

Referate.

Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

Bestimmung der specifischen Wärme einiger fester organischer Verbindungen; Veränderlichkeit derselben mit der Temperatur von P. de Heen (*Bull. Acad. Belg.* [3] V, 757). Verfasser stellt folgende Resultate zusammen:

S u b s t a n z	Temperatur	Specifische Wärme
Bernsteinsäure	10 — 60	0.3075
»	60 — 92	0.378
Methyloxalat	10 — 35	0.314
Baryumvalerat	54 — 92	0.299
Zinkvalerat	10 — 41	0.307
»	49 — 90	0.379
Calciumbutyrat	10 — 70	0.382
»	70 — 90	0.510
Calciumformiat	10 — 93	0.248
Baryumformiat	10 — 90	0.144
Kaliumacetat	10 — 30	0.290
»	49 — 93	0.375
Natriumformiat	10 — 93	0.292

Die specifische Wärme steigt, wie man sieht, in den meisten Fällen nicht unbeträchtlich mit der Temperatur. Das Kaliumacetat (und in geringerem Grade auch das Zinkvalerat) zeigt ausserdem die merkwürdige Erscheinung, dass die specifische Wärme plötzlich (zwischen 30 und 40°) bedeutend anschwillt, um danach wieder auf einen kleineren stetigen Werth herabzugehen. In jenem Temperaturintervall wird offenbar Wärme zu einer besonderen Disgregationsarbeit verbraucht.

Horstmann.

Ueber die Molekularvolumina flüssiger Substanzen von Robert Schiff (*Ann.* 229, 71—113) ist der erste Theil einer ausführlichen Abhandlung, deren Grundzüge Verfasser in den *Berichten* XV, 1270 bereits mitgetheilt hat. Hier sollen nur die Molekularvolumina ($\frac{M}{D}$) der untersuchten Substanzen erwähnt werden.

	Siedepunkt Grad	Barom. auf 0° reducirt mm	Dichte bei Siede- temperatur	Molekular- volumen
Wasser	100.3	768.1	0.9581	18.74
Secund. Pentan	30.5	760.8	0.6132	117.17
Norm. Hexan	68.6	757.16	0.6142	139.72
Diisobutyl	107.8	751.4	0.6166	184.49
Diisoamyl	159.4	751.9	0.6126	231.31
Amylen	36.3	749	0.6356	109.89
Caprylen	123.4	749.8	0.6306	177.22
Diamylen	156	757.4	0.6611	211.31
Diallyl	59.3	769.3	0.6503	125.82
Benzol	80.1	763.5	0.8111	95.94
Toluol	109.2	763.1	0.7781	117.96
<i>m</i> -Xylol	139.2	759.2	0.7572	139.67
<i>o</i> -Xylol	141	742.8	0.7559	139.91
Aethylbenzol	135.8	758.5	0.7611	138.95
Styrol	143.0	757.2	0.7926	130.91
Propylbenzol	158.5	751.6	0.7399	161.82
<i>p</i> -Aethyltoluol	162.0	756.3	0.7393	161.95
Mesitylen	164.5	759.2	0.7372	162.41
Cymol	173.4	749.5	0.7248	184.46
Terpentinöl	156.1	766.3	0.7421	132.85
Carven	176.5	753.7	0.7132	190.26
Chloroform	60.9	754.3	1.4081	84.65
Tetrachlorkohlenstoff	75.6	753.7	1.4802	103.66
Aethylenchlorid	83.3	749	1.1576	85.24
Aethylidenchlorid	56.7	749.1	1.1142	88.56
Trichloräthan	113.5	753.2	1.2943	102.79
Perchloräthylen	120.0	753.7	1.4484	114.21
Propylchlorid	46.0	753.4	0.8561	91.43
Allylchlorid	44.8	756.2	0.9055	84.24
Chlorbenzol	132.0	762.8	0.9817	114.28

	Siedepunkt Grad	Barom. auf 0° reducirt mm	Dichte bei Siede- temperatur	Molekular- volumen
Chlortoluol	159.8	760.8	0.9351	134.91
Epichlorhydrin	115.8	758	1.0598	87.03
Benzylchlorid	175.0	769.3	0.9453	133.45
Methylalkohol	64.8	763	0.7475	42.71
Aethylalkohol	78.2	762.7	0.7381	62.18
Propylalkohol	97.1	752.4	0.7365	81.29
Isopropylalkohol	81.3	763.3	0.7413	80.76
Norm. Butylalkohol	116.7	747.8	0.7269	101.58
Isobutylalkohol	106.6	763.2	0.7265	101.63
Allylalkohol	96.4	753.3	0.7809	74.10
Amylalkohol	130.5	759.2	0.7154	122.74
Dimethyläthylcarbinol	101.6	762.2	0.7241	121.26
Caprylalkohol	179.0	762	0.6781	191.29
Methylhexylketon	172.3	754.8	0.6843	186.64
Aceton	56.0	752.2	0.7506	77.08
Furfurol	160.5	742.0	1.0025	95.53
Paraldehyd	124.3	751.9	0.8737	150.74
Dimethylacetal	62.7	751.6	0.8013	110.81
Diäthylacetal	103.2	751.9	0.7363	159.90
Buttersäure	161.5	742.6	0.8141	107.85
Isobuttersäure	153.5	743.7	0.8087	108.57
Anisol	155.0	762.3	0.8607	125.18
Phenetol	171.5	762.4	0.8196	148.52
Methylformiat	32.3	754.2	0.9566	62.57
Aethylformiat	53.4	754.5	0.873	84.57
Butylformiat	98.0	759.8	0.7784	130.74
Amylformiat	123.5	759.9	0.7554	153.21
Methylacetat	55.0	754.4	0.8825	83.66
Aethylacetat	75.5	745.5	0.8306	105.70
Aethylchloracetat	144.5	754.2	0.9925	123.09
Aethylchloracetat	157.7	754.6	1.0913	143.44
Aethyltrichloracetat	167.1	754.8	1.1650	163.87
Propylacetat	101.8	758.9	0.7916	128.56
Allylacetat	103.0	753.3	0.8220	121.37

	Siedepunkt Grad	Barom. auf 0° reducirt mm	Dichte bei Siede- temperatur	Molekular- volumen
Butylacetat	112.7	758.8	0.7589	152.51
Amylacetat	138.7	758.6	0.7429	174.59
Methylpropionat	78.5	756.8	0.8422	104.24
Aethylpropionat	98.8	756.9	0.7961	127.83
Propylpropionat	121.4	760.2	0.7680	150.70
Amylpropionat	160.4	762.8	0.7295	196.95
Aethylbutyrat	119.5	759.4	0.7703	150.25
Aethylisobutyrat	110.1	757.3	0.7681	150.68

Pinner.

Das Molekularvolumen der Salzlösungen von W. W. J. Nicol (*Phil. Magaz.* 1883, 16, 121—131). Um Einblick zu gewinnen in die Natur der Lösung und in die Constitution der Salze selbst bestimmt und vergleicht Verfasser das Molekularvolumen, welches er nach der Formel $(xM + n18) : \delta$ berechnet, wo M = das Molekulargewicht des Salzes, x die Anzahl der Salz-moleküle, n diejenige der Wassermoleküle, δ das spezifische Gewicht der Lösung bedeuten; er erfährt hierdurch den Raum, den die die Einheit der Lösung ausmachenden Salz- und Wassermoleküle sammt den sie trennenden Zwischenräumen einnehmen. Der Vergleich gleichstarker d. h. gleichviel Moleküle enthaltender Lösungen ergibt, dass eine Aenderung im Molekularvolumen hervorgerufen wird 1) beim Ersatz von Natrium durch Kalium um + 10.00 bis + 10.56. 2) beim Ersatz von Chlor durch NO_3 in Kalisalzen: um + 10.98 bis + 11.4, in Natriumsalzen um + 11.28 bis 11.51 u. s. w. Die Volumina obiger Elemente resp. Gruppen sind demnach unter obigen Bedingungen unabhängig von der Art, wie sie mit einander combinirt werden, und der Verfasser glaubt schliessen zu können, dass in den verschiedenen Salzlösungen die molekularen Zwischenräume annähernd gleich sind. Mit Hülfe seiner früher (*diese Berichte* XVI, 564, 2160) aufgestellten Theorie erklärt er sodaun, in welcher Weise die Schwankungen der oben angeführten Zahlen mit der Concentration der jedesmal verglichenen beiden Lösungen zusammenhängen; es zeigt sich, dass die Steigerung des Molekularvolumens durch Concentration am grössten ist beim weniger wasserlöslichen Salz; er erklärt die Beobachtung, dass je verdünnter eine Lösung ist, ihr Molekularvolumen um so schneller durch Erwärmung wächst.

Auch bei den Lösungen organischer Substanzen scheinen sich für gleiche Differenzen in der chemischen Formel der Substanz gleiche Unterschiede im Molekularvolumen zu ergeben.

Gabriel.

Notiz über die Krystallisation von Substanzen unter hohem Druck von Ed. Jannettaz, Neel und Clermont (*Bull. soc. chim.* 40, 51—54). In einer Maschine, welche einen Druck von 100 000 kg pro Quadratcentimeter auszuüben gestattete, wurden die betreffenden Substanzen im gepulverten Zustand zusammengepresst; es ergab sich, dass sie nicht krystallisiren: eine grosse Zahl derselben (Metalle, Thone, Graphit, Speckstein u. s. w.) nimmt schiefrige Struktur an und zwar liegen die Schichten senkrecht zur Richtung des Druckes. Die Wärme pflanzt sich besser in der Richtung der Schichten als senkrecht zu derselben fort. (Vgl. W. Spring, *diese Berichte* XVI, 999.)

Gabriel.

Ueber ein neues Kupferoxydelement von F. de Lalande und G. Chaperon (*Bull. soc. chim.* 40, 173—176). Den einen Pol bildet amalgamirtes Zink, den anderen Kupferoxyd, welches sich in einem Kasten aus Eisenblech befindet oder mit Magnesiumoxychlorid-cement vermischet zu festen Stücken geformt ist. Als Erregerflüssigkeit dient 30—40 procentige Kalilauge. Die Details sind durch Holz-schnitte versinnlicht. Dem Element wird Dauer und Ausgiebigkeit nachgerühmt.

Gabriel.

Ueber Gebrüder Boulier's Pyrometer von Ch. Lauth (*Bull. soc. chim.* 40, 108—110). Ein mit Wasserab- und -zuflussrohr versehener Kupfercylinder wird in den erhitzten Raum (Ofen, Muffel u. s. w. eingeführt; das ausfliessende Wasser umspült ein empfindliches Thermometer, dessen Gang die Temperaturschwankungen im erhitzten Raum zu beurtheilen gestattet. Bezüglich der mechanischen Details sei auf das Original verwiesen.

Gabriel.

Die Filtrirung sehr feiner Niederschläge schlägt Lecoq de Boisbaudran (*Compt. rend.* 97, 625) in folgender Weise vor. Man kocht Filtrirpapier mit Königswasser, bis die Masse sich verflüssigt hat, giesst in viel Wasser und wäscht den weissen Niederschlag aus. Zum Gebrauch wird derselbe in Wasser zur dünnen Brühe vertheilt und mit dieser Brühe füllt man das Filter und lässt das Wasser ablaufen. Das Filter bedeckt sich mit einer dichten Haut, welche Niederschläge, wie Schwefel in Emulsion u. s. w., zurückhält.

Pinner.

Antwort auf eine Bemerkung des Hrn. J. E. Reynolds über das Atomgewicht des Berylliums von T. S. Humpidge (*Royal soc.* XXXV, 358) richtet sich gegen die in *diesen Berichten* 2494 erwähnte Kritik.

Schertel.

Ueber homologe Spectra von W. N. Hartley (*Chem. Soc.* 1883, 390—400). Verfasser giebt die Beschreibung und Zeichnung der Spectra des Magnesium, Zink, Cadmium, Kupfer, Silber, Aluminium, Bor und Silicium. In den Resultaten der Vergleichung derselben,

über welche im Auszuge nicht berichtet werden kann, glaubt er eine Stütze für die Ansicht zu finden: »dass Elemente, deren Atomgewichte um constante Grössen differiren und deren chemischer Charakter ähnlich ist, in Wahrheit homologe sind, oder mit anderen Worten, dass sie aus Materie gleicher Art in verschiedenen Graden der Condensation bestehen.«

Schertel.

Ueber das Spectrum von Bor und Silicium von W. N. Hartley (*Royal Soc.* XXXV, 301—304).

Schertel.

Einwirkung des Salzsäuregases auf Sulfate von C. Hensgen (*Rec. trav. chim.* 2, 124—125; aus *Acad. Royal Belg.*, 30. Juni 1883). An frühere Versuche anschliessend (*diese Berichte* X, 259; XI, 1775, 1778) hat Verfasser die Einwirkung des Chlorwasserstoffs auf die trockenen Sulfate von Blei, Zink, Nickel, Cobalt, Chrom, Eisen (Fe_2O_3) und Silber untersucht: keines derselben wird dabei in der Kälte oder bei 100° angegriffen, ausgenommen das Silbersulfat, welches bei gewöhnlicher Temperatur 2 Moleküle Salzsäure aufnimmt und unter starker Erwärmung in das Chlorid übergeht. Selbst bei 300° tritt die umgekehrte Reaktion (wie beim Kupfersulfat) nicht ein. Blei- und Kupfersulfat werden erst sehr nahe den Temperaturen, bei denen sie in Oxyd und Schwefelsäure zerfallen, d. h. bei 250 — 300° resp. 225 — 250° , durch Salzsäure angegriffen.

Gabriel.

Ueber einige Reaktionen des Tellurs von Eug. Demarçay (*Bull. soc. chim.* 40, 99—100). Die Lösung der Tellurüre scheint schwach gelblich zu sein, nicht, wie angegeben wird, violettroth; diese Färbung geht nämlich in jene über durch Einwirkung reducirender Mittel und rührt gewiss von einem Suboxyd her. Durch 48stündige Einwirkung von Jodmethyl auf gepulvertes Tellur bei etwa 80° erhält man Tellurdimethyljodid.

Gabriel.

Die Umwandlung von Kohlenoxyd in Kohlensäure durch aktiven, d. h. nascirenden Sauerstoff von Albert R. Leeds (*Chem. News* 48, 25—29). J. Remsen und Keiser haben die früher von dem Verfasser beschriebene Oxydation des Kohlenoxydes durch über feuchtem Phosphor befindliche Luft bei gewöhnlicher Temperatur (*diese Berichte* XII, 1836) auf Grund eines von ihnen angestellten Versuches bestritten (siehe *diese Berichte* XVI, 1095). Verfasser hat seinen früheren Versuch, bei welchem die Gefahr einer Berührung von Ozon mit organischen Körpern so gut wie ausgeschlossen blieb, wiederholt und wieder die Bildung von Kohlensäure beobachtet.

Schertel.

Ueber die Einwirkung von Kaliumpermanganat auf einige Schwefelverbindungen von M. Hönig und E. Zatzek (*Monatsh. für Chem.* 4, 738—752). Wegen der Widersprüche in den Angaben

früherer Forscher in Betreff der Oxydirbarkeit der Sulfide und der Salze der niederen Sauerstoffverbindungen des Schwefels mittelst Kaliumpermanganat haben die Verfasser die Untersuchung dieses Gegenstandes wieder aufgenommen. 1) Unterschweifligsaure Alkalien werden durch Chamäleonlösung in essigsaurer Lösung nur unvollkommen oxydirt, es entsteht neben Schwefelsäure Dithionsäure und zwar in um so grösserer Menge, je mehr Essigsäure frei vorhanden ist. Etwas besser gestaltet sich die Oxydation bei Anwendung neutraler Flüssigkeiten und sie ist vollständig bei Anwesenheit freien Alkalis oder dessen Carbonats. In den beiden letzten Fällen von Anfang an, in saurer Lösung erst im Verlaufe der Reaktion, scheidet sich ein Braunsteinniederschlag ab, der bei Verwendung von neutralen und alkalischen Flüssigkeiten die Zusammensetzung $\text{KH}_3\text{Mn}_3\text{O}_8$ besitzt (nicht wie Morawski und Stingl bei anderer Gelegenheit, vergl. *diese Berichte* XI, 1933, angeben, $\text{KH}_3\text{Mn}_4\text{O}_{10}$). 2) Schwefligsaure Alkalien werden in saurer Lösung unvollkommen, in neutraler und alkalischer vollkommen oxydirt. Dagegen ist die Menge des Kaliumpermanganats, welche zur vollständigen Oxydation der Sulfite erfordert wird, abhängig von der Concentration der Permanganatlösung, und um so bedeutender, je concentrirter die Lösung ist. Die Manganniederschläge, welche hierbei erhalten werden, besitzen wechselnde Zusammensetzung. 3) Schwefelalkalien werden in der Kälte unvollständig oxydirt, es entstehen neben Schwefelsäure Schwefel und Trithionsäure; in der Kochhitze werden sie so gut wie vollständig oxydirt.

Pinner.

Ein Beitrag zur Geschichte der Constitution des Bleichkalkes von L. Trant O'Shea (*Chem. Soc.* 1883, 410—424). Verfasser weist zunächst durch eine Versuchsreihe nach, dass die von Stahlschmidt (*diese Berichte* VII, 869) aufgestellte Formel der bleichenden Verbindung $\text{Ca} \cdot \text{OH} \cdot \text{OCl}$ mit den Analysen von Bleichkalken nicht im Einklange sei (was Lunge und Schäppi, deren Arbeiten dem Verfasser unbekannt zu sein scheinen, bereits mit genügender Schärfe gethan hatten (siehe *Dingl. Journ.* 237, 63 und Wagner, *J. B.* 1881, 281, d. Ref.). In einer weiteren Versuchsreihe wurde Chlorkalk mit absolutem, über Kalk destillirtem Alkohol erschöpft, um Chlorcalcium zu lösen und der unlösliche Rückstand analysirt. Da sich in demselben der gebundene Kalk zur Gesamtmenge des Chlors wie 1:2 zum wirksamen Chlor wie 1:1 und das wirksame Chlor zum Gesamtchlor wie 1:1 verhält, so ist damit eine weitere Stütze für Odlings Formel gewonnen.

Die Lösung von Bleichkalk wurde in ein grösseres Gefäss mit Wasser gestellt und diffundiren gelassen. Es diffundirte die bleichende Verbindung langsamer als das Chlorcalcium. Dadurch ist die Spal-

tung der Verbindung $\text{Ca} \begin{matrix} \text{O} \\ \text{Cl} \end{matrix}$ durch Wasser in unterchlorigsauren Kalk und Chlorcalcium veranschaulicht.

Schertel.

Ueber die Stellung des Thalliums in der chemischen Systematik und dessen Vorkommen im Sylvin und Carnallit von Kalusz von Julian Schramm (*Ann. Chem. Pharm.* 219, 374—384). Verfasser hat im Carnallit von Kalusz spektroskopische Spuren von Rubidium und von Thallium, im Sylvin Spuren von Thallium, aber kein Rubidium und kein Cäsium gefunden. Im Kainit konnten in beiden Mineralien weder Thallium, noch Rubidium, noch Cäsium aufgefunden werden. Verfasser zählt das Thallium auf Grund aller bisherigen Erfahrungen über dasselbe zu den Alkalien.

Pinner.

Organische Chemie.

Ueber verschiedene Fälle von Atomumlagerungen im Molekül von Arthur Michael (*Amer. chem. journ.* 5, 203—204). Sogenannte Atomumlagerungen lassen sich oft durch Zwischenreaktionen erklären. Verfasser giebt z. B. für die Bildung des secundären (statt des primären) Propylalkohols aus Zinkmethyl und Aethylenjodhydrin (Butlerow und Ossokin, *Ann.* 145, 257) folgende Reaktionsgleichungen: $\text{CH}_2\text{J} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OZnCH}_3 = \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{OZnCH}_3 + \text{HJ} = \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{OH} + \text{ZnJCH}_3$; $\text{CH}_2 \cdot \text{CHOH} = \text{CH}_3 \cdot \text{COH}$; $\text{CH}_3 \cdot \text{COH} + \text{Zn}(\text{CH}_3)_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)(\text{OZnCH}_3)$ u. s. w. Der Bildung von Fumarsäureäther aus Maleinsäureäther und Jod (Anschütz, *diese Berichte* XII, 2282) geht gewiss (in Folge der Entstehung geringer Mengen Jodwasserstoffsäure) die Bildung von Jodbernsteinsäureäther voran. Die Umwandlung von Hydrazobenzol in Benzidin durch Säuren wird durch die Annahme einer vorangehenden Bildung von $(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NHNHCl})_2$ erklärt, welches in $2\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ und 2Cl zerfällt; das Chlor verkettet nun unter Elimination von Wasserstoff je 2 Phenylkerne. Der Bildung von Diazobenzol geht vielleicht diejenige von $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \begin{matrix} \text{NOH} \\ \text{ONO}_2 \end{matrix}$ voraus.

Gabriel.

Ueber einige Kohlenwasserstoffe der Sumpfgasreihe von Br. Lachowicz (*Ann.* 220, 168—188). Um die Constitution einiger aus dem galizischen Petroleum isolirten Kohlenwasserstoffe zu erkennen, hat Verfasser zur Vergleichung mit den natürlich vorkommenden Verbindungen das Decan und das Octan synthetisch dargestellt, und diese in möglichst chemisch reinen Zustand übergeführt. So wurde

das Diisoamyl, $C_{10}H_{22}$, bereitet, indem aus käuflichem Amylalkohol durch Fraktionirung der bei $130.5\text{--}131.5^{\circ}$ siedende, als optisch inactiv befundene Antheil in das Bromid übergeführt wurde. Dieses zeigt erst nach Behandlung mit Phosphorsäureanhydrid den richtigen Siedepunkt bei 734.4 mm Barometerstand 120.6° , und besitzt bei 22° die Dichte 1.2058 . Durch Behandlung mit Chlorcalcium oder entwässertem Kupfersulfat kann das Bromid nicht völlig wasserfrei erhalten werden und siedet dann bei $118.2\text{--}119.2^{\circ}$. Das mittelst Natrium aus dem Bromid gewonnene Diisoamyl siedet constant bei 157.1° (Barometerstand 732.8 mm) und besitzt bei 22° die Dichte 0.72156 . Es hat angenehmen, sehr schwachen Geruch, gar keinen Geschmack, entzündet sich erst nach dem Erwärmen auf 53° , löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in 12 Theilen Eisessig, wird weder von Schwefelsäure noch von Salpetersäure angegriffen und ist optisch inactiv. Durch Einwirkung von Brom, welches im direkten Sonnenlicht heftig, im zerstreuten Licht langsam wirkt, erhält man eine schwarze Flüssigkeit, aus der selbst bei der Destillation im Vacuum kein Decylbromid isolirt werden konnte, da sich dieses stets unter Bromwasserstoffabspaltung in Decylen verwandelte. Das Decylen wurde als stark aromatisch riechende, bei $161.2\text{--}162^{\circ}$ siedende Flüssigkeit (Barometerstand 744 mm) von der Dichte 0.7387 bei 20° erhalten.

Das normale Decan wurde durch Einwirkung von Natrium auf ein mit Benzol verdünntes Gemisch von Octylbromid mit überschüssigem Aethylbromid als ein bei $169\text{--}170^{\circ}$ siedendes Oel (Barometerstand 742 mm) von der Dichte 0.73097 bei 18° erhalten. Es ist geschmacklos, fast geruchlos, und besitzt dieselbe Löslichkeit wie Diisoamyl. Es entzündet sich nach dem Erwärmen auf 55° . Als Nebenprodukt wurde hierbei das Dioctyl, $C_{16}H_{34}$, als bei $19\text{--}20^{\circ}$ schmelzende Krystallmasse gewonnen.

Das secundäre Octylbromid ist, entgegen den bisherigen Angaben, in reinem Zustande durchaus nicht bei der Destillation zersetzbar, es siedet constant bei $187.5\text{--}188.5^{\circ}$ (Barometerstand 741 mm), besitzt orangeähnlichen Geruch und beginnt erst bei 260° sich zu zersetzen. Seine Dichte ist 1.0989 bei 22° . — Das daraus dargestellte Octylen siedet constant bei 122.4° (739 mm Luftdruck), hat die Dichte 0.7222 bei 22° und besitzt angenehmen Geruch. — Aus secundärem Octylbromid und Aethylbromid konnte kein Decan dargestellt werden, dagegen entsteht hierbei das secundäre Dioctyl als dicke, bei $262\text{--}263^{\circ}$ siedende Flüssigkeit vom specifischen Gewichte 0.80011 bei 18° .

Pinner.

Ueber die Bestandtheile des galizischen Petroleums von Br. Lachowicz (*Ann.* 220, 188—206). Aus den niedrig siedenden Antheilen des galizischen Petroleums hat Verfasser an gesättigten

Kohlenwasserstoffen isolirt 1) das Isopentan (Sdp. 29—30°), das von Brom nicht angegriffen und durch Chlor in ein bei 99.8—100.5° siedendes Chlorid von der Dichte 0.8703 bei 20° übergeführt wird; 2) das normale Pentan (Sdp. 37°, $d = 0.6267$ bei 14°), welches durch Chlor in zwei Chlorüre verwandelt wird, eines vom Sdp. 106° und der Dichte 0.8732 bei 20° und ein zweites vom Sdp. 104°; 3) ein Hexan vom Sdp. 60—61°; 4) ein Hexan vom Sdp. 70° und der Dichte 0.6985 bei 14°; 5) ein Heptan vom Sdp. 98.2—99.4° in nicht ganz reinem Zustande; 6) ein Nonan vom Sdp. 147.5—148.5°; schliesslich 7) ein Decan vom Sdp. 162—153° und ein Decan vom Sdp. 162—163°.

Kohlenwasserstoffe der Aethylenreihe enthält das galizische Petroleum nicht und Verfasser hält es für wahrscheinlich, dass auch das Petroleum anderer Fundorte ursprünglich keine derartigen Kohlenwasserstoffe enthalte, sondern dass diese erst durch Zersetzung der hochsiedenden Antheile des Petroleums in dasselbe gelangen.

Dagegen konnte er in seinem Petroleumbenzin aromatische Kohlenwasserstoffe, Benzol, Toluol, Xylol, Mesitylen, durch Ueberführung derselben in ihre Nitroverbindungen mit Sicherheit nachweisen.

Endlich glaubt Verfasser auf die Anwesenheit der hydrürten, aromatischen Kohlenwasserstoffe aus dem höheren specifischen Gewicht der einzelnen Fraktionen seines Petroleums nach Entfernung der aromatischen Kohlenwasserstoffe schliessen zu können.

Pinner.

Ueber den Einfluss des asymmetrischen Kohlenstoffatoms auf die vom activen Amylalkohol derivirenden Aethane von Feodor Just (*Ann.* 220, 146—157). Verfasser hat versucht, eine Reihe von Derivaten des optisch activen Amylalkohols darzustellen, um sie auf ihre Activität zu prüfen. Bekanntlich hat Le Bel das Amyljodid in Methylamyl, d. h. Methyläthylmethan, übergeführt, so die Asymmetrie des einen asymmetrischen Kohlenstoffs im Amylalkohol aufgehoben und gefunden, dass in der That das so entstandene Produkt optisch inactiv ist. Der active Amylalkohol wurde nach Le Bel's Verfahren durch Einwirkung von Salzsäuregas auf käuflichen Amylalkohol dargestellt und zeigte in 200 mm langer Schicht eine Linksdrehung von 4.6°. Sein Jodür besass eine Rechtsdrehung von 7.51° bei 16°. Das Methylamyl vermochte jedoch Verfasser nicht daraus darzustellen. Das durch Zink und Salzsäure daraus gewonnene Pentan, Dimethyläthylmethan, welches bei 30° siedete und die Dichte 0.6375 bei 13° besass, zeigte aber ebenfalls nicht die geringste Spur von Drehung. Das aus Amyljodür und Aethyljodür mittelst Natrium dargestellte Methyläthylpropylmethan siedet bei 91° und hat die Dichte 0.6895 bei 20°.

Dieser Kohlenwasserstoff, in welchem also die Asymmetrie des Kohlenstoffs erhalten ist, ist optisch activ und dreht in 200 mm langer Schicht 5.39° nach rechts. Ferner ist das aus dem Amyljodür dargestellte Diamyl, welches bei 160° siedet und die Dichte 0.7463 bei 22° besitzt, optisch activ und drehte in 200 mm langer Schicht bei 22° 12.97° nach rechts.

Pinner.

Ueber einige Umsetzungen tertiärer Alkyljodüre von Karl Bauer (*Ann.* 220, 158—168). Die von Dobbin zuerst beobachtete allmähliche Umsetzung des tertiären Butyljodürs mit Wasser bei gewöhnlicher Temperatur ist, wie Verfasser gefunden hat, für die tertiären Alkyljodüre eine allgemeine. So setzt sich tertiäres Amyljodür beim Schütteln mit Wasser schon innerhalb einer halben Stunde in Jodwasserstoff und Aethylmethylcarbinol um. Auch Methylalkohol setzt sich mit tertiärem Amyljodür bei zweistündigem Erhitzen auf 100—110° um zu Jodmethyl und tertiärem Amylalkohol, mit tertiärem Butyljodür aber erst nach achtstündigem Erhitzen in Jodmethyl und Trimethylcarbinol. Methylacetat setzt sich bei siebenstündigem Erhitzen mit tertiärem Amylalkohol um zu Jodmethyl, Amylen und Essigsäure, mit tertiärem Butyljodür bei 10stündigem Erhitzen zu Jodmethyl, Butylen und Essigsäure.

Pinner.

Einwirkung von Ammoniak auf Propionaldehyd von Alfred Waage (*Monatsh. für Chem.* 4, 708—732). Leitet man trockenes Ammoniakgas in eine durch Kältemischung abgekühlte Lösung von Propionaldehyd in Petroleumäther, so scheidet sich als weisser flockiger Niederschlag Propionaldehyd-Ammoniak ab. Sobald derselbe aber aus der Kältemischung herausgenommen wird, zerfließt er und theilt sich in zwei Schichten von denen die untere aus Wasser besteht, welches von der oberen Flüssigkeit beträchtliche Mengen gelöst erhält, während die obere ein schwach gelbes, in Wasser ziemlich lösliches, höchst widerlich riechendes beim Stehen dickflüssiger und dunkler werdendes Oel ist. Beim Stehen an der Luft durch Kohlensäureanziehung, schneller beim Durchleiten von Kohlensäure lässt dieses Oel grosse asymmetrische Tafeln sich ausscheiden, welche in Aether, Alkohol, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff löslich, in Wasser unlöslich sind, bei 74° schmelzen und die Zusammensetzung, $C_{15}H_{29}N_3$, besitzen. Ueber den Schmelzpunkt hinaus erhitzt, zersetzt sich die Verbindung; ebenso wird sie mit Heftigkeit durch Mineralsäuren zersetzt und zwar entstehen in letzterem Falle Propionaldehyd, Methyläthylacrolein, $C_8H_{10}O$, Ammoniak und Parvolin, $C_9H_{13}N$, nach quantitativ durchgeführten Versuchen in solchen Mengen, dass die Zersetzung nach der Gleichung erfolgt: $2C_{15}H_{29}N_3 + 6H_2O = 5C_3H_6O + C_6H_{10}O + 5NH_3 + C_9H_{13}N + H_2$. Ueber den Verbleib des Wasserstoffs hat Verfasser jedoch nichts ermitteln können. Der Verbindung,

$C_{15}H_{29}N_3$, schreibt Verfasser die Constitution, $C_3H_6 : N . C_3H_4 . NH . C_3H_6 . N : C_6H_{10}$, zu. Die Rolle, welche die Kohlensäure bei der Entstehung dieser Verbindung spielt, konnte ebenfalls nicht ermittelt werden.

Durch Erhitzen des Rohöls in geschlossenen Röhren auf 230° erhielt Verfasser als Zersetzungsprodukte neben basischen Körpern neutrale Oele. Der Röhreninhalt wurde angesäuert, die neutralen Körper mit Wasserdampf überdestillirt, der Rückstand alkalisch gemacht und gleichfalls überdestillirt. Aus den neutralen Oelen, welche von $120-200^{\circ}$ siedeten, konnte keine einheitliche Substanz isolirt werden, die basischen Oele schieden sich in einen bei 160° siedenden Antheil, den Verfasser aus der theilweisen Analyse des Platinsalzes als Picolin anspricht, und in einen bei $198-200^{\circ}$ (corr.) siedenden Theil, der die Hauptmenge bildete und als Parvolin sich erwies. Letzteres, durch fractionirtes Umkrystallisiren des Platinsalzes gereinigt, ist eine farblos bleibende, stark lichtbrechende, intensiv aromatisch riechende, äusserst bitter schmeckende Flüssigkeit, die Fichtenholz gelb färbt, mit Pikrinsäure eine in gelben Blättchen krystallisirende, bei 149° schmelzende Verbindung, mit Tannin eine in Alkohol leicht lösliche, flockige Fällung, mit Phosphorwolframsäure eine bläulich weisse, mit Kaliumquecksilberjodid eine gelblich weisse Fällung, mit Jodjodkalium eine braune mit Kaliumwismuthjodid eine dunkelbraune Fällung giebt und ein zerfliessliches Golddoppelsalz liefert.

Dieselben beiden Basen erhält man auch beim Erhitzen der Verbindung, $C_{15}H_{29}N_3$, auf 200° und zwar in besserer Ausbeute, als bei der Zersetzung derselben durch Säuren. Ferner werden dieselben ebenso wie die neutralen Produkte erhalten beim Erhitzen des mit Ammoniakgas gesättigten Condensationsproductes des Propylaldehyds, des $C_6H_{10}O$, auf 150° .

Bei der Oxydation des Parvolins mit Kaliumpermanganat entsteht eine Pyridinbicarbonsäure, $C_7H_5NO_4$. Die vom Braunstein abfiltrirte Lösung wurde eingedampft, mit Schwefelsäure genau neutralisirt und mit Cadmiumsulfat, das Cadmiumsalz $C_7H_5NO_4Cd + 4H_2O$ als krystallinischer Niederschlag erhalten, aus dem die freie Säure als eine in kreibigen, mikroskopischen Nadeln krystallisirende, bei 219° schmelzende Substanz gewonnen wurde. Sie giebt mit Eisenvitriol rothe Farbenreaktion, giebt mit Bleizucker einen nur in Salpetersäure löslichen Niederschlag und mit Kupferacetat eine blaugrüne, wasserfreie Fällung. Ihrem Schmelzpunkt nach scheint sie mit Lutidinsäure identisch zu sein. Bei der Destillation mit Kalk liefert sie Pyridin.

Bemerkungen des Verfassers über die Stickstoffbestimmungen nach Dumas können hier übergangen werden.

Plauer.

Methyl- β -Butylketon und einige seiner Derivate von Joh. Wislicenus (*Ann.* 219, 307—321). Durch Verseifen des Methyläthylacetessigäthers hat Verfasser neben Methyläthyllessigsäure das Methyl- β -butylketon, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5$, als bei 118° siedendes, pfefferminzartig riechendes Oel ($d = 0.8181$ bei 14°) erhalten. Durch Einwirkung von Natrium auf die ätherische und auf Wasser aufschwimmende Lösung des Ketons wurde daraus das Methyl- β -butylcarbinol, $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}$, als bei 134° siedendes Oel ($d = 0.8307$ bei 18°) und das entsprechende Pinakon, $\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{O}_2$, als zähe, bei $248—250^\circ$ siedende Masse, die durch Schwefelsäure anscheinend in zwei Pinakoline, $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}$, (Sdp. 217—223) umgewandelt wird, gewonnen. Das Carbinol wurde darauf durch Sättigen mit Jodwasserstoffgas in das nicht destillirbare Jodid übergeführt und dieses mit Zink und Essigsäure reducirt. Hierbei findet jedoch kein glatter Uebergang in das Methyläthylmethan statt, sondern die Reaktion verläuft wie es scheint im Sinne der Gleichung $2\text{CH}_3 \cdot \text{CHJ} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{C}_2\text{H}_5 + \text{Zn} = \text{ZnJ}_2 + \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5 + \text{CH}_3 \cdot \text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{C}_2\text{H}_5$. Das Reaktionsprodukt nämlich liefert bei der Fraktionirung ein zwischen $63—65^\circ$ siedendes Gemenge von Hexan und Hexylen, welches sowohl mit Schwefelsäure wie mit Jodwasserstoff behandelt, das reine Hexan (Methyldiäthylmethan) als ein petroleumartig riechendes, bei 64° siedendes Oel ($d = 0.6765$) liefert. Neben dieser Fraktion erhält man bei $115—130^\circ$ siedende Oele, aus denen sich bei $122—122.5^\circ$ siedendes Methyläthylcarbinol isoliren liess (durch die Einwirkung des Wassers oder der Säure auf das Hexylen entstanden), ferner bei $196—199^\circ$ siedendes Dihexylen und noch höher siedende Condensationsprodukte.

Pinner.

Untersuchungen über monohalogensubstituirte Crotonsäuren. Zersetzung mit Alkalien von Richard Friedrich (*Ann.* 219, 322—368). Da nach den Untersuchungen von Fittig und von Erlenmeyer bei der Zersetzung der Monochlor- und Monobromfett-säuren durch Alkalien ganz bestimmte Gesetze obwalten, indem die in der α -Stellung substituirten Säuren hierbei Oxysäuren, die in der β -Stellung substituirten hauptsächlich unter Abspaltung von Halogenwasserstoff ungesättigte Säuren der Acrylsäurereihe, daneben noch unter Kohlensäureabspaltung einen ungesättigten Kohlenwasserstoff, endlich die in der γ -Stellung substituirten Säuren die in ihre Lactone leicht übergehenden γ -Oxysäuren liefern, hat Verfasser versucht, ob derartige Gesetzmässigkeiten auch bei den monohalogensubstituirten Säuren der Acrylsäurereihe vorhanden sind und die β -Chlorisocroton-säure vom Schmelzpunkt 59.5 , die β -Chlorcrotonsäure vom Schmelzpunkt 94.5 , die α -Chlorcrotonsäure vom Schmelzpunkt 97.5° und die α -Methyl- β -Chlorcrotonsäure vom Schmelzpunkt 69.5° mit Alkalien zersetzt.

Beim Erwärmen der β -Chlorisocrotonsäure $\text{CH}_2=\text{CCl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ mit concentrirter alkoholischer Kalilauge tritt bei $115-120^\circ$ unter geringem Schäumen Reaktion ein. Das in Wasser aufgenommene Reaktionsprodukt wird mit Aether überschichtet und mit so viel Schwefelsäure, als zur Bildung von neutralem Sulfat erforderlich ist, versetzt und die ätherische Lösung bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten gelassen. Dabei scheidet sich eine gegen Mineralsäuren sehr empfindliche Säure $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_3$, Aethoxycrotonsäure, in weissen anscheinend monoklinen Prismen aus, die bei 137.5° unter Gasentwicklung schmelzen, deren Kaliumsalz aus Wasser in langen, spiessigen Nadeln mit $3\text{H}_2\text{O}$ krystallisirt, deren Ammoniumsalz beim Verdunsten seiner Lösung alles Ammoniak verliert und deren neutrale Lösung mit Blei-, Kupfer-, Zink-, Eisen-, Kobalt-, Nickel-, Mangan- und Cadmiumsalzen Niederschläge giebt. Das als Fällung zu erhaltende Silbersalz liefert mit Jodäthyl den Aethyläther der Säure $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_3$, welcher in anscheinend rhombischen, bei 30° schmelzenden und bei 24° erstarrenden Tafeln krystallisirt. Neben der Aethoxycrotonsäure konnte nur etwas aus ihr in secundärer Reaktion entstandene Essigsäure nachgewiesen werden. Genau dieselben Produkte erhält man bei der Einwirkung von Natriumäthylat auf Chlorisocrotonsäure bei $115-135^\circ$. Eine methylalkoholische Kalilösung giebt bei gleicher Behandlung mit der Chlorisocrotonsäure die Methoxycrotonsäure, $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_3$, welche bei 128.5° unter Gasentwicklung schmilzt, vor dem Schmelzen sublimirt und leicht in Alkohol und Aether, nicht in Wasser löslich ist. — Die Aethoxycrotonsäure zersetzt sich schon beim schwachen Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure in Kohlensäure, Aceton und Alkohol ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_3\text{H}_6\text{O} + \text{C}_2\text{H}_6\text{O} + \text{CO}_2$), beim Erhitzen mit Kali auf 230° in Essigsäure und Alkohol.

Erhitzt man die β -Chlorisocrotonsäure mit wässriger Kalilauge, so entsteht neben etwas Aceton, welches in um so geringerer Menge aufzutreten scheint, je verdünnter die Lauge ist, die bekannte bei 76.5° schmelzende Tetrolsäure, $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2$.

Auf β -Chlorcrotonsäure, $\text{CH}_3 \cdot \text{CCl}=\text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$, wirkt Natriumäthylat schon bei $70-80^\circ$ ein und erzeugt daraus die oben beschriebene, bei $137-138^\circ$ schmelzende Aethoxycrotonsäure, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_3$. Concentrirte Kalilauge zersetzt die Chlorcrotonsäure lediglich in Aceton und Kohlensäure, verdünnte Kalilauge dagegen in Tetrolsäure.

Die α -Chlorcrotonsäure aus Butylchloral wird von Natriumäthylat bei 215° noch nicht zersetzt, von concentrirter Kalilauge bei 200 bis 225° in Essigsäure, Oxalsäure, Kohlensäure und eine syrupartige Säure, anscheinend $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$, zerlegt.

Die α -Methyl- β -chlorcrotonsäure, $\text{CH}_3 \cdot \text{CCl}=\text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2\text{H}$, aus Methylacetessigäther und Phosphorpentachlorid bereitet, liefert ein in Alkohol leicht lösliches undeutlich krystallisirendes Magnesium-

salz, $(C_5H_6ClO_2)_2Mg + 1\frac{1}{2}$ oder $2H_2O$ und ein ebenfalls in Alkohol leicht lösliches Zinksalz, $(C_5H_6ClO_2)_2Zn + 1\frac{1}{2}H_2O$. Mit Natriumäthylat auf $150-160^\circ$ erhitzt, giebt die Säure α -Methyl- β -Aethoxycrotonsäure, welche aus Aether in undeutlichen Prismen krystallisirt, bei $131-133^\circ$ schmilzt und durch verdünnte Säuren leicht zersetzt wird. Durch concentrirte Kalilauge wird die Methylchlorcrotonsäure bei $140-160^\circ$ in Methyläthylketon und Kohlensäure zerlegt, durch verdünnte Kalilauge nicht verändert.

Wegen der Gleichheit der Zersetzungsprodukte durch Alkalien nimmt Verfasser an, die β -Chlorisocrotonsäure habe die Constitution $CH_3 \cdot CCl=CH \cdot CO_2H$ und sei nur physikalisch isomer der β -Chlorcrotonsäure. Letztere (Schmelzpunkt 94.5°) geht, wie ein besonderer Versuch zeigte, beim 20stündigen Erhitzen auf $150-160^\circ$ in erstere (Schmelzpunkt 59.5°) über.

Pinner.

Versuche zur Darstellung einer α -Chlorcrotonsäure von Richard Friedrich (*Ann.* 219, 368—374). Um die Constitution der aus Butylchloral erhältlichen Monochlorcrotonsäure als $CH_3 \cdot CH:CCl \cdot CO_2H$ sicherzustellen, hat Verfasser zunächst auf Tetrolsäure Salzsäure einwirken lassen, dadurch zwar eine Chlorcrotonsäure als Additionsprodukt erhalten, aber lediglich die bei 94.5° schmelzende β -Chlorcrotonsäure. Dagegen gelang es, durch Einleiten von Chlor in Crotonsäure, eine Dichlorbuttersäure, $CH_3 \cdot CHCl \cdot CHCl \cdot CO_2H$, und aus dieser durch Erhitzen unter Salzsäureabspaltung ein Gemenge von zwei Chlorcrotonsäuren zu erhalten, von denen die β -Chlorcrotonsäure durch Erwärmen mit verdünnter Kalilauge auf $80-90^\circ$ leicht zerstört werden konnte, so dass die α -Säure zurückblieb. Diese erwies sich nun identisch mit der aus Butylchlorid erhaltenen.

Pinner.

Ueber die Bildung der Blausäure von K. W. J. Schoor (*Rec. trav. chim.* 2, 125—126, aus *Nieuw Tijdschr. v. Pharm.* van Haaxmann en Legebeke, Juni 1883, 163). Zahlreiche Fälle, welche der Verfasser aufzählt, führen ihn zu der Vermuthung, dass sämtliche Substanzen, welche Chloro-, Bromo- oder Jodoform liefern, mit Salpetersäure behandelt Blausäure geben, beide Reaktionen sollen durch die Gruppe C_2H_2 bedingt sein.

Gabriel.

Ueber eisenfreies Rhodanaluminium von Gottlieb Stein (*Dingl. Journ.* 250, 36—37). Das im käuflichen Rhodanaluminium enthaltene Eisen ist meist als $Fe_2(CNS)_6$ vorhanden, welches sich in Aether mit rother Farbe löst; es kann durch mehrmaliges Ausschütteln mit Aether der Rhodanaluminiumlösung entzogen und nach dem Verdunsten der Extrakte im Rückstand bestimmt werden.

Gabriel.

Cyansilber-Silbernitrat von C. L. Bloxam (*Chem. News* 48, 154). Das durch Auflösen von Silbercyanid in concentrirter heisser

Silbernitratlösung von Wöhler dargestellte und als $\text{AgNO}_3 + 2\text{AgCN}$ beschriebene Doppelsalz ist nach des Verfassers Versuchen nach der Formel $\text{AgCN} \cdot 2\text{AgNO}_3$ zusammengesetzt.

Schertel.

Eine Reaktion zwischen Cyanquecksilber und Silbernitrat in Gegenwart von Ammoniak von C. L. Bloxam (*Chem. News* 48, 161). Wird eine starke Lösung von Silbernitrat mit Ammoniak vorsichtig versetzt, bis sich der Niederschlag eben wieder löst und dann allmählich eine Lösung von Cyanquecksilber zugegeben, so entsteht ein Niederschlag seidenartiger Nadeln, welchem die Formel $2\text{HgO} \cdot \text{HgCy}_2 \cdot 7\text{AgCy}$ zukommt.

Schertel.

Ueber die Einwirkung des Jodmethyls auf Leucin und analoge Substanzen von G. Koerner und A. Menozzi (*Gazz. chim.* XIII, 342—350). Leucin (aus Casein bereitet) wird, ähnlich dem Tyrosin, (vergl. *diese Berichte* XV, 529) durch Behandlung mit Jodmethyl und Kalihydrat (je 3 Moleküle auf 1 Molekül Leucin) in ein aus absolutem Alkohol in feinen Nadeln krystallisirendes Kaliumsalz des Trimethylleucinjodids, $\text{C}_5\text{H}_{10} \left\langle \begin{array}{l} \text{N}(\text{CH}_3)_3\text{J} \\ \text{COOK} \end{array} \right.$, verwandelt. Eine Lösung von Jod in Jodwasserstoffsäure scheidet aus letzterem Salz das Jodid des Leucinbetaäns, $\text{C}_5\text{H}_{10} \left\langle \begin{array}{l} \text{N}(\text{CH}_3)_3\text{J} \\ \text{COOH} \end{array} \right.$, in sternförmig vereinigten in Wasser leicht löslichen Prismen (Schmp. 191°) ab. Wird dieses Jodid mittelst Silberoxyd entjodet, so entsteht eine alkalische Flüssigkeit, welche sich durch Destillation spaltet in Trimethylamin und eine mit Wasserdampf flüchtige Säure, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2$, die der Hydrosorbinsäure ähnlich ist, aber nicht mit ihr identificirt werden konnte. In kleiner Menge bildet sich nebenbei Leucinsäure, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_3$ (Schmp. 72°). Die analogen, aus synthetischem Leucin (aus Isovalerialaldehyd) mittelst Jodmethyl dargestellten Körper sind den vorher beschriebenen sehr ähnlich, aber nicht mit ihnen identisch. — Die Fähigkeit, bei Einwirkung von Jodmethyl und Kalihydrat beständige Kaliumsalze der Trimethyljodide zu bilden, besitzt auch das Glycocoll und α -Alanin, sie scheint mithin eine ziemlich allgemeine Eigenschaft der Amidosäuren zu sein.

Döbner.

Zur Synthese des Lecithins von F. Hundeshagen (*Journ. pr. Chem.* 28, 219—255). Bei dem, vorläufig noch nicht gelungenen, Versuch der Synthese des Lecithins ging der Verfasser von der Distearylglycerinphosphorsäure aus. Dieselbe vereinigt sich mit Neurin nicht zu Lecithin und es wird dadurch wahrscheinlich, dass das letztere keine salzartige Verbindung, sondern dass in ihm, wie es Strecker annimmt, das Neurin durch den Sauerstoff des Hydroxyls der Oxäthylgruppe mit dem Phosphorsäurerest der Distearylglycerinphosphorsäure verbunden ist.

Zur Herstellung der eben genannten Säure wurde zunächst nach der Methode von Berthelot reines Monostearyl-glycerin bereitet und dieses in Distearyl-glycerin verwandelt, indem äquivalente Mengen von ersterem und von Stearinsäure so lange auf 150—180° erhitzt wurden, bis etwa die berechnete Menge Wasser abdestillirt war. α -Distearyl-glycerin löst sich in 150 Theilen siedenden Alkohols, viel weniger in kaltem, leichter aber in Petroleumäther, Benzol, Chloroform und Aethyläther. Es schmilzt bei 76.5°. Die Ammonium- und Natriumverbindung desselben sind sehr unbeständig, die Acetylverbindung lässt sich aus alkoholischer oder ätherischer Lösung krystallisirt erhalten. In den Mutterlaugen des α -Distearyl-glycerins ist wahrscheinlich der von Berthelot Distearin genannte Körper neben andern enthalten. Durch mehrstündiges Erhitzen von Distearyl-glycerin mit dem gleichen Gewicht Phosphorsäureanhydrid auf 100—110° wird die gepaarte Phosphorsäure dargestellt. Das durch Kochen mit Soda gewonnene, in Alkohol sehr schwer lösliche Natronsalz ist in warmem Aether, Petroleumäther und Benzol ziemlich leicht löslich und fällt beim Erkalten in Form mikroskopischer Nadeln. Das Kali- und Ammonsalz krystallisiren etwas besser.

Die Salze der schweren Metalle sind amorph. Mit Wasser gekocht zerfällt nur das Silbersalz und das Quecksilbersalz, die übrigen sind beständig. Das neutrale Neurinsalz bildet mikroskopische Nadeln. Das saure Neurinsalz, durch Zusammenbringen der berechneten Mengen als wachsartige Masse erhalten, wird von salzsaurem Platinchlorid unter Abscheidung von Neurin zersetzt und unterscheidet sich hierdurch von dem isomeren Lecithin. Die freie Distearyl-glycerin-phosphorsäure wird am besten durch Erhitzen des Ammonsalzes auf 140° erhalten. Sie krystallisirt aus Lösungen in Alkohol, Aether oder Benzol beim Verdunsten des Lösungsmittels in sehr feinen Nadeln, wird bei 55° butterartig und ist bei 62.5° geschmolzen. In warmem Wasser und verdünnter Essigsäure ist sie etwas löslich, unlöslich in Mineralsäuren, leicht löslich in wässrigem, schwer löslich in alkoholischem Alkali. Beim Erhitzen mit Säuren und Alkalien zerfällt sie allmählich in Glycerin, Phosphorsäure und Stearinsäure. Das Chlorid der Säure, aus Distearyl-glycerin und Phosphoroxychlorid erhalten, krystallisirt aus Alkohol, Aether oder Benzol beim Verdunsten des Lösungsmittels in keilförmigen, dreieckigen Blättchen. Es ist hygroskopisch und zerfällt mit Wasser sehr leicht. Zwei andere phosphor- und stearylhaltige Säuren sind vom Verfasser nicht in vollkommen reinem Zustand erhalten worden. — Ein bei 30° schmelzendes, krystallisirtes, in warmem Alkohol leicht lösliches Monostearyldi-glycerin wurde durch Erhitzen der berechneten Mengen der Componenten auf 250° erhalten. — Beim Erhitzen von Glyceryltribromid, phosphorsaurem Silber und absolutem Alkohol auf 200° scheinen sich

zwei isomere Diäthylglycerinphosphorsäuren zu bilden. — Weiter theilt der Verfasser über das krystallographische Verhalten verschiedener Neurinverbindungen folgendes mit. Das salzsaure Neurin krystallisirt bald in Nadeln, bald in dünnen, rhombischen Blättern, die nach einiger Zeit in Büschel zerfliesslicher Nadeln übergehen. Das Jodid des salzsauren Neurins, $C_5H_{13}NClJ$, krystallisirt aus heissem Wasser oder Alkohol in Prismen, aus kalter Lösung beim Verdunsten derselben in rhombischen Blättern, das Jodid, $C_5H_{13}NJ_2$, nur in Blättern. Das salzsaure Neurinplatinchlorid ist trimorph. Es krystallisirt in prächtigen, orangefarbenen Prismen bei Abkühlung der warm gesättigten Lösung, in rothbraunen rhombischen Tafeln aus einer gesättigten Lösung von gewöhnlicher Temperatur beim Eindunsten derselben und in regulär-octaëdrischen Krystallen aus einer warm gesättigten, 15 pCt. Alkohol enthaltenden Lösung beim Erkalten und beim Verdunsten der Mutterlauge. Alle drei Formen krystallisiren ohne Wasser. Die Prismen und Octaëder verwandeln sich, wenn nicht vollkommen von der Mutterlauge befreit, leicht in rhombische Tafeln, welche Umwandlung unter dem Mikroskop zu verfolgen ist. Das hier verwendete Neurin wurde nach der Vorschrift von Diakonow aus Hühnereidotter dargestellt. Aus 3 kg Dotter wurden 48—52 g des Platindoppelsalzes erhalten, entsprechend einem Lecithingehalt des Dotters von 4.2 bis 4.4 pCt. Neben diesem Platinsalz erhielt der Verfasser ein dem ähnliches, aber schwerer lösliches, in welchem ein höheres Homologes des Neurins enthalten zu sein schien. Schotten.

Ueber Thioxalsäureäther von F. Morley und J. Saint (*Chem. Soc.* 1883, I, 400). Thioxalsäureäther, $C_6H_{10}SO_3$, bildet sich, wenn Mercaptan unter Abkühlung langsam zu Chloroxaläther getropft wird und gegen Ende der Reaction noch kurze Zeit am Rückflusskühler erhitzt wird. Er ist ein farbloses, bei 217° siedendes Liquidum, von schwachem, knoblauchähnlichem Geruch; specifisches Gewicht 1.1446 bei 0° . An der Luft, mit Wasser und mit Alkalien, zerfällt der Aether leicht in Oxalsäure, Alkohol und Mercaptan. Durch trockenes Ammoniak wird er in Oxamethan verwandelt. Schotten.

Constitution der natürlichen Fette von J. Alfred Wanklyn und William Fox (*Chem. news* 48, 49). Neben den gewöhnlichen Glyceriden kommen in manchen natürlichen Fetten und Oelen Aether vom Isoglycerin oder von dessen Homologen vor, welche bei der Verseifung kein Glycerin geben. Isoglycerin hat die Formel $C(OH)_3 \cdot CH_2 \cdot CH_3$, lässt sich nicht isoliren und sollte geben: $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO_2H + H_2O$. Gabriel.

Ueber Maltose von A. Herzfeld (*Ann.* 220, 206—224). Verfasser hat Maltose in grösserer Menge rein dargestellt, beschreibt diese Darstellung ausführlich, hat noch einmal das Drehungsvermögen der-

selben untersucht und übereinstimmend mit Soxhlet gefunden, und verschiedene Derivate derselben bereitet. Das Natriumsalz ist $C_{12}H_{21}NaO_{11}$, das Calciumsalz $C_{12}H_{20}CaO_{11} + H_2O$, das Baryumsalz $C_{12}H_{20}BaO_{11} + H_2O$, das Strontiumsalz $C_{12}H_{20}SrO_{11} + H_2O$ zusammengesetzt. Mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid gekocht liefert die Maltose die Octacetylverbindung, $C_{12}H_{14}O_{11}(C_2H_3O)_8$, welche schwach bitter schmeckt, bei $150-155^\circ$ unter Zersetzung schmilzt, leicht löslich in Aether, heissem Alkohol, Eisessig und Benzol, unlöslich in kaltem Wasser, Schwefelkohlenstoff und Chloroform ist und das Drehungsvermögen $[\alpha]_D = 81.18$ besitzt. Diese Verbindung ist verschieden von der gleich zusammengesetzten Octacetylverbindung der Diglucose, welche 22° niedriger schmilzt und das Drehungsvermögen $[\alpha]_D = 22.50$ besitzt.

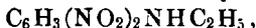
Bekanntlich ist nach den Bestimmungen von Soxhlet das Reduktionsvermögen der Maltose der Fehling'schen Lösung gegenüber ungefähr $\frac{2}{3}$ so gross wie das der Glucose. Versetzt man aber eine Maltoselösung, welche mit überschüssiger Fehling'scher Lösung behandelt worden war, nach dem Filtriren mit Salzsäure, bis diese in freiem Zustand in der Lösung vorhanden ist, so erlangt das Filtrat langsam in der Kälte, schneller beim Erhitzen wieder die Fähigkeit, abermals Fehling'sche Lösung und zwar etwa halb so viel wie ursprünglich zu reduciren, so dass die Summe beider Reduktionen ungefähr so gross wird wie die Reduktionsfähigkeit der Glucose, d. h. der Maltose nach der Inversion, ist. Verfasser schliesst daraus, dass die Maltose nicht eine Diglucose sei, sondern ein viel höheres Molekulargewicht besitze. Es verhält sich demnach in Bezug auf ihre reducirende Kraft die Maltose analog dem Milchzucker. — Ebenso wenig wie vom Milchzucker gelingt es von der Maltose Verbindungen mit Bromnatrium oder Chlornatrium herzustellen.

Pinner.

Ueber die Darstellung des Mesitylens von Eugène Varenne (*Bull. soc. chim.* 40, 266—267). Durch Einwirkung von Chlorzink auf Aceton wurde kein oder nur äusserst wenig Mesitylen erhalten. Bessere Resultate giebt folgendes Verfahren: 180 g Aceton werden mit 300 g Schwefelsäure vermischt und dann nach einstündigem Stehen gleichmässig erwärmt. Wenn alsdann die Masse sich aufblähen will, mässigt oder entfernt man die Flamme und leitet gleichzeitig so lange Wasserdampf ein, als noch Oelstreifen von Mesitylen im Kühler erscheinen. Es werden etwa 40 g Rohprodukt erhalten, welches man durch Waschen mit Soda, Aufnehmen mit Aether u. s. w. reinigt.

Gabriel.

Ueber einige Nitroprodukte der Mono- und Dialkylaniline von P. van Romburgh (*Rec. trav. chim.* 2, 103—116 [vgl. diese Berichte XVI, 1376]). α -Dinitromonoäthylanilin,



wird durch Vermischen alkoholischer Lösungen von α -Dinitrobrombenzol und Aethylamin erhalten, schmilzt bei 113—114^o, bildet gelbe Krystalle, löst sich in Alkohol, Aceton, Chloroform, Benzol und Essigäther, wenig in Aether und Schwefelkohlenstoff, fast gar nicht in Petroläther und Wasser, und zerfällt durch concentrirte Kalilösung in α -Dinitrophenol und Aethylamin. α -Dinitromonomethylanilin (Leymann, *diese Berichte* XV, 1234) wird bequemer aus α -Dinitrobrombenzol u. s. w. bereitet. Trinitromonomethylanilin (Methylpikramid) entsteht aus Pikrylchlorid und Methylamin (kein Ueberschuss, sonst schlechte Ausbeute) in hellgelben, bei 110—111^o schmelzenden Nadeln, welche sich sehr leicht in Benzol lösen. Trinitrodimethylanilin (Dimethylpikramid), analog aus Dimethylamin bereitet (mit überschüssigem Pikrylchlorid erhält man die bei 113—114^o schmelzende Doppelverbindung $C_6H_2(NO_2)_3Cl + C_6H_2(NO_2)_3N(CH_3)_2$), schmilzt bei 138^o, krystallisirt aus Benzol in Tafeln, löst sich ziemlich in heissem Alkohol, Aceton, Chloroform, Essigäther, wenig in Aether, kaltem Alkohol, Schwefelkohlenstoff und Petroläther. Trinitromonoäthylanilin (Aethylpikramid) analog aus Aethylamin dargestellt, bildet seidenartige, sich bräunende, sehr benzollösliche Krystalle vom Schmelzpunkt 84^o. Trinitrodiäthylanilin (Diäthylpikramid) schmilzt bei 163—164^o und löst sich in Essigsäure und den beim Dimethylpikramid genannten Lösungsmitteln. Zu den Angaben über Tetranitromonoäthyl- resp. -methylanilin sei nachgetragen (vgl. l. c.), dass sich diese Basen (eventuell unter Kohlensäureentwicklung) auch beim Nitriren von Di- und Trinitromono- und -diäthyl- resp. -dimethylanilin bilden. Bei Behandlung von Diamyl- sowie Amyläthylanilin mit Salpeterschwefelsäure scheint sich ein und dasselbe Produkt (Schmp. 72^o) zu bilden. Da die Tetranitrokörper mittelst Sodalösung neben Pikrinsäure Aethyl- resp. Methylamin geben, bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure in Ammoniak, Methylamin und $C_6H_3OH(NH_2)_3(HCl)_3SnCl_2$ verwandelt werden und mit Ammoniak Pikramid bilden, so scheint ihnen die Formel $(NO_2)_3C_6H_2 \cdot N \begin{smallmatrix} R \\ \leftarrow \\ N O_2 \end{smallmatrix}$ (R = CH₃ resp. C₂H₅) zuzukommen.

Gabriel.

Einwirkung der wirklichen (wasserfreien) Salpetersäure auf Amidokörper von A. P. N. Franchimont (*Rec. trav. chim.* 2, 121—124). (Aus der *Acad. Roy. Belg.* 30. Juni 1883.) (Vgl. *diese Berichte* XVI, 1869.) Acetmethylamid giebt mit Salpetersäure eine schön krystallisirende Verbindung, welche in wasserfreie Salpetersäure eingetragen die theoretische Menge Stickoxydul entwickelt. Dimethyloxamid ist flüssig, kocht bei 165.5^o unter 752 mm Druck und hat die Dichte 0.941 bei 20^o; es entwickelt mit Salpetersäure kein Gas bei gewöhnlicher Temperatur. Unsymmetrischer Dimethylharnstoff wird aus Dimethylaminsulfat und Kaliumcyanat in grossen,

harten, süßschmeckenden, bei 182° schmelzenden Krystallen erhalten, die nur wenig in kaltem Aether und Alkohol löslich sind; ihre leicht krystallisirbare Salpetersäureverbindung (1 Molekül Säure enthaltend) schmilzt bei 101°. Der analog bereitete unsymmetrische Diäthylharnstoff ist leicht in Alkohol und Aether löslich, schmeckt süß und schmilzt bei 70°. Salpetersäure-Monomethylharnstoff giebt mit wasserfreier Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur Stickoxydul, Kohlensäure und Methylamin, während Salpetersäure-Dimethylharnstoff (symmetrisch) äusserst langsam Stickoxydul und Kohlensäure liefert. — Salpetersäuredimethylharnstoff (unsymmetrisch) entwickelt, in Salpetersäure gelöst, bald Kohlensäure mit etwas Stickoxydul; giesst man die Lösung in Wasser und neutralisirt mit Soda, so kann man mit Aether Nitrodimethylamin (Dimethylnitramid), $(\text{CH}_3)_2\text{N}\cdot\text{NO}_2$, ausschütteln, welches nach vorsichtigem Verdunsten des Aethers in schönen, bei 58° schmelzenden Krystallen hinterbleibt, leicht in Wasser und Aether löslich sich schon bei gewöhnlicher Temperatur verflüchtigt und durch Reduktion offenbar in unsymmetrisches Dimethylhydrazin übergeht.

Gabriel.

In einer ausführlichen Abhandlung: **Untersuchungen über Hydroxylierung durch directe Oxydation**, hat Richard Meyer (*Ann.* 219, 234—306 und 220, 1—70) seine in *diesen Berichten* über denselben Gegenstand gegebenen Mittheilungen zusammengefasst. Nachzutragen wäre etwa Folgendes: Die Cuminsäure wurde nicht durch Spaltung des Cuminols durch alkoholische Kalilauge, sondern durch Oxydation mittelst der berechneten Menge Kaliumpermanganats in stark alkalischer Lösung dargestellt und bei Verwendung reinen Cuminols in fast theoretischer Menge gewonnen. Die Cuminsäure bildet asymmetrische Krystalle; demselben Krystallsystem gehören die Krystalle der Oxypropylbenzoësäure an, ferner die des oxypropylsulfobenzoësäuren Kaliums. Namentlich sei auf die zahlreichen theoretischen Bemerkungen des Verfassers verwiesen.

Pinner.

Ueber Dinitrophenylacetessigester von Jacob Heckmann (*Ann.* 220, 128—146). Die leichte Substituirbarkeit des Broms im Dinitrobenzol (1. 2. 4, Br. = 1) hat Verfasser zur Darstellung des Dinitrophenylacetessigäthers benutzt. Da letzterer beim Erwärmen in alkalischer Flüssigkeit Zersetzung erleidet, so ist es am besten, die Lösung von Natriumäthylat und Acetessigäther mit etwas mehr als der berechneten Menge Dinitrobenzol eine Woche lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen zu lassen, mit Wasser zu fällen, aus heissem Alkohol umzukrystallisiren und um den Aether von etwas beigemengtem Dinitrobenzol zu befreien, ihn in kalter, verdünnter Kalilauge zu lösen, schnell zu filtriren, mit Salzsäure zu fällen und nochmals umzukrystallisiren. Er krystallisirt aus warmem Alkohol in bernsteingelben Blätt-

chen, aus Aether, Benzol oder Chloroform in grossen, durchsichtigen, bernsteingelben, dicken Prismen, schmilzt bei 94° , verpufft schwach bei stärkerem Erhitzen, ist schwer in kaltem Alkohol, sehr leicht in Aether, Chloroform, Benzol, gar nicht in Petroleumäther und Wasser löslich. löst sich mit rothbrauner Farbe in verdünnter Kalilauge und wird beim Kochen in alkalischer Lösung unter Bildung einer schwarzen, amorphen Säure zersetzt. Beim Kochen mit 10procentiger Schwefelsäure wird er zu Dinitrophenylessigsäure, $C_6H_3(NO_2)_2 \cdot CH_2CO_2H$, welche bei 160° schmelzende, hellgelbe Nadelchen bildet, ferner zu Dinitrotoluol (bei 70° schmelzende, farblose Nadeln), Kohlensäure und Essigsäure zersetzt.

Wenn man bei der Bereitung des Dinitrophenylacetessigäthers die alkalische Flüssigkeit kocht, so erhält man neben diesem und schwarzen Schmierem einen weissen, auch in kochendem Alkohol schwer löslichen, bei 105.5° unter Zersetzung schmelzenden Körper, $C_8H_6N_2O_5$ oder $C_{24}H_{18}N_6O_{15}$, welcher in verdünnten Alkalien mit königblauer Farbe sich löst, aber schon durch Kohlensäure daraus wieder gefällt wird. Durch Schütteln seiner Lösung in Benzol mit alkoholischer Kalilauge wurde eine Kaliumverbindung, $C_{24}H_{16}K_2N_6O_{15}$, in schimmernden, an der Luft wenig beständigen und beim Erhitzen heftig explodirenden Blättchen erhalten.

Sowohl der Dinitrophenylacetessigäther wie diese weisse Verbindung wurden beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge unter Entwicklung von Ammoniak und Bildung von salpetriger Säure in eine amorphe, schwarze Masse verwandelt, welche $C_{48}H_{32}N_6O_{19}$ und deren Silbersalz, $C_{48}H_{29}Ag_3N_6O_{19} + 3H_2O$, zusammengesetzt sein soll.

Pinner.

Ueber die Condensationsprodukte von Benzaldehyd mit Malonsäure und Isobernsteinsäure von Ch. Stuart (*Chem. Soc.* 1883, I, 403). Die Resultate dieser Untersuchung sind im Wesentlichen schon von Fittig publicirt worden *diese Berichte* XVI, 1436. Wie sich aus Benzaldehyd, malonsaurem Natron und Eisessig Benzal-malonsäure bildet, so bildet sich bei Anwendung von *p*-Nitrobenzaldehyd *p*-Nitrobenzalmalonsäure. Dieselbe schmilzt bei 227° unter Kohlensäureentwicklung und geht dabei in *p*-Nitrozimmtsäure über. Letztere entsteht neben Malonsäure und Nitrobenzaldehyd auch beim Kochen der Nitrobenzalmalonsäure mit Wasser. Mit der Untersuchung der aus Ortho-nitrobenzaldehyd entstehenden Säure ist der Verfasser noch beschäftigt.

Schotten.

Ueber die Produkte der trocknen Destillation von *p*-Oxybenzoesäure von A. Klepl (*Journ. pr. Chem.* 28, 193–218). Wird das *diese Berichte* XV, 2370 erwähnte, jetzt Paroxybenzid genannte Anhydrid, $C_7H_4O_2$, im Kohlensäurestrom auf 400° erhitzt, so destillirt Phenyl-

paroxybenzoësäurephenyläther über. Derselbe fällt aus heissem, verdünntem Alkohol beim Erkalten in weissen, glänzenden Schüppchen, Schmp. 73—78°. Kochendes, alkoholisches Kali oder Salzsäure bei 200° verwandelt den Aether in eine bei 159.5° schmelzende, in Chloroform, Alkohol und Aether leicht lösliche Säure, $C_{13}H_{10}O_3$, welche beim Erhitzen mit der vierfachen Menge Aetzbaryt ein Destillat von reinem Phenyläther liefert. Jene Säure ist also Phenylparoxybenzoësäure. Destillirt man Paroxybenzid mit Bimsstein gemischt im Chlorstrom, so geht unter anderen Produkten Sechsfachchlorbenzol über, Schmp. 220°. In einem Strom von Ammoniak erhitzt, zerfällt das Oxybenzid unter Bildung von Phenol und *p*-Oxybenzonnitril. Das Phenol wird aus dem ammoniakalischen Destillat mit Aether extrahirt, das Oxybenzonnitril nach Ansäuern der vom Phenol befreiten Lösung. Wird Paroxybenzid mit dem fünffachen Gewicht Phosphorpentachlorid sechs Stunden auf 300° erhitzt, so bildet sich *p*-Chlorbenzoëtrichlorid, ein gegen 260° destillirendes Oel, welches durch Erwärmen auf Schwefelsäure in *p*-Chlorbenzoësäure verwandelt wird. — Hört man beim Erhitzen der Paroxybenzoësäure auf, wenn dieselbe etwa 15 pCt. an Gewicht verloren hat, so hat sich noch wenig Oxybenzid gebildet, vorwiegend dagegen *p*-Oxybenzoyl-*p*-Oxybenzoësäure, $C_{14}H_{10}O_5$, und die schon in der vorläufigen Mittheilung erwähnte Zweifachoxybenzoyloxybenzoësäure, $C_{21}H_{14}O_7$. Die erstere wird aus dem Reaktionsprodukt durch heissen, 50procentigen Alkohol extrahirt. Sie krystallisirt in kurzen Nadeln, die bei 261° schmelzen. Durch Essigsäureanhydrid wird nur ein Wasserstoff durch Acetyl ersetzt. Der Verfasser vermuthet neben den beiden letztgenannten Säuren noch mehrfach oxybenzoylirte Oxybenzoësäuren, von denen eine dann unter Wasseraustritt zu Paroxybenzid würde. — Das Destillat der Paroxybenzoësäure enthält neben viel Phenol noch Wasser, Paroxybenzoësäure, Oxybenzoylbenzoësäure und *p*-Oxybenzoësäurephenylester. Derselbe wird, nachdem das Phenol durch Wasserdampf vertrieben ist, mittels Chloroform extrahirt. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, zeigt er den Schmelzpunkt 176°. Er ist in kalter Natronlauge löslich, zerfällt aber darin schon sehr bald. Salzsäure verwandelt ihn in alkoholischer Lösung in Oxybenzoësäureäthylester, Essigsäureanhydrid bewirkt die Bildung der bei 84° schmelzenden Acetylverbindung des Esters.

Bei der Destillation von Salicylsäure entsteht Phenol und Carbonylphenyläther, $C_{13}H_{18}O_2$, Schmp. 173° (vergl. *diese Berichte* XIV, 192).

Schotten.

Ueber einige bei den Versuchen zur Synthese des Tyrosins gewonnene Derivate der Zimmtsäure von E. Erlenmeyer und A. Lipp (*Ann.* 219, 179—233). Die Verfasser geben zunächst eine

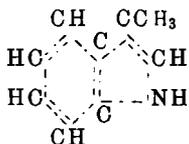
bequemere Methode an zur Darstellung des Phenyläthylaldehyds, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CHO$ (vergl. *diese Berichte* XIII, 308). 1 Molekül Phenylchlormilchsäure wird mit der fünffachen Menge Wasser übergossen, mit 2 Molekülen 33procentiger Natronlauge versetzt, in einer Retorte erhitzt und durch $\frac{3}{4}$ Moleküle Schwefelsäure, die mit 3 Theilen Wasser verdünnt ist, zersetzt. Den dabei entstehenden Aldehyd destillirt man im Dampfstrom ab. Die Phenylchlormilchsäure selbst haben sie in der Weise bereitet, dass sie zuerst durch Einleiten von Chlor in Soda bei 4^0 unterchlorigsaures Natron bereiteten und diese Lösung in eine Lösung von zimmtsauerm Kali allmählich eintrugen. Alsdann wurde nach halbstündigem Stehen die überschüssige, unterchlorige Säure durch schweflige Säure zerstört, mit Salzsäure angesäuert, nach 24 Stunden vom Chlorpyrrol und etwas Zimmtsäure filtrirt und über freiem Feuer bis zur beginnenden Trübung eingedampft. — Durch Mischen des Phenyläthylaldehyds mit wasserfreier Blausäure wurde Phenylxypropionitril, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CN$, als eine in kleinen Nadelsternen krystallisirende, bei $57-58^0$ schmelzende, bei 100^0 sich zersetzende Masse erhalten, die leicht in Alkohol, Aether und Chloroform, sehr schwer in Petroleumäther und ziemlich schwer (in 100 Theilen) in kaltem Wasser sich löst. Mit alkoholischem Ammoniak erwärmt, liefert es das Phenylamidopropionitril, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CN$, welches nach dem Verjagen des Alkohols und des überschüssigen Ammoniaks in 10procentiger Salzsäure von zugleich entstandenem Imidonitril getrennt wird. Das so erhaltene Chlorhydrat des Amidonitrils bildet stark glänzende, rhombische Prismen. Das freie Amidonitril ist ein unter Ausdunstung von Ammoniak und Blausäure sich langsam zersetzendes Oel. Das Phenylimidopropionitril, $(C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CN)_2NH$, krystallisirt in kleinen Nadeln und ist ziemlich schwer in Aether und kaltem Alkohol, leichter in heissem Alkohol löslich. Seine Lösung in absolutem Aether giebt mit Salzsäuregas das durch Wasser sofort in seine Componenten zerfallende Chlorhydrat. Uebrigens erhält man das Imidonitril beim Umkrystallisiren aus Aether in zwei Formen, von denen die eine bei $105-106^0$ schmilzt und bei $104-103^0$ erstarrt. Diese beiden Formen lassen sich nicht in einander überführen.

Beim Erwärmen mit concentrirter Salzsäure geht das Amidonitril über in Phenylamidopropionsäure, Phenylalanin, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$, dessen Chlorhydrat in blumenkohlartigen Massen anschießt und wegen seiner Schwerlöslichkeit in Salzsäure von zugleich entstandenem Salmiak mit Leichtigkeit befreit werden kann. Aus dem Chlorhydrat durch Ammoniak in Freiheit gesetzt, krystallisirt das Alanin aus concentrirter, heisser, wässriger Lösung auf Zusatz von Alkohol in weissen, atlasglänzenden Blättchen, ist ziemlich schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser, sehr schwer in Alkohol löslich

und löst sich leicht in Ammoniak, krystallisirt aber nach Verflüchtigung des Ammoniaks unverändert wieder aus. Beim Kochen mit Kalilauge, ebenso beim Abdampfen mit Salzsäure wird es nicht zersetzt. Bei 263 bis 265° schmilzt es unter stürmischer Gasentwicklung (vergl. *diese Berichte* XV, 1006). Das Chlorhydrat bildet zu Sternen vereinigte Prismen, das Platindoppelsalz sehr leicht in Wasser lösliche Nadeln, das Nitrat leicht lösliche Nadeln, das Sulfat leicht lösliche Nadelbüschel. Diese Salze sind wasserfrei. Das Kupfersalz, $(C_9H_{10}NO_2)_2Cu + 2H_2O$, bildet blaue, ziemlich schwer lösliche Prismen, das Silbersalz ist ein krystallinischer Niederschlag. Die Zersetzung des Phenylalanins in der Hitze liefert hauptsächlich kohlen-saures Phenyläthylamin neben wenig Phenyllactimid. Das freie Phenyl-äthylamin, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2NH_2$, ist eine auch in der Kältemischung nicht erstarrende Flüssigkeit (die Blättchen, welche Bernthsen, *Ann.* 184, 307, beschreibt, sind das Carbonat der Base), das Chlorhydrat krystallisirt in rhombischen Täfelchen, das Platindoppelsalz ist schwer in kaltem, weit leichter in heissem Wasser löslich, fast unlöslich in kaltem und sehr schwer löslich in heissem Alkohol (entgegen den Angaben von Bernthsen). Das Phenyllactimid, C_9H_9NO oder $C_{18}H_{13}N_2O_2$, bildet weisse, seidenglänzende Nadeln, deren Pulver sehr elektrisch ist. Es schmilzt bei 290—291°, sublimirt unzersetzt, ist fast unlöslich in Wasser und kaltem Alkohol, wenig in kaltem Eisessig, leichter in heissem Alkohol und Eisessig löslich.

Durch Auflösen von Alanin in $1\frac{1}{2}$ Theilen warmer Schwefelsäure und Versetzen der erkalteten Lösung mit etwas mehr als der berechneten Menge rauchender Schwefelsäure wurde die Sulfosäure des Alanins dargestellt. Das Reaktionsprodukt wurde in Wasser gelöst, mit Bleicarbonat die Schwefelsäure entfernt und das Filtrat verdampft. Die *p*-Phenylalaninsulfosäure, $C_6H_4 \cdot SO_3H \cdot CH_2 \cdot CHNH_2 \cdot CO_2H + H_2O$, bildet farblose Prismenbüschel, bläht sich beim Erhitzen stark auf und zersetzt sich, ist ziemlich in Wasser, sehr schwer in Alkohol löslich und liefert ein in Prismen krystallisirendes Baryumsalz, $(C_9H_{10}NSO_5)_2Ba + 4H_2O$. Beim Schmelzen mit Kali liefert sie Paroxybenzoesäure. — Auf Zusatz der berechneten Menge Salpetersäure ($d = 1.51$) zu einer Lösung des Alanins in 3 Theilen Schwefelsäure erhält man *p*-Nitrophenylalanin, $C_6H_4(NO_2) \cdot CH_2 \cdot CHNH_2 \cdot CO_2H + 1\frac{1}{2}H_2O$. Man trägt das Reaktionsprodukt in 100 Theile Wasser ein, entfernt aus der kochenden Lösung die Schwefelsäure mit Bleicarbonat und dampft das entbleite Filtrat ein. Es bildet glänzende, verwitternde Prismensterne, krystallisirt aus Alkohol wasserfrei, zersetzt sich bei 240—245° unter Aufschäumen und liefert bei der Oxydation *p*-Nitrobenzoesäure. Das Chlorhydrat bildet leicht lösliche, glänzende Prismen, das Kupfersalz, $(C_9H_9N_2O_4)_2Cu + 2H_2O$, ist ein grünlichblauer, wenig löslicher Niederschlag. Mit Zinn und Salz-

Umwandlung des Skatols in Indol und Darstellung des Indols von M. Fileti (*Gazz. chim.* XIII, 378). Lässt man die Dämpfe von Skatol durch eine rothglühende Röhre streichen (oder erhitzt man kleine Mengen Skatol in einem Proberöhrchen direkt über der Flamme), so wird neben einem brennbaren Gas ein Destillat erhalten, dessen wässerige Lösung die Reaktion des Indols gegen salpetrige Säure zeigt. In erheblicher Menge bildet sich Indol, wenn die Dämpfe von Cumidin (aus Amidocuminsäure mit Baryt bereitet) durch ein rothglühendes, mit Bleioxyd gefülltes Porzellanrohr streichen. Das flüssige Destillat wird mit verdünnter Salzsäure behandelt, der dann unlösliche Theil mit Wasserdampf destillirt, das Gemisch der Baryumsalze bei 120° getrocknet, mit dem doppelten Gewicht trocknen Barythydrats gemischt und in einer Metallretorte in Portionen von je 50 g vorsichtig destillirt. Das flüssige Destillat wird mit verdünnter Salzsäure behandelt, welche Cumidin aufnimmt, der unlösliche Theil wird mit Wasserdampf destillirt. Aus dem Destillat wird das Skatol durch Pikrinsäure gefällt. 100 g Nitrocuminsäure ergeben 14 g rohes Skatolpikrat. Das aus letzterem durch Destillation mit Ammoniak abgeschiedene, durch wiederholtes Krystallisiren aus heissem Wasser gereinigte Skatol (Schmp. 94°) färbte einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspahn roth, zeigte indess nicht die dem Indol eigene Rothfärbung mit salpetriger Säure. Das durch Wasserdampf vollständig gereinigte Skatol besitzt einen stechenden, nicht fäcalartigen Geruch, welchen letzteren indess das rohe Skatol zeigte. Neben Skatol bilden sich bei der beschriebenen Reaktion kleine Mengen von Indol. Da die Nitrocuminsäure die Isopropylgruppe und die Nitrogruppe in der Orthostellung enthält, so ergiebt sich als sehr wahrscheinlich für das Skatol die Constitution:



Döbner.

Pyridin im käuflichen Ammoniak von H. Ost (*Journ. pr. Chem.* 28, 271). Aus rohem Ammoniak lässt sich Pyridin isoliren, indem man die fast neutralisirte Flüssigkeit der Destillation unterwirft, das Destillat mit Salzsäure eindampft, den Rückstand mit Alkohol extrahirt und die alkoholische Lösung mit Platinchlorid versetzt. Nachdem Platinsalmiak auskrystallisirt ist, fällt beim Verdunsten der Mutterlauge das Pyridinplatin Salz. Von diesem erhielt der Verfasser mehrere Gramme aus 2¹/₂ kg rohen Ammoniaks.

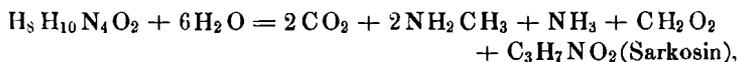
Schotten.

Ueber die Reaktion der Pyridinbasen auf Alkoholjodide von Oechsner de Coninck (*Bull. soc. chim.* 40, 276—279). Mit den Pyridinbasen verbindet sich Methyljodid unter lebhafter Reaktion. Viel

langsamer verläuft die Einwirkung des Aethyljodids, und zwar am lebhaftesten mit den aus Cinchonin und Brucin stammenden, weniger heftig mit den aus Kohlentbeer, am langsamsten mit den aus Dippelschem Oel isolirten Pyridinbasen; von den Steinkohlentheerbasen verbindet sich Pyridin schneller als Pycolin mit Aethyljodid, während die Basen aus Cinchonin dieselben Verbindungsgeschwindigkeiten wie diejenigen aus Brucin besitzen. Skraup'sches und aus Cinchonin stammendes Chinolin vereinigen sich gleichschnell mit Methyljodid. Gabriel.

Ueber die Anderson'sche Reaction von Oechsner de Coninck (*Bull. soc. chim.* 40, 271—276). Das Platinsalz einer Pyridinbase $(C_nH_{2n-5}N.HCl)_2PtCl_4$ zerfällt durch siedendes Wasser in Salzsäure und das modificirte Salz $(C_nH_{2n-5}NCl)_2PtCl_2$, welches mit einem Theil des ursprünglichen Salzes zu einem Doppelsalz $(C_nH_{2n-5}NHCl)_2PtCl_4 + (C_nH_{2n-5}NCl)_2PtCl_2$ zusammentritt. Diese Vorgänge nennt Verfasser die Anderson'sche Reaction. Die Chloroplatinate der Pyridinbasen aus Brucin und Cinchonin werden schon theilweise durch laues, diejenigen der Steinkohlentheerpyridine durch heisses Wasser nach etwa $\frac{1}{4}$ Stunde und diejenigen der Pyridinbasen aus Dippelschem Oel erst nach mehrstündigem Kochen modificirt. Salze einer und derselben Reihe werden annähernd gleich schnell modificirt; so die Chloroplatinate der Lutidine und Collidine aus Brucin und Cinchonin. — Noch leichter zersetzlich sind die Chloroplatinate des Hydropiperidin — und der aus Cinchonapyridinen durch Vereinigung mit Aethylenchlorhydrin entstehenden Basen. Die Chloroplatinate der Chinolinbasen aus Brucin und Cinchonin (Chinolin, Lepidine, Dispoline), ferner des synthetischen Chinolins bleiben selbst bei andauerndem Kochen mit Wasser unverändert, diejenigen der Hydrochinoline (Tetrahydrochinolin) werden dagegen leicht modificirt. Die Anderson'sche Reaction unterscheidet also die Pyridin- von den Chinolinbasen, diese von ihren Hydroderivaten und giebt Handhaben zur Reinigung und zur Bestimmung der Isomerie resp. Identität der Basen verschiedener Herkunft. Gabriel.

Ueber das Coffein von Ernst Schmidt (*Arch. Pharm.* 1883, 21, 656—662). (Vergl. diese Berichte XIV, 813). Durch 6—12 stündiges Erhitzen von Coffein mit Salzsäure auf 240—250° entsteht nicht, wie erwartet wurde, unter Abspaltung von Methyl Theobromin resp. Xanthin, noch bildet sich unter Austritt von Kohlensäure Coffeidin, sondern der Zerfall findet im Sinne folgender Gleichung statt:



verläuft also genau so wie bei Anwendung von Aetzbaryt oder von Aetzkali. Gabriel.

Ueber natürliches und künstliches Coffein von Ernst Schmidt (*Arch. Pharm.* 1883, 21, 662—665). Ein genauer Vergleich des natürlichen Coffeins mit dem durch Methylierung des Theobromins gewonnenen, welcher sich auch auf das entsprechende Chlorhydrat, Platinchlorid-, Goldchloriddoppelsalz und auf das Jodmethylat erstreckte, ergab völlige Identität. Theobrominsilber hat die Formel $(C_7H_7AgN_4O_2)_2 + 3H_2O$.

Gabriel.

Ueber die Wahrscheinlichkeit einer Veränderung des Strychnins in dem thierischen Organismus und über ein Oxydationsprodukt, erhalten aus Strychnin bei der Behandlung mit Kaliumpermanganat von P. C. Plugge (*Arch. Pharm.* 1883, 21, 641—656). Kerner (*Jahresber. f. Chem.* 1869, 718) zeigte, dass sich Chinin sowohl im Organismus als auch durch Permanganat in das nämliche Produkt, Dihydroxylchinin, verwandelt; Verfasser hält ein analoges Verhalten beim Strychnin für möglich. Er veröffentlicht, durch Hanriot's Publikation (*diese Berichte* XVI, 1881) veranlasst, seine Beobachtungen bezüglich der Oxydation des Strychnins nur in salzsaurer Lösung mit Permanganat. Die genannten Substanzen kamen in wechselnden Verhältnissen bei 30—60° zur Verwendung; die vom Mangansuperoxyd abfiltrirte Lösung wurde eingeeengt und mit Salzsäure versetzt, wobei eine Substanz, Strychninsäure genannt, ausfiel, welche nicht in krystallisirtem Zustande zu erhalten war; sie ist getrocknet braungelb bis lichtgrau, wenig in Aether, Chloroform und kaltem, mehr in heissem Wasser, leicht in Alkohol, in Ammoniak, Alkalien und deren Carbonaten löslich, wird nicht mehr durch die Alkaloidreagentien gefällt, giebt mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure sogleich eine rothviolette Färbung, während Strychnin zuvor blauviolett gefärbt wird. Verfasser erhielt nach Hanriot's (l. c.) Vorschrift arbeitend, die nämliche Säure, zieht aber die eigene Darstellungsweise vor. Titration mit Alkali ergab das Verbindungsge-
 wicht der Säure zu 232.5, welches mit Hanriot's Formel $C_{11}H_{11}NO_3$
 $H_2O = 223$ ziemlich gut übereinstimmt. Strychninsäure wird nicht durch Petroleumäther, wohl aber durch Benzol aus saurer wie ammoniakalischer Lösung, durch Chloroform oder Aether nur wenig aus ammoniakalischer, mehr aus saurer Lösung, und durch Amylalkohol auch aus ammoniakalischer Lösung spurenweise aufgenommen.

Gabriel.

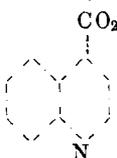
Ueber die Rolle des Amygdalins während der Keimung der bitteren Mandeln von A. Jorissen (*Bull. Acad. Roy. Belg.* [3] 5, 750—757). Wird Leinsamenmehl, mit warmem Wasser angerührt, bei 25° einige Zeit stehen gelassen und dann destillirt, so erhält man ein blausäurehaltiges Destillat. Die Blausäure ist im Leinsamen nicht fertig gebildet vorhanden, denn sie ist nicht nachweisbar, wenn man

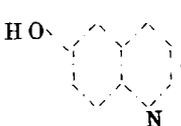
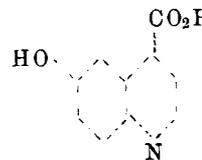
den Leinsamen in kochendes Wasser einwirft und dann destillirt. Der Samen enthält in der That einen Stoff, welcher dem Emulsin ähnlich auf Amygdalin wirkt: ein Gemisch von Amygdalin, Leinsamenöl und Wasser entwickelt nämlich den charakteristischen Geruch der Emulsion von bitteren Mandeln.

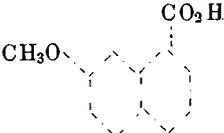
Dass durch den Zerfall des Amygdalins bei der Keimung gewisser Pflanzenkerne die zum Bau der jungen Pflanze nöthigen Kohlenhydrate geliefert wurden, erscheint zweifelhaft, denn alsdann musste gleichzeitig reichlich Blausäure auftreten, während der Versuch zeigte, dass zwei Tage in Wasser aufbewahrte bittere Mandeln und auch solche, deren Keimung weiter vorgeschritten, bei Destillation mit Wasser nur Spuren von Blausäure liefern; ferner enthielten 1—2 cm lange Wurzeln von bitteren Mandeln unverändertes (oder neugebildetes?) Amygdalin. — Verfasser zeigt durch Versuche an Leinsamen, dass geringe, der umgebenden Atmosphäre beigemischte Blausäuremengen den Embryo nicht tödten, aber seine Entwicklung verhindern.

Gabriel.

Zur Constitution des Chinins und Chinidins von Zd. H. Skraup (*Monatsh. f. Chem.* 4, 695—699). Bei der Oxydation des Chinins mit Chromsäure hat Verfasser früher die Chininsäure, $C_{11}H_9NO_3$, erhalten, welche beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure Chlormethyl und Xanthochinsäure, $C_{10}H_7NO_3$, lieferte. Letztere zersetzt sich beim Erhitzen auf über 310° in Kohlensäure und ein Oxychinolin, $C_{10}H_7NO$, welches identisch ist mit dem synthetisch dargestellten Paroxychinolin. Damit ist die Constitution der drei Verbindungen bestimmt. Die Cinchoninsäure ist bekanntlich, wie vom Ver-

fasser vor kurzem nachgewiesen worden ist: , das Par-

oxychinolin, , die Xanthochinsäure, 

und die Chininsäure endlich .

Pinner.

Ueber die Oxydation des Morphins von L. Barth und H. Weidel (*Monatsh. f. Chem.* 4, 700—703). Bei der Oxydation des

Morphins mit Kaliumpermanganat haben die Verfasser keine greifbaren Produkte erhalten. Durch Schmelzen der Base mit Aetzkali haben sie bis jetzt Protocatechusäure isoliren können. Pinner.

Ueber Papaverin von Guido Goldschmiedt (*Monatsh. f. Chem.* 4, 704—707). Durch Schmelzen des Papaverins mit Kali hat Verfasser in grosser Menge Protocatechusäure erhalten und ein Destillat, welches neben unveränderter Base und Wasser Methylamin und Dimethylhomobrenzcatechin enthält, ein bei 218° siedendes, guajacolähnlich riechendes Oel. Diese beiden letzteren Produkte entstehen auch bei der trockenen Destillation des Alkaloids. Durch Kochen der Base mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat konnte keine Acetylverbindung gewonnen werden. Beim Erhitzen des Papaverins mit Salzsäure auf 130° scheint Chlormethyl sich zu bilden. Pinner.

Ueber die Einwirkung einiger aromatischer Aldehyde auf Chinin von G. Mazzara (*Gazz. chim.* XIII, 367). Chinin und Nitrobenzaldehyd in Chloroform gelöst und erhitzt, liefern eine durch Aether ausfällbare Verbindung in Form eines gelben, bei 113—118° schmelzenden Pulvers von der Formel $C_{22}H_{24}N_2O_2$, $C_6H_4NO_2CHO$. Döbner.

Ueber einige Derivate des Berberins von O. Bernheimer (*Gazz. chim.* XIII, 329—342). Bei der Destillation von Berberin mit einem grossen Ueberschuss von Kalihydrat entsteht neben zwei bereits von Hlasiwetz und Gilm beschriebenen Säuren Chinolin, welches durch die Analyse des Platinsalzes identificirt wurde. Hydroberberin verbindet sich mit Jodmethyl zu einem krystallisirten Jodmethylat, $C_{20}H_{21}NO_4$, CH_3J , welches in Wasser und Alkohol in der Kälte schwer, in der Hitze leicht löslich ist. Durch Behandlung mit Silberoxyd geht es in eine leicht lösliche, krystallisirte Ammoniumbase, $C_{20}H_{21}NO_4$, $CH_3OH + H_2O$, über. Das Hydroberberin hält der Verfasser demnach für eine tertiäre Base. Auch Berberin liefert beim Erwärmen mit Jodmethyl im Wasserbade ein in feinen Nadeln krystallisirendes Jodmethylat, $C_{20}H_{17}NO_4$, CH_3J , und letzteres, mit Silberoxyd behandelt, eine Ammoniumbase. Hydroberberin wird durch Jod in Chloroformlösung in Berberin übergeführt. Döbner.

Ueber die Zersetzungsprodukte der Santonsäure von S. Cannizzaro (*Gazz. chim.* XIII, 385—395). Die von Cannizzaro und Carnelutti (*diese Berichte* XVI, 427) dargestellte Santonsäure, $C_{15}H_{20}O_3$, wird beim Erhitzen in einer Kohlensäureatmosphäre über 320° zerlegt. Zunächst bildet sich Wasser und ein Anhydrid der Santonsäure, $C_{15}H_{18}O_2$; letzteres wird weiter zerlegt in Propionsäure, $C_3H_6O_2$, und Dihydrodimethylnaphthol, $C_{12}H_{14}O$, welche

sich theilweise zu einer ätherartigen Verbindung vereinigen und beide mit dem Wasserdampf überdestilliren. Die Bildung dieser beiden Produkte aus Santonsäure veranschaulicht die Gleichung: $C_{15}H_{20}O_3 = C_3H_6O_2 + C_{12}H_{14}O$. Als sekundäre Zersetzungsprodukte des Dihydrodimethylnaphtols treten ferner Dimethylnaphtol, $C_{12}H_{12}O$, und kleine Mengen Dimethylnaphtalin auf. Dihydrodimethylnaphtol, $H_2C_{10}H_5 \begin{matrix} \diagup (CH_3)_2 \\ \diagdown OH \end{matrix}$, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in langen,

seidenartigen Nadeln vom Schmelzpunkt 113^0 und kann von beigemengtem Dimethylnaphtol (Schmp. 136^0) durch Petroleumäther getrennt werden, in welchem letzteres schwer löslich ist. Durch Erhitzen mit Schwefel geht das Dihydrodimethylnaphtol in Dimethylnaphtol, durch Erhitzen mit Schwefelphosphor unter Wasserabspaltung in Dimethylnaphtalin, $C_{10}H_6(CH_3)_2$, (Schmp. 81^0) über. Aus der beschriebenen Zerlegung der Santonsäure folgert der Verfasser, dass dieselbe ein Derivat des Tetrahydronaphtalins, $H_4 \cdot C_{10}H_8$, von der Constitution

$H_4C_{10}H_4 \begin{matrix} \diagup (CH_3)_2 \\ \diagdown OH \\ \diagdown CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH \end{matrix}$ sei, mithin eine Tetrahydrodimethyl-

oxynaphtylpropionsäure, eine Formel, welche die Spaltung in Dihydrodimethylnaphtol und Propionsäure erklärt.

Döhner.

Ueber das Arbutin von J. Habermann (*Monatsh. f. Chem.* 4, 753—786). Die Abhandlung ist eine sehr detaillirte Beschreibung einer Anzahl von Versuchen über das Verhalten des Arbutins gegenüber höherer Temperatur, über seine Zusammensetzung und über seine Zerlegbarkeit, um die seinerzeit von Hlasiwetz und Habermann bei der Auffindung des Methylhydrochinons als Zersetzungsproduct des Arbutins umgeänderte Formel des Glucosids, ($C_{25}H_{34}O_{14}$ statt $C_{12}H_{16}O_7$), als die richtige zu erweisen, da H. Schiff (*diese Berichte* XIV, 302) und Michael (*diese Berichte* XIV, 2097) annehmen, dass zwei verschiedene Arbutine in der Natur vorkommen (neben dem eigentlichen Arbutin, $C_{12}H_{16}O_7$, das Methylarbutin, $C_{13}H_{18}O_7$).

Pinner.

Ueber die Brotgährung von G. Chicandard (*Compt. rend.* 97, 616) ist eine Erwiderung auf die Angriffe, welche gegen die Annahme des Verfassers, die Brotgährung sei lediglich eine Fäulniß-, keine Alkoholgährung, von verschiedenen Seiten gemacht worden sind.

Pinner.

Physiologische Chemie.

Beiträge zur Kenntniss des Zusammenhangs zwischen chemischer Constitution und physiologischer Wirkung von L. Brunton und Th. Cash (*Proc. Royal. Soc.* XXXV, 324). Die Verfasser schildern die physiologische Wirkung verschiedener Salze des Ammoniak, substituirtter Ammoniak, der Alkalien und alkalischen Erden.

Schotten.

Woraus bildet sich das Fett in Fällen der akuten Fettbildung? von A. Lebedeff (*Arch. f. d. g. Physiol.* 31, 11 — 59). I. Die Verfettung der Leber bei Phosphor-Vergiftung beruht nach L. nicht auf Neubildung durch Eiweisszerfall in den Leberzellen, sondern auf Ablagerung des in anderen Organen vorhandenen Fettes; dies wird aus der nahen Uebereinstimmung in der Zusammensetzung des Fettes der Leber mit dem des Unterhautfettgewebes geschlossen.

		Oleïnsäure		Palmitin- und Stearinsäure
Mensch:	Leberfett . . .	78.3 resp. 79.3 pCt.		17.8 resp. 15.2 pCt.
	Unterhautfett .	78.6 » 80 »		14.7 » 16.7 »
Kaninchen:	Leberfett . . .	55.3 » 56.5 »		36.1 » 38.2 »
	Unterhautfett .	55.2 » 55.6 »		39.0 » 37.1 »
	Nierenfett . . .	50.0 » 51.7 »		42.1 » 42.7 » .

(Bei chronischer Fettleber des Menschen fand L. nur 65 pCt. Oleïn, übereinstimmend mit den Angaben von Müntz (*Compt. rend* 90, 1175, 1880), wonach das Fett magerer Thiere arm an flüssigem Fett ist.)

Wurde bei Hunden durch Fütterung mit fremden Fetten (Hammeltalg und Schweinespeck resp. Leinöl) die Zusammensetzung des Körperfettes verändert (*diese Berichte* XV, 535, 1205), so fand sich das nach Vergiftung der Thiere mit Phosphor in der Leber abgelagerte Fett in gleicher Weise verändert; im letzteren Falle enthielt das Leberfett 23 pCt. feste Fettsäuren und 67 pCt. Oelsäure ($\frac{1}{5}$) und Leinölsäure ($\frac{4}{5}$); diese wurde durch ihr Flüssigbleiben beim Durchleiten von Salpetriger Säure von der Oelsäure getrennt. (Die Trennung geschieht nach L. besser durch Behandeln der lufttrocknen Barytsalze mit Aether, welcher nur das Barytsalz der Oelsäure löst.)

II. Die Bildung des Milchfettes wird nach L. in Uebereinstimmung mit anderen Autoren durch eiweissreiche Kost befördert, er bestreitet aber die Bildung des Fettes aus Eiweiss. Folgende Zahlen zeigen, wie sehr das Milchfett von den übrigen Fetten des Körpers abweicht:

	Oelsäure	Feste Säuren
Mensch: Milchfett	65.8 resp. 65.2 pCt.	28.8 resp. 29.1 pCt.
Milchdrüsenfett	66.7 pCt.	25.2 pCt.
Kaninchen: Milchfett	72.5 resp. 69.2 pCt.	10.3 resp. 13.4 pCt.
Unterhautfett	59.2 pCt.	34.5 pCt.
Nierenfett	57.1 »	39.0 »
Rind: Milchfett	36.6 resp. 37.7 pCt.(?)	41.2 resp. 41.7 pCt.(?)
Unterhautfett	52.1 pCt.	41.2 pCt.
Nierenfett	31.2 »	64.3 »
Hund: Milchfett	64.4 »	27.0 »
Unterhautfett	75.4 »	19.0 »
Nierenfett	68.5 »	26.0 » .

Flüchtige Säuren fanden sich am meisten in der Kaninchenmilch, weniger in der Kuhmilch, am wenigsten in der Frauenmilch.

Der Einfluss der Nahrung, durch welchen auch Langer (*Wien. Acad. Ber. Juni 1882*) den höheren Schmelzpunkt des Fettes von Säuglingen gegenüber dem erwachsener Menschen erklärt, zeigt sich deutlich in folgenden Zahlen, welche bei einer Ziege erhalten wurden:

Nahrung	Flüssige	Feste Fettsäuren
Erbsen	41.1 pCt.	40.4 pCt.
Heu	49.1 »	39.5 »
Olivöl	57.5 »	33.0 »
Rüböl	59.8 »	31.2 »
Leinöl	67.7 »	29.0 » .

In letzterem Falle konnte eine geringe Menge Leinölsäure in der Milch nachgewiesen werden.

Herter.

Beiträge zur Kenntniss der Blutfarbstoffe von Jac. G. Otto (*Arch. f. d. g. Physiol.* 31, 240—244). Das leicht (in zwei verschiedenen Formen, Hoppe-Seyler, *Zeitschr. f. physiol. Chem.* 2, 149) krystallisierende Oxyhämoglobin des Pferdes hat einen höheren Stickstoffgehalt als die anderen Oxyhämoglobine, wie aus den Analysen Kossel's (17.31 pCt., Hoppe-Seyler l. c.) und den gut damit übereinstimmenden des Verfassers hervorgeht, der neben Kohlenstoff 54.76 pCt., Wasserstoff 7.03 pCt., Schwefel 0.67 pCt., Eisen 0.45 pCt., Stickstoff 17.12—17.19 pCt. nach Will-Varrentrapp und 17.41 resp. 17.55 pCt. nach Dumas, im Mittel 17.28 pCt. erhielt. Für Oxyhämoglobin vom Hund wurde Stickstoff 16.25 pCt. und 16.47 pCt. gefunden. Trotz dieser abweichenden Zusammensetzung sind die optischen Eigenschaften dieselben, der Quotient $\frac{A_{600}}{A_{700}}$ wurde mittelst eines modificirten Hüfner'schen Spectrophotometer für

das Oxyhämoglobin des Pferdes zu $\frac{0.001910}{0.001413} = 1.352$, für das des Hundes zu $\frac{0.001881}{0.001403} = 1.34$ bestimmt. Herter.

Untersuchungen zur physikalischen Chemie des Blutes von G. Hüfner und R. Külz (*Journ. pr. Chem.* 28, 256—269). Auf spectrophotometrischem Wege (vergl. *diese Berichte* XIV, 2843) lässt sich bestimmen, wieviel Kohlenoxydhämoglobin neben Oxyhämoglobin in einer Blutfarbstofflösung enthalten ist, die mit kohlenoxydhaltiger Luft geschüttelt wurde. Indem Luft von verschiedenem Kohlenoxydgehalt untersucht wurde, so zwar, dass die vorhandene Hämoglobinmenge nicht ausreichte, um eines der beiden Gase vollständig aus sättigen, wurden empirisch Tabellen gewonnen, welche gestatten, aus dem Kohlenoxydgehalt des Blutes auf denjenigen der Luft zu schliessen. Schotten.

Studien über Methämoglobin von Jac. G. Otto (*Arch. f. d. g. Physiol.* 31, 245—268). Verfasser ist es fast gleichzeitig mit Hüfner und Külz (*diese Berichte* XVI, 1510) gelungen, für die von Hüfner und Otto (*diese Berichte* XV, 2922) ausgesprochene Möglichkeit eines gleichen Sauerstoffgehalts in Oxyhämoglobin und Methämoglobin einen Beweis zu erbringen. Bestimmte Mengen von gelöstem Hunde-Oxyhämoglobin (in einem Falle z. B. 1.245 g) wurden in Hüfner's Quecksilberluftpumpe (*Ann. Phys. Chem. N. F.* 1, 629) langsam entgast, wobei bekanntlich das Oxyhämoglobin zum Theil in Methämoglobin verwandelt wird; es wurde stets weniger locker gebundener Sauerstoff erhalten als das verwendete Oxyhämoglobin liefern sollte (1.497 ccm bei 0° und 1 m Druck nach Hüfner, (*Journ. pr. Chem.* 22, 383), und zwar entsprach diese Differenz genau der spectrophotometrisch bestimmten Menge des entstandenen Methämoglobin (0,658 g), denn der in gleicher Weise bestimmte Oxyhämoglobinrest (0,583 g) lieferte 0,682 ccm locker gebundenen Sauerstoff (berechnet 0,6996 ccm). Die photometrischen Constanten A_m und A_m' wurden für das Hunde-Methämoglobin in den Regionen D 32, E — D 54, E und D 63, E — D 84, E zu 0,003696 und 0,002798 bestimmt (für Schweine-Methämoglobin 0,003624 und 0,002656). — Bei der Fäulniss wird das Methämoglobin, wie Verfasser spectrophotometrisch nachwies, quantitativ in Hämoglobin umgewandelt. — Zinkstaub sowie Natriumamalgam bilden krystallinische farblose Zersetzungsprodukte. Herter.

Ueber die Fettresorption im Dünndarm von Th. Zawarykin (*Arch. f. d. g. Physiol.* 31, 231—240).

Ueber Gelatinepepton von P. Tatarinoff (*Compt. rend.* 1883, 713). Das Pepton, welches aus Gelatine mittels sauren Magensaftes

dargestellt wird, scheint mit dem durch Kochen mit Salzsäure dargestellten identisch zu sein. Es enthält 49.5 — 50 pCt. Kohlenstoff, 7—7.3 pCt. Wasserstoff und 17.5 pCt. Stickstoff und weicht somit in der Zusammensetzung nicht von der von Mulder analysirten Gelatine ab.

Schotten.

Analytische Chemie.

Ueber eine neue Methode der Salpetersäurebestimmung von H. Wilfarth (*Repert. d. analyt. Chem.* 1883, 278). Die Salpetersäure wird nach Schlösing's Methode in Stickoxydgas umgewandelt, dieses mit kohlensaurem Natron und mit — der sicheren Controle wegen — titrirtem Natronhydrat von Säure befreit und in einen 300 ccm fassenden Kolben eingeleitet, welcher etwa 20 ccm titrirter Natronlauge und 20 ccm Wasserstoffhyperoxyd enthält; mit dem Kolben verbunden ist ein modificirter Will-Varrentrapp'scher Apparat, der die gleiche Oxydationsmischung enthält. Das Stickoxydgas wird in dem Kolben zu Salpetersäure oxydirt. Nach Beendigung der Operation wird die im Will-Varrentrapp'schen Apparate befindliche Flüssigkeit in den Kolben gespült, 5 Minuten gekocht, mit titrirter Schwefelsäure übersättigt, wieder 10 Minuten gekocht und mit Natron zurücktitirt.

Schertel.

Zur direkten Bestimmung der Kohlensäure bei Gegenwart von Sulfiden, Sulfiten und Thiosulfaten der Alkalien von M. Hönig und E. Zatzek (*Monatsh. für Chem.* 4, 733 — 737). Die Methode beruht darauf, dass man in einem genau beschriebenen Apparate die Schwefelverbindungen mit Kaliumpermanganat oxydirt und die Kohlensäure in üblicher Weise bestimmt.

Pinner.

Zum Nachweise der Blausäure bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen von Heinrich Beckurts und P. Schönfeldt (*Arch. Pharm.* 1883, 21, 576—582). Verfasser empfehlen zum Nachweis von Blausäure oder Cyankalium neben nicht giftigen Doppelcyaniden die Methode von Jacquemin und Barfoed: erstere beruht darauf, dass alkalische Lösungen giftiger Metallcyanide (Quecksilberoxyd ausgenommen) nicht aber die Lösungen der Verbindungen vom Typus des rothen und gelben Blutlaugensalzes bei der Destillation im Kohlensäurestrom unter Abgabe von Blausäure zerlegt werden. Die von Barfoed bearbeitete Methode stützt sich darauf, dass Aether einer wässrigen Lösung Cyanwasserstoff (auch Cyanquecksilber), nicht aber Ferrocyanwasserstoffsäure entzieht.

Gabriel.

Nachweis des Phosphors im Mitscherlich'schen Apparate bei Gegenwart von Bleisalzen von H. Beckurts (*Arch. Pharm.* 1883, 21, 582—583). Durch Bleisalze wird das Leuchten des Phosphors im Mitscherlich'schen Apparat verhindert (vergl. dagegen Schwanert und Otto, *Anltg. z. Ausm. d. Gifte*, 5. Aufl., p. 16, Anm).

Gabriel.

Eine scharfe Probe auf Gallussäure von Sydney Young (*Chem. News* 48, 31—32). Wässrige Gallussäurelösung giebt mit Cyankaliumlösung versetzt eine schöne Rothfärbung, welche bald verschwindet, wenn man die Flüssigkeit ruhig stehen lässt: Beim Schütteln entsteht die Färbung von neuem, um beim Stehen wieder zu verschwinden und man kann diese Wandlung 15—20 mal wiederholen. Reines Tannin zeigt solche Färbung nicht, in käuflichem lässt sich der Gehalt an Gallussäure durch die angegebene Probe entweder direkt oder durch Prüfung der ätherischen Extrakte (obere und mittlere Schicht) erkennen.

Gabriel.

Bestimmung des Kaliums als Kaliumplatinchlorid von Richard Kissling (*Chem. Ztg.* 1883, 1139—1140). Das Doppelsalz braucht nach dem Auswaschen mit Aether zur Trocknung nicht auf 130° erhitzt zu werden, sondern es genügt, das Salz von einem kräftigen Luftstrom eine halbe Stunde lang durchstreichen zu lassen; wenn es organische Stoffe (Staub u. s. w.) enthält, soll man es nach dem Wägen mit heissem Wasser auf dem Asbestfilter lösen und letzteres nach dem Auswaschen zurückwägen.

Gabriel.

Die Trennung des Galliums beschreibt Lecocq de Boisbaudran (*Compt. rend.* 97, 623 und 730) weiter in ausführlicher Weise. In den beiden Abhandlungen sind die Methoden der Scheidung des Galliums von der Titansäure (Kochen mit Kalilauge), von der Tantalsäure und von der Niobsäure (Kochen der schwefelsauren Lösung mit Wasser) besprochen.

Pinner.

Qualitativer Nachweis von Mangan im Handelszink und in der Zinkasche, ferner Nachweis von Wismuth im Handelsblei mittelst Elektrolyse von A. Guyard (*Compt. rend.* 97, 673). Das Handelszink enthält fast immer Spuren von Mangan, namentlich aber die bei dem wiederholten Schmelzen von Zinkabfällen zur Wiedergewinnung von Zinkblöcken abfallende Zinkasche. Man setzt zu der Asche eine kleine Quantität mit dem gleichen Volum Wasser verdünnter Schwefelsäure, lässt absetzen und unterwirft die Masse ohne zu filtriren der Elektrolyse, indem man als negative Elektrode einen Kupferstab, als positiven Pol einen Platindraht nimmt. Nach wenigen Secunden umgiebt sich der positive Pol mit einem violettrothen Schein von Uebermangansäure. Um Zinkmetall in gleicher Weise zu unter-

suchen, ist es vortheilhaft, eine grössere Menge bei möglichst niederer Temperatur im Tiegel zu schmelzen, um eine kleine Quantität Zinkasche zu erhalten, die man wie eben beschrieben untersucht.

Um in Bleimetall Wismuth aufzufinden, elektrolysiert man eine etwas concentrirte Lösung von chemisch reinem Zinksulfat und benutzt als negative Elektrode Platin, als positive das Bleistück und lässt den Strom längere Zeit in Thätigkeit. Das Blei bedeckt sich mit einer dicken Kruste von Bioxyd, während etwa vorhandenes Wismuth zugleich mit dem stets anwesenden Kupfer auf dem negativen Pol mit dem Zink sich niederschlägt. Löst man nach Beendigung des Versuchs das Zink in verdünnter Schwefelsäure, so lässt sich in dem schwarzen schwammigen Rückstand das Wismuth mit Leichtigkeit auffinden.

Pinner.

Bestimmung des Gesamtstickstoffs in Düngern von Edmond Dreyfus (*Bull. soc. chim.* 40, 267—271). Verfasser bestimmt den in organischen Verbindungen enthaltenen sammt dem als Ammoniak vorhandenen Stickstoff des Düngers (ausschliesslich des als Salpetersäure enthaltenen) in der Weise, dass er die Probe mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt bis zum Auftreten von Schwefelsäuredämpfen, und danach die verkohlte Masse mit Natronkalk glüht u. s. w. Den Stickstoff der Salpetersäure bestimmt er in einer zweiten Probe durch Verwandlung in Stickoxyd mittelst Eisenchlorürs. Beide Resultate addirt geben den Gesamtstickstoff übereinstimmend mit dem Werth, welchen man nach Dumas Stickstoffbestimmungsmethode erhält. Zur Herstellung eines nach der Benutzung leichter aus den Röhren zu entfernenden Natronkalks soll man mit einer Lösung von 1.5 Theilen Natron in 3 Theilen Wasser 3 Theile gebrannten Kalk löschen und zur Entfernung der präexistirenden Spuren von Salpetersäure circa $\frac{1}{3}$ Theil Zucker vor Calcination der Masse hinzusetzen.

Gabriel.

Vergleichende Untersuchungen über die Bestimmung der Trockensubstanz in der Milch von Schmidt-Mülheim (*Arch. f. d. ges. Physiol.* 31, 1—11). **Einige Bemerkungen zu den von Schmidt-Mülheim veröffentlichten Arbeiten** von M. Schmöger (l. c. p. 385—393). Schmidt fand bei seinen auf Veranlassung von Schmöger angestellten Untersuchungen, dass die von Gerber und Rodenhausen (*Forsch. a. d. Geb. d. Viehhaltung* 1879; 1880, 381) als ungenau angegriffene Methode von Haidlen (Zusatz von Seesand) eben so gute Resultate liefert als die von Gerber und Rodenhausen empfohlene (Zusatz einiger Tropfen Essigsäure oder einiger Cubiccentimeter Alkohol); beim Trocknen (bei 100°) im Wasserstoffstrome wurden um 0.05 bis 0.10 pCt. niedrigere Werthe erhalten. Schmöger ist in seinen Untersuchungen, welche er 1880 ausführte, zu demselben Ergebniss gekommen; gegen die Methode von Gerber und Roden-

hausen führt er die längere Dauer des Trocknens an. Alle obigen Methoden haben den Uebelstand, dass der Krystallwassergehalt des Milchzuckers in dem Trockenrückstand nicht genau bekannt ist (vergl. *diese Berichte* XIII, 1915, XIV, 2121). Schmöger hat vor Schmidt (*diese Berichte* XVI, 1108) den nach Entfernung der Protein-substanzen in der Milch verbleibenden Stickstoff bestimmt (zu 0.014—0.026 pCt.). Werden 100 ccm Milch mit 5.5 ccm Essigsäure (15 pCt.) coaguliert, 50 ccm der filtrirten Flüssigkeit mit 3 ccm Bleiessig (specifisches Gewicht 1.2) gekocht, das verdampfte Wasser ersetzt und filtrirt, so erhält man ein zur polarimetrischen Bestimmung des Milchzuckers geeignetes Filtrat, ebenso bei Coagulation durch 5.5 ccm (gleich dem Volum des entstehenden Coagulum) Schwefelsäure (15 pCt.) und Ausfällen von 50 ccm des Filtrats mit 5 ccm käuflicher Phosphorwolframsäure.

Gabriel.

Den Nachweis des Zusatzes kleiner Mengen Wassers zur Milch sucht J. Uffelmann (*Deutsche Viertelj. Schr. f. öffentl. Gesundheitspflege* 15, 663—671) durch Ermittlung derjenigen Verbindungen, welche in ersterem, nicht in letzterer vorkommen, zu führen. Es sind dies Ammoniak, salpetrige Säure und Salpetersäure. Es werden am besten 350 ccm Milch mit so viel verdünnter Essigsäure versetzt, als zur Ausfällung des Caseïns nöthig ist und filtrirt. Zu 100 ccm des Filtrates setzt man 3 Tropfen Salzsäure hinzu, erhitzt bis zum Auf-sieden und filtrirt nach dem Erkalten. 50 ccm des nunmehr gewonnenen Filtrates werden mit reiner Kalilauge schwach alkalisirt, filtrirt und das Filtrat destillirt. Im Destillat prüft man mit Nessler's Reagens auf Ammoniak. Andere 50 ccm des obigen Filtrates kann man nach Hinzufügen von Natriumhydrat in reiner Sodalösung direkt mit demselben Reagens auf Ammoniak untersuchen. Verfasser war noch im Stande, auf diese Weise Ammoniak in einer Milch nachzuweisen, von der 96.5 ccm mit 3.5 ccm eines Wassers versetzt waren, welches im Liter 2 mg Ammoniak enthält. In der Mischung waren also 0.007 mg Ammoniak vorhanden.

Den Rest des ursprünglichen Filtrates (etwa 150 ccm), der nach dem Essigsäurezusatz erhalten wurde, kocht man und filtrirt auf's Neue. Von dem alsdann erhaltenen Filtrate werden je 30 ccm mit Diamidobenzol und mit Zinkjodidstärkekleister auf Nitrite geprüft.

Den nunmehr verbleibenden Rest des Filtrates benutzt man zur Untersuchung auf Nitrate. Zunächst prüft man das nicht eingedampfte Filtrat mittelst Diphenylamin, indem man ein linsengrosses Stück des letzteren in einer weissen Porcellanschale in $1\frac{1}{2}$ ccm concentrirter Schwefelsäure löst und 3—4 Tropfen des Milchfiltrates hiazulaufen lässt. War ziemlich viel Salpetersäure im Filtrate, so zeigt sich fast augenblicklich ein bläulicher Streifen, der an Umfang rasch zunimmt;

war dagegen sehr wenig vorhanden, so entsteht der blaue Streifen erst nach einiger Zeit. Ist das Resultat ein negatives, so dampft man das zu prüfende Filtrat im Wasserbade auf $\frac{1}{3}$ seines Volumens ein, filtrirt und prüft in der nämlichen Weise noch einmal. Ergiebt sich wieder ein negatives Resultat, so wird weiter eingeengt (bis auf $\frac{1}{10}$ des ursprünglichen Volumens) und wieder untersucht. Milchlösungen, welche je 0.006 mg salpetrige Säure und 0.04 mg Salpetersäure in 100 ccm und nach dem Einengen noch weniger (0.01 mg) der letzteren enthalten, geben die Reaktion ganz deutlich. Natürlich ist nur das positive Resultat der Untersuchung auf Ammoniak, salpetrige Säure und Salpetersäure für den erfolgten Wasserzusatz, das negative keineswegs für den Nichtzusatz von Wasser beweisend. Proskauer.

Zur Bestimmung des Fettgehaltes der Milch von C. H. Wolff (*Pharm. Centr.* N. F. 4, 435—437). Verfasser modificirt die von L. Liebermann (*Ztschr. f. analyt. Chem.* 22, 383) publicirte Fettbestimmungsmethode. Nach dieser wird der Volumenvermehrung des zum Ausschütteln des Milchfettes angewandten Aethers nach dessen Schichtung von der Milchflüssigkeit nicht Rechnung getragen und fällt deshalb das Resultat (1 Versuch) im Vergleich zur gewichtsanalytischen Bestimmung um 0.2 pCt. zu hoch aus. Verfasser wendet deshalb nicht wie Liebermann gleiche Volume Milch und wasserhaltigen Aether nebst 5 ccm Kalilauge (1.2 specifisches Gewicht), sondern auf 50 ccm Milch 55 bezw. 54 ccm wasserhaltigen Aether und 3 ccm Kalilauge (1.145 specifisches Gewicht) an. 20 ccm der Aetherfettlösung werden abpipettirt, in einem tarirten Kölbchen verdunstet und gewogen, während Liebermann die Bestimmung auf volumetrischem Wege (durch Volumendifferenz) zu Ende führt. Die Modifikation bedarf noch weiterer Bestätigung. Proskauer.

Bericht über Patente

von Rud. Biedermann.

C. Stöckmann in Ruhrort. Darstellung von basischen Ziegeln aus Strontianit. (D. P. 24226 vom 21. September 1882.) Der rohe oder gebrannte Strontianit wird mit Thon oder thonhaltigem Eisenstein in solchem Verhältniss gemischt, dass die fertigen Ziegel bis etwa 10 pCt. Kieselsäure enthalten, und dann mit Theer oder schweren Kohlenwasserstoffen zu einer plastischen Masse verarbeitet, um Steine daraus formen und pressen zu können. Wenn die letzteren