoff entsprechen, wird aus der gefundenen Silbermenge der verbrauchte Sauerstoff berechnet und mit dem bei Oxydation der organischen Materie mit Permanganat verbrauchten verglichen: bei diesem Vergleich weichen die Zahlen fast ausnahmslos und zwar in verschiedenem Sinne von einander ab, so dass die Methode noch eingehender Prüfung bedarf. Gabriel.

Nachweis freier Schwefelsäure im Wein und Essig von E. Pollacci (*Gazz. chim.* XIII, 315—316). Döbner.

Zur Bestimmung der Stärke und des Traubenzuckers in Nahrungsmitteln mittelst Fehling'scher Lösung von C. Faulenbach (*Zeitschr. physiol. Chem.* 7, 510—522). Verfasser empfiehlt eine Modifikation des Medicus'schen Verfahrens (*diese Berichte* XII, 1285). Er benutzt eine Diastaselösung, durch 8tägige Digestion von $3\frac{1}{2}$ kg frischen Grünmalzes mit 2 L Wasser und 4 L Glycerin bereitet, welche in 15 Tropfen nur ca. 1 mg Zucker enthält. Die Substanz, entsprechend ca. 2 g Stärke, wird mit 15 Tropfen Diastaselösung bei 50—60° 2 Stunden digerirt, filtrirt, das Filtrat mit concentrirter Salzsäure (50 ccm auf 1 L) 3 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt und dann neutralisirt. Von der erhaltenen Lösung werden gleiche Volumina mit verschiedenen Mengen Fehling'scher Lösung im Wasserbad erwärmt, filtrirt und durch Prüfung der Filtrate mit Schwefelwasserstoffwasser auf Kupferüberschuss die entsprechende Menge der Fehling'schen Lösung festgestellt. Bei der gewählten Verdünnung (0.1 bis 0.2 pCt. Zucker) werden 100 ccm derselben durch 0.509 g Traubenzucker reducirt. Die Differenzen der Beleganalysen bleiben meist unter 0.3 pCt. Zur Bestimmung löslicher Kohlehydrate neben Stärke wird die Substanz mit Wasser ausgezogen und behufs Erleichterung der Filtration Alaun und Kupferoxydhydrat (*diese Berichte* XIII, 1821) hinzugefügt. Herter.

Ueber die Erkennung des Harnstoffs in einer wässrigen Lösung von C. L. Bloxam (*Chem. news* 47, 285). Enthält die Flüssigkeit Salpetersäure, so wird sie mit Chlorammonium, sonst mit Salzsäure versetzt, eingedampft und der Rückstand so lange erhitzt, als dicke, weisse Dämpfe entweichen: danach löst man das Hinterbliebene in 1—2 Tropfen Ammoniak, fügt Chlorbaryum hinzu und erhält, wenn Harnstoff zugegen gewesen war, beim Reiben mit einem Glasstab eine

krystallinische Fällung von Baryumcyanurat; nimmt man Kupfersulfat statt des Chlorbaryums, so scheiden sich nach einigen Minuten schön rothviolette Krystalle, anscheinend Cuprammoniumcyanurat, aus.

Gabriel.

Ueber Vanadinschwefelsäure, ein neues Reagens für Alkaloide von K. F. Mandelin (*Pharm. Ztschr. f. Russl.* 1883, 361—367, 377—386). Verfasser setzt die ausführliche Besprechung des Verhaltens der früher (*diese Berichte* XVI, 1887) genannten Alkaloide fort, empfiehlt das Reagens bestens zum Nachweis des Strychnins und erwähnt endlich, dass das Reagens (durch Verreiben von weissem Ammoniummetavanadat mit Schwefelsäure hergestellt) sehr befriedigend haltbar ist, jedoch mit Colchicin und Colchicein nur frisch bereitet die genannte Reaktion prägnant hervorruft. Die in der früheren Mittheilung beschriebenen Reaktionen wurden mit einer Lösung von 1 Theil Vanadat auf 200 Theile Schwefelsäuremonohydrat angestellt; nimmt man eben so viel Bihydrat, so beobachtet man theils dieselben, theils anderweitige, theils keine Reaktionen.

Gabriel.

Bericht über Patente

von Rud. Biedermann.

E. Solvay in Brüssel. Neuerungen in der Soda- und Kalifabrikation. (D. P. 23190 vom 7. April 1882.) Das nach dem Ammoniakverfahren erhaltene Bicarbonat macht wegen seiner Neigung, in einen weichen breiigen Zustand überzugehen, und wegen seines geringen Wärmeleitungsvermögens der Calcination desselben viel Schwierigkeit. Die erstere Eigenschaft wird bekanntlich durch Zusatz von calcinirter Soda corrigirt¹⁾. Zur Hebung des zweiten Uebelstandes hat Solvay einen Apparat construirt, in welchem das zu calcinirende Material durch rotirende Schlagarme in Staub zertheilt und umhergeschleudert wird, während die Wände desselben durch eine Feuerung oder durch hoch gespannten Dampf erhitzt werden. Auf diese Weise findet eine fortwährende Erneuerung der Berührung zwischen Bicarbonat und erhitzten Wänden statt, und auch die fortwährend bewegten Gase im Innern des Cylinders übertragen die Wärme. Die entweichenden Gase und Dämpfe treten in eine Kammer, wo mitge-

¹⁾ Vgl. Solvay's D. P. 1631, diese Berichte 1881, S. 2713.