

Referate.

Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

Untersuchung über die spezifischen Volumina flüssiger Verbindungen. Untersuchung gesättigter und ungesättigter Ester und einiger verwandter Verbindungen von Felix Weger (*Ann.* 221, 61—107). Aus der umfangreichen Abhandlung sollen hier nur die spezifischen Volumina der untersuchten Verbindungen nebst deren Dichte und Siedepunkten angegeben werden:

		Spec. Vol.	Sdp.
Aethylbenzol	$d_0 = 0.88316$	138.93	136.5 ^o
Phenyläthylen (Styrol)	$d_0 = 0.9251$	131.11	146.2 ^o
Phenylacetylen	$d_0 = 0.94658$	125.8	141.6 ^o
Monobrombenzol	$d_0 = 1.5203$	119.7	155.6 ^o
Acetyldibromid	$d_0 = 2.2983$	91.1	109.4 ^o
Phenylacrylsäure	$d_{133}^o = 1.0565$	162.29	300 ^o
Phenylacrylsäuremethyläther	$d_{36} = 1.0415$	188.17	259.6 ^o
Phenylacrylsäureäthyläther	$d_0 = 1.0662$	213.09	271 ^o
Phenylacrylsäurepropyläther	$d_0 = 1.0435$	239.43	285.1 ^o
Phenylpropionsäure	$d_{48.7} = 1.07115$	170.44	279.8 ^o
Phenylpropionsäuremethyläther	$d_0 = 1.0473$	195.59	236.6 ^o
Phenylpropionsäureäthyläther	$d_0 = 1.0348$	221.53	248.1 ^o
Phenylpropionsäurepropyläther	$d_0 = 1.0152$	245.96	262.1 ^o
Acrylsäuremethyläther	$d_0 = 0.97388$	98.4	80.3 ^o
Acrylsäureäthyläther	$d_0 = 0.93928$	121.71	98.5 ^o
Acrylsäurepropyläther	$d_0 = 0.91996$	144.95	122.9 ^o
Propionsäureäthyläther	$d_0 = 0.91224$	128.06	98.3 ^o
α - β -Dibrompropylalkohol	$d_0 = 2.1682$	123.96	219 ^o
α - β -Dibrompropionsäuremethyläther	$d_0 = 1.9777$	151.99	205.8 ^o
α - β -Dibrompropionsäureäthyläther	$d_0 = 1.8279$	178.14	214.6 ^o
α - β -Dibrompropionsäurepropyläther	$d_0 = 1.7014$	204.09	233 ^o
imethyläther	$d_{54} = 1.1479$	116.67	163.3 ^o

		Spec. Vol.	Sdp.
Oxalsäurediäthyläther	$d_0 = 1.1030$	166.18	186 ⁰
Bernsteinsäuredimethyläther	$d_{18} = 1.1162$	159.72	195.2 ⁰
Bernsteinsäuremethyläthyläther . .	$d_0 = 1.0925$	184.58	208.2 ⁰
Bernsteinsäurediäthyläther	$d_0 = 1.0592$	209.85	215.4 ⁰
Phosphorsäuretrimethyläther	$d_0 = 1.2378$	139.45	197.2 ⁰
Phosphorsäuredimethyläthyläther . .	$d_0 = 1.1752$	161.45	203.3 ⁰

Pinner.

Die aus der Dichtigkeit abgeleitete chemische Verwandtschaft einiger Gruppen von Verbindungen und die Raumveränderungen bei der Neutralisation wässriger Lösungen von W. Müller-Erzbach (*Ann.* 201, 125—132). Aus den Versuchen anderer Forscher leitet Verfasser folgende Sätze ab: »Nach der Dichtigkeit der Verbindungen haben Phosphor, Bor und Silicium grössere Verwandtschaft zum Chlor wie zum Brom, der Sauerstoff grössere zum Jod wie zum Chlor. 2) Kali und Natron erleiden bei der Neutralisation mit Salpetersäure, Schwefelsäure und Salzsäure thatsächlich eine Contraction die aber durch die Gegenwart grösserer Mengen Wasser verdeckt wird und in Ausdehnung übergeht.

Pinner.

Eine Druckflasche zur Verzuckerung der Stärke u. s. w. von F. Allihn (*Ztschr. f. Rbzkind. Dtsch. Rchs.* 1883, 791). Der durch Zeichnung erläuterte Apparat trägt die Verschlussvorrichtung lediglich am Flaschenhalse, wodurch die Berührung und Zerstörung der Metalltheile durch die heisse Flüssigkeit des Bades vermieden wird.

Gabriel.

Ein Temperatur-Regulator von W. T. Richmond (*Americ. Chem. Journ.* 5, 287). Dieser nicht ganz einfache Apparat ist nur aus den Zeichnungen verständlich.

Schertel.

Einige Bestimmungen specifischer Gewichte von F. W. Clarke (*Americ. Chem. Journ.* 5, 240). Es werden die specifischen Gewichte von achtzehn anorganischen Salzen (Uranyl-, Eisen-, Chrom-, Cadmium- und Thalliumverbindungen) mitgetheilt, welche von Schülern des Verfassers bestimmt worden sind.

Schertel.

Direkte Vereinigung von Stickstoff und Wasserstoff von H. Brereton Baker (*Chem. News.* 48, 177). Es wird gezeigt, dass die von Stillingfleet Johnson (*diese Berichte* XIV, 1102) beschriebene Bildung von Ammoniak aus Stickstoff und Wasserstoff nicht statt habe.

Schertel.

Ueber Chlorkalk und Chlorlithion von K. Kraut (*Ann.* 221, 108—124). Die Abhandlung ist lediglich eine Polemik gegen Lunge.

Pinner.

Bestimmung der Aequivalente des Kupfers und des Zinks mittelst der Sulfate von H. Baubigny (*Compt. rend.* 97, 906). Wie im vorigen Heft angegeben, bestimmt Verfasser das Aequivalentgewicht vieler Metalle, indem er die Sulfate derselben bei der Temperatur des kochenden Schwefels in völlig neutrale Salze überführt und dann durch heftiges Glühen zu den Oxyden zersetzt. Aus dem Gewichtsverlust lässt sich das Aequivalentgewicht der Metalle berechnen. So wurde für Kupfer nach dieser Methode für S = 16, Cu = 31.703 und 31.693, für S = 16.037, Cu = 31.739 und 31.729 gefunden, H = 1, O = 8. Für Zink wurde das Aequivalentgewicht 32.662 und 32.671, bez. 32.700 und 32.708 gefunden.

Pinner.

Ueber die Oxydation der Schwefelverbindungen in der Fabrikation kaustischer Soda von G. Lunge (*Chem. Ind.* 1883, 298—317). Zur Oxydation des Schwefelnatriums und der niedrigeren Oxydationsstufen des Schwefels in den zur Darstellung kaustischer Soda dienenden Rohlaugen wird auch ein Zusatz von Salpeter angewendet. Die Oxydation des Schwefelnatriums zu Sulfat kann nach folgenden drei Gleichungen verlaufen: 1) $\text{Na}_2\text{S} + 4\text{NaNO}_3 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + 4\text{NaNO}_2$, 2) $5\text{Na}_2\text{S} + 8\text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{O} = 5\text{Na}_2\text{SO}_4 + 8\text{NaOH} + 8\text{N}$, 3) $\text{Na}_2\text{S} + \text{NaNO}_3 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaHO} + \text{NH}_3$. Es entsteht aber auch Sulfit und Thiosulfat. Da die Fabrikation in eisernen Gefässen vorgenommen wird so ist auch der Einfluss des Eisens, welches durch eine mit Salpeter versetzte kochende Lösung von Aetznatron unter Entbindung von Ammoniak angegriffen wird, in Betracht zu ziehen. — Wurde eine Sulfid enthaltende concentrirte Aetznatronlösung mit überschüssigem Salpeter zum Kochen gebracht, so beginnt die Reaktion oberhalb 138°, indem Sulfit auftrat und das Nitrat zu Nitrit reducirt wurde. Bei 180° war die Reaktion am lebhaftesten, es wurde neben Sulfit auch Sulfat gebildet; bei 190° vollendete sich die Oxydation des Sulfides; neben Nitrit wurde auch etwas Ammoniak aus dem Salpeter entwickelt. Liess man die Reaktion bei Gegenwart von metallischem Eisen vor sich gehen, so waren bereits bei 138° 30 pCt. des Schwefels oxydirt und der Process bei 163° vollendet; auch hierbei wurde der Salpeter zu Nitrit, es entstand aber auch mehr Ammoniak aus der Wirkung des Sulfides auf das Nitrat als bei Abwesenheit des Eisens. — Reichte das Oxydationsmittel nur eben hin um das Schwefelnatrium unter Bildung von Ammoniak in Sulfat umzuwandeln, so waren bei 180° nur 16 pCt. des Natriumsulfides zu Sulfid geworden; nach weiterer Concentration fand man bei 240° nur noch Spuren des Sulfides; es war fast ganz zu Sulfit oxydirt; von Sulfat und Nitrit waren nur geringe Mengen vorhanden, Ammoniak war reichlich entwickelt worden. — Als man nun Natriumnitrit auf Natriumsulfid einwirken liess, fand in Abwesenheit von Eisen bei

Temperaturen unter 360° folgende Reaktion statt: $\text{Na}_2\text{S} + \text{NaNO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{NaHO} + \text{NH}_3$; nebenher ging noch die Reaktion, $\text{Na}_2\text{S} + 2\text{NaNO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{SO}_3 + 2\text{NaHO} + 2\text{N}$. Bei Gegenwart von Eisen finden dieselben Reaktionen, aber bei beträchtlich niedrigeren Temperaturen statt. Natriumnitrit und Natriumsulfit in dem Atomverhältnisse 2NaNO_2 auf $3\text{Na}_2\text{SO}_3$ wirken in Abwesenheit von Eisen erst bei Temperaturen über 360° (so hoch man in Gefässen aus gutem Glase gehen konnte) auf einander ein, jedoch nur langsam. Die Oxydation des Sulfites zu Sulfat erfolgt in der Weise, dass etwa 75 pCt. unter Entbindung von Stickstoff, etwa 25 pCt. unter Bildung von Ammoniak oxydirt werden. In eisernen Schalen beginnt die Oxydation früher und verläuft rascher und vollständiger; fast alles Nitrit giebt dabei den Stickstoff als solchen frei. — Thiosulfat und Aetznatron zerlegen sich bei 200° nach der Gleichung: $3\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 6\text{NaOH} = 2\text{Na}_2\text{S} + 4\text{Na}_2\text{SO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$. Nitrit wirkt auf Thiosulfat in alkalischer Lösung bei hoher Temperatur wie auf ein Gemenge von Sulfid und Sulfit nach der Gleichung: $3\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 4\text{NaHO} + 2\text{NaNO}_2 + \text{H}_2\text{O} = 6\text{Na}_2\text{SO}_3 + 2\text{NH}_3$. Nebenbei findet auch Oxydation unter Bildung von Stickstoff statt. — Sulfit wird durch Salpeter schon bei ziemlich niedriger Temperatur zu Sulfat oxydirt, wenn genügend Salpeter vorhanden ist um die Oxydation unter Bildung von Nitrit zu vollenden. Ist überschüssiger Salpeter nicht vorhanden, so verläuft bei hoher Temperatur die Oxydation nach folgenden zwei Gleichungen: $5\text{Na}_2\text{SO}_3 + 2\text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{O} = 5\text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{NaHO} + 2\text{N}$ und $4\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{NaNO}_3 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaHO} + \text{NH}_3$. Eisen beschleunigt die Reaktion. Auf Thiosulfat wirkt Salpeter wie auf ein Gemisch von Sulfid und Sulfit. — Bezüglich der analytischen Methoden und deren Combinationen, durch welche die verschiedenen Verbindungen in den Gemischen bei dieser Arbeit quantitativ bestimmt worden sind, muss auf das Original verwiesen werden. — Mehrere Analysen von Fabrikprodukten von der Darstellung des Aetznatrons werden mitgetheilt.

Schertel.

Ueber Brom- und Jodmagnesium von Otto Lerch (*Journ. prakt. Chem.* (2) 28, 338—356). Durch direkte Vereinigung der Elemente kann Brommagnesium nach des Verfassers Beobachtung nur dann erhalten werden, wenn Bromdampf auf stark erhitztes Magnesium wirkt. Verfasser erhitzt eine unten zugeschmolzene, etwa 200 mm lange, sehr schwer schmelzbare Glasröhre, welche Magnesium in erbsengrossen Stücken enthält, an dem unteren Theile mit der Gebläseflamme und leitet Bromdampf vorsichtig bis zur Glutstelle. Die ungemein heftige Reaktion erhöht die Temperatur zur Weissglut und verläuft unter prachtvoller Flammerscheinung; das Magnesiummetall schwimmt bei der Reaktion auf dem geschmolzenen Bromide. Das

Bromid ist auf dem Bruche blätterig krystallinisch, wachsglänzend und von weisser Farbe; es schmilzt bei höherer Temperatur als das Chlorid zu einer klaren Flüssigkeit, aus welcher durch den Luftsauerstoff leicht Brom ausgeschieden wird. An der Luft zerfliesst es, mit geringen Mengen Wassers bildet es ein krystallisches Hydrat. Durch Eindampfen einer mit überschüssigem Bromammonium versetzten concentrirten Lösung von Brommagnesiumhydrat und Schmelzen in einer knieförmig gebogenen Glasröhre wird gleichfalls Brommagnesium dargestellt, ebenso durch Zusammenschmelzen von wasserfreiem Chlor-magnesium mit Bromammonium. — Jodmagnesium. In der Glasröhre erhitztes Magnesium wird nach und nach mit kleinen Mengen Jod beworfen. Die Reaction erfolgt erst beim Schmelzen unter brillanter Feuererscheinung. Die Oxydation des Jodmagnesiums erfolgt so leicht, dass das Rohr mit einem Glasstöpsel möglichst dicht zu schliessen ist. Das Jodmagnesium ist dem Chloride und Bromide äusserlich ähnlich, aber schwerer schmelzend. In reinem Zustande ist es schneeweiss, wird aber bereits bei gewöhnlicher Temperatur unter Jodausscheidung zersetzt. In Wasser wird es unter Zischen zu Hydrat; in Alkohol, Aether und Holzgeist ist es löslich. Auch durch Zersetzung des mit überschüssigem Jodammonium versetzten Ammoniumdoppelsalzes oder durch Zusammenschmelzen des wasserfreien Chlorides mit Jodammonium wird es erhalten. — Brommagnesiumhydrat wurde durch die Reaction von Brom und Wasser auf pulverförmiges Magnesium in Lösung erhalten, während ein krystallisches basisches Salz ungelöst blieb. Gleichzeitig entsteht unterbromigsaure Magnesia. Das Brommagnesiumhydrat krystallisirt in farblosen, durchsichtigen, grossen prismatischen Krystallnadeln $MgBr_2 + 6H_2O$. — Jodmagnesiumhydrat wurde ähnlich wie die vorige Verbindung dargestellt und dabei die entsprechenden Produkte erhalten. Aus der über Schwefelsäure concentrirten Lösung scheiden sich breite prismatische, farblose Nadeln von $MgJ_2 + 8H_2O$ ab. — Brommagnesiumbromkalium. Von Löwig ist eine Verbindung $2(KBr)MgBr_2 \cdot 6aq$ beschrieben worden. Nach des Verfassers Versuchen ist dieses Salz nur das mit Bromkalium vermischte, dem Carnallit entsprechende Doppelsalz, $KBr + MgBr_2 + 6H_2O$, welches durch Krystallisation von Bromkalium mit überschüssigem Brommagnesium gewonnen wird. — Bromammoniumbrommagnesium krystallisirt in Säulen; seine Zusammensetzung entspricht dem Doppelsalze. — Jodmagnesiumjodkalium. Wird die Mischung der beiden constituirenden Salze, in welcher das Jodmagnesium vorherrscht, über Schwefelsäure concentrirt, so scheiden sich anfangs Gemenge, dann aber Säulen des Doppelsalzes, $KJ + MgJ_2 + 6H_2O$, aus. — Das Jodammoniumjodmagnesium krystallisirt in Prismen von der Zusammensetzung $NH_4J + MgJ_2 + 6H_2O$. — Verfasser glaubt, dass das dem Carnallit

entsprechende Bromdoppelsalz der Träger des Broms in den Stassfurter Abraumsalzen sei.

Schertel.

Ueber Cadmiumjodid von F. W. Clarke und E. A. Kebler (*Amer. Chem. Journ.* V, 235—240). Das spezifische Gewicht des Jodcadmiums ist von Bödecker = 4.576 und von Fullerton = 5.9789 bestimmt worden. Cadmiumjodid, dargestellt entweder durch Erhitzen äquivalenter Mengen der beiden Bestandtheile in geschlossenen, vorher luftleer gemachter Röhren, oder durch Digestion von Jod und Cadmium unter Wasser oder durch doppelte Zersetzung von Cadmiumsulfat und Jodkalium, Abdampfen der gemischten Salze und Extraktion des Rückstandes mit Alkohol zeigte die spezifischen Gewichte 5.543—5.660. Wurde jedoch kohlen-saures Cadmiumoxyd in Jodwasserstoffsäure gelöst, und die braune Lösung durch Cadmiumspäne entfärbt, so erhielten die Verfasser einmal ein Salz vom spezifischen Gewichte 4.612; ein anderes Mal aber wieder Salze vom spezifischen Gewicht 5.610—5.675. Metallisches Cadmium, in Jodwasserstoff gelöst, lieferte ein reines Jodid von 4.688 spezifischem Gewicht; als dasselbe Präparat bei 50° getrocknet wurde, nahm es eine silbergraue Farbe an und das spezifische Gewicht stieg auf 5.141, nach wiederholtem Erhitzen auf 50° bis 5.545. — Die dichtere (α)-Modifikation stellt eine Verbindung von Jod und Cadmium dar, ohne Aenderung der Volumen, während die Bildung der zweiten (β)-Modifikation von beträchtlicher Expansion begleitet ist. Das (α)-Cadmiumjodid ist weiss und erleidet auch bei 250° noch keinen Gewichtsverlust, das (β)-Salz ist von bräunlicher Farbe und verliert bereits bei 40° an Gewicht. Das Molekularvolum des α -Salzes ist 64.8, des β -Salzes 79.2. Ein Verfahren, welches das β -Salz mit Sicherheit liefert, ist von den Verfassern nicht aufgefunden worden. — Zinn bildet wenigstens zwei allotropische Jodide, über welche die Verfasser noch berichten werden.

Schertel.

Ueber Phosphoriridium und Phosphorplatin von F. W. Clarke und O. T. Joslin (*Amer. Chem. Journ.* V, 231—235). Ein Osmiumiridium vom spezifischen Gewicht 19.182 und mit 15.38 pCt. Osmium gab, nach Hollands Verfahren unter Phosphorzusatz geschmolzen (siehe *diese Berichte* XV, 1190) ein Produkt vom spezifischen Gewicht 13.768 mit 6.95 pCt. Osmium und 7.09 pCt. Phosphor, in welchem wahrscheinlich die Verbindung Ir_2P bestand. Wurde zu weissglühendem Platin Phosphor gegeben, so trat augenblicklich Schmelzung ein und ein glänzender, silberweisser, spröder Regulus entstand, welcher 20.79 pCt. Phosphor und 79.21 pCt. Platin enthielt. Königswasser löste nur einen Theil der Verbindung, der rückständige Theil, welcher durch das Reagens nicht angreifbar ist, besteht aus

einem Phospide von der Formel PtP; im gelösten Theile war etwa 1 Atom Platin auf 2 Atome Phosphor enthalten. Wurde das Schmelzprodukt in der Muffel geröstet, bis kein Gewichtverlust mehr eintrat, so erhielt man ein hämmerbares, in Königswasser leicht lösliches Produkt mit 7.36 pCt. Phosphor genau entsprechend der Formel Pt₂P.

Schertel.

Organische Chemie.

Ueber das Golddoppelsalz des Trimethylamins von C. E. Zay (*Gazz. chim* XIII, 420). Das krystallinische, chromgelbe Salz hat die Formel (CH₃)₃N, HCl + AuCl₃.

Döbner.

Ueber Hexamethylenamin von L. Pratesi (*Gazz. chim.* XIII, 437). Das aus einer wässerigen Lösung von Hexamethylenamin durch Silbernitrat gefällte Silbersalz hat die Zusammensetzung 2C₆H₁₂N₄, 3AgNO₃.

Döbner.

Ueber einige Bromsubstitutionsprodukte des Aethans und Aethylens von Richard Anschütz (*Ann.* 221, 133—157). Die Siedepunkte und specifischen Gewichte, bezogen auf Wasser von 4°, von folgenden gebrommten Aethanen sind vom Verfasser gefunden worden:

Aethylenbromid, CH₂Br . CH₂Br, Sdp. 129.5° (745 mm), d₂₀ = 2.1785,
 Aethylidenbromid, CH₃ . CHBr₂, Sdp. 110.5° (760 mm), d_{21.5} = 2.0822,
 Vinyltribromid, CH₂Br . CHBr₂, Sdp. 187° (751 mm), d_{17.5} = 2.6189,
 » » » » 73° (11.5 mm), d_{21.5} = 2.6107,
 » » » » 83° (18 mm), d_{17.5} = 2.9708,
 Acetylentetrabromid, CHBr₂.CHBr₂, Sdp. 114° (12 mm), d_{21.5} = 2.9629,
 Acetylidentetrabromid, CH₂Br . CBr₃, Sdp. 103.5°
 (13.5 mm), d_{17.5} = 2.9292,
 d_{21.5} = 2.9216.

Die beiden Tetrabromäthane spalten bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck Brom und Bromwasserstoff ab.

Vinylbromid, CH₂ . CHBr, Sdp. 16° (750 mm), d₁₁ = 1.5286,
 Acetylendibromid, CHBr . CHBr, Sdp. 110° (753.6 mm), d_{17.5} = 2.2714,
 Acetylidendibromid, CH₂ . CBr₂, Sdp. 91° (754 mm), d_{20.6} = 2.1780.

Bei dem Acetylentetrabromid giebt die Bestimmung des specifischen Gewichtes am sichersten Aufschluss über die Reinheit der Substanz. — Das Dibromäthylen, aus welchem Demole den Uebergang in Bromacetylbromid durch Sauerstoffabsorption beobachtet hat, hat die unsymmetrische Formel (vergl. auch *diese Berichte* XII, 2073).

Pinner.

Ueber die Produkte der trockenen Destillation des Holzes bei niederer Temperatur von C. F. Mabery (*Amer. chem. Journ.* 5, 256—263). Verfasser untersuchte rohen Holzgeist, und zwar war die erste Portion (a) entnommen beim Beginn der Destillation, die zweite (b) nach dem Absieden mehrerer hundert Gallonen, und die dritte (c), als die Destillation des Methylalkohols tüchtig vorgeschritten war. Es ergab sich hoher Procentgehalt von Aethylaldehyd in a, von Methylacetat in a und b und von Methylalkohol in c; ferner Anwesenheit von Dimethylacetat, geringer Procentgehalt an Aceton. Gabriel.

Ueber die Zersetzung der Chlortribrompropionsäure durch Alkalihydrate von C. F. Mabery (*Amer. chem. Journ.* 5, 255—256). Die genannte Säure (Mabery und Weber, *diese Berichte* XV, 1756) zerfällt durch längere Einwirkung von Baryumhydrat in Kohlensäure, Brombaryum und Chlordibromäthylen, denn beim Einleiten der flüchtigen Produkte in Bromwasser entsteht Chlortettabromäthan, Schmp. 33°, welches wahrscheinlich identisch mit der von Wallach und Bischof (*diese Berichte* XII, 58) erhaltenen Verbindung $\text{CBr}_2\text{Cl} \cdot \text{CHBr}_2$.

In Anbetracht der Analogie zwischen Chlorbromacrylsäure, aus welcher Chlortribrompropionsäure bereitet wurde, und β -Dibromacrylsäure, besitzt die erstere wahrscheinlich die Constitution $\text{CBrCl} : \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$. Gabriel.

Ueber einige substituirte Acryl- und Propionsäuren von C. F. Mabery und F. C. Robinson (*Amer. chem. Journ.* 5, 251—255). β -Dibromacrylsäure addirt nicht bei gewöhnlicher Temperatur, wohl aber bei 100° Brom, wenn man die betreffende Mischung 1—2 Stunden im geschlossenen Rohr digerirt. Die entstandene Tetrabrompropionsäure wird durch Abpressen und Krystallisiren aus Schwefelkohlenstoff und Chloroform gereinigt, bildet schiefe Prismen und schmilzt bei 118—120°. Das Baryumsalz, $(\text{C}_3\text{HBr}_4\text{O}_2)\text{Ba} \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} (?)$, stellt flache, sehr leicht wasserlösliche Prismen dar; das Calciumsalz (Prismen) enthält 1, das Kaliumsalz 2 Moleküle H_2O (Nadeln). Das Baryumsalz zerfällt durch siedendes Wasser in Baryumbromid, Kohlensäure und ein Oel, gewiss Tribromäthylen, da es in Brom geleitet Pentabromäthan, Schmp. 53°, liefert. Mit alkoholischem Kali in der Kälte stehen gelassen, verwandelt sich die Tetrabrompropionsäure in Tribromacrylsäure vom Schmelzpunkt 118°. — Wenn der β -Dibromacrylsäure die Formel $\text{CBr}_2 : \text{CH} \cdot \text{COOH}$ zukommt (vergl. H. B. Hill, *diese Berichte* XVI, 80) hat die obige Tetrabrompropionsäure die Struktur $\text{CBr}_3 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CO}_2\text{H}$; erstere addirt Chlor, ebenfalls erst in der Wärme, dagegen gab die Einwirkung von Bromwasserstoffsäure unbefriedigende Resultate. Versuche, aus Brompro-

piolsäure durch Chlorbrom Additionsprodukte zu erzielen, führten zu keinem Resultat, dagegen ward durch Chlor (in bei 0° gesättigter Chloroformlösung) Bromdichloracrylsäure erhalten. Gabriel.

Ueber die Zersetzung der Oxalsäure in wässeriger Lösung
von G. Bizzio (*Gazz. chim.* XIII, 381). Döbner.

Ueber die Carboxytartronsäure und die Constitution des Benzols von Aug. Kekulé (*Ann.* 221, 230—260). Die zuerst von Gruber (*diese Berichte* XII, 514) durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Protocatechusäure, dann von Barth (*diese Berichte* XIV, 524) bei gleicher Behandlung des Brenzcatechins, schliesslich von Herzig (*diese Berichte* XVI, 420) aus Guajacol mittelst salpetriger Säure erhaltene sogenannte Carboxytartronsäure, deren Natriumsalz, $C_4H_2Na_2O_7 + 3H_2O$, in Wasser fast unlöslich ist und die allgemein, wie schon ihr Name es ausdrückt, als Oxymethintricarbonsäure, $C(OH)(CO_2H)_3$, aufgefasst wurde, so dass ihre Entstehung aus Brenzcatachin als Beweis gegen die von Kekulé angenommene, ringförmige Bindung der Benzolkohlenstoffe betrachtet worden ist, besitzt nach den eingehenden Untersuchungen des Verfassers gar nicht die ihr zugeschriebene Constitution, sondern ist eine Dioxyweinsäure, entweder $CO_2H \cdot CO \cdot CO \cdot CO_2H$ oder wahrscheinlicher $CO_2H \cdot C(OH)_2 \cdot C(OH)_2 \cdot CO_2H$. Sie geht nämlich durch Reduktion mit Zink und Salzsäure in ein Gemenge von inaktiver Weinsäure und Traubensäure über und kann ebenso durch Oxydation der Weinsäure erhalten werden. Man führt Weinsäure durch Salpetersäure und Schwefelsäure in sogenannte Nitroweinsäure über und lässt diese in ätherischer Lösung durch Zusatz von etwas Salpetrigsäureäther bei gewöhnlicher Temperatur sich zersetzen. Die entsprechende Dioxyweinsäure schüttelt man mit Wasser aus und fällt durch Soda das wenig lösliche Natronsalz. Dieses Natronsalz ist übrigens $C_4Na_2O_6 \cdot 4\frac{1}{2}H_2O$ oder $C_4H_4Na_2O_8 + 2\frac{1}{2}H_2O$ zusammengesetzt, verliert unter 100° nur äusserst langsam das Wasser und beginnt schon, wie es scheint, ehe es noch ganz wasserfrei geworden ist, sich unter Kohlensäureentwicklung zu zersetzen. Die Säure muss deshalb statt Carboxytartronsäure Dioxyweinsäure genannt werden. Pinner.

Einwirkung der verdünnten Salzsäure auf Stärkemehl von F. Allihn (*Ztschr. Rbzckind. Dtsch. Rchs.* 1883, 786—791). Verfasser hat die verzuckernde Wirkung von Salzsäuren verschiedener Concentration (10, 5, $3\frac{1}{3}$, 2, $1\frac{1}{3}$ pCt.) auf Stärkemehl verglichen und die besten Resultate mit 2procentiger Säure erreicht. 100 cem der letzteren verwandeln in $1\frac{1}{2}$ Stunden bei Siedehitze und ohne Druck 12 g lufttrockener Stärke bis zu 95 pCt. in Traubenzucker. Gabriel.

Ueber die Umwandlung der Kohlenwasserstoffe in die entsprechenden Aldehyde mittelst Chlorechromsäure von A. Étard (*Compt. rend.* 97, 909). Verfasser hat vor längerer Zeit gefunden, dass Chlorchromsäure mit Kohlenwasserstoffen (XCH_3) bei Abwesenheit von Wasser sich zu Verbindungen $XCH(O\text{CrCl}_2\text{OH})_2$ vereinige und dass diese Verbindungen durch Wasser in Chromsäure und Aldehyde sich zerlegen. Die Ausbeute an Aldehyd ist meist fast die von der Theorie verlangte. Nun haben Paternò und Scichilone versucht, aus Cymol nach dieser Methode einen Aldehyd zu bereiten, haben aber kein greifbares Resultat erhalten können. Gleichwohl hält Verfasser seine früheren Angaben aufrecht und macht darauf aufmerksam, dass die Cymole nicht nur verschiedene isomere Verbindungen, $C_{10}H_{14}$, enthalten, sondern noch gesättigte Kohlenwasserstoffe und Terpene, und dass er früher aus Cymol zwei Aldehyde erhalten hätte, einen festen, bei 80° schmelzenden und einen flüssigen, bei 220° siedenden, die sich an der Luft zu zwei Cuminsäuren vom Schmelzpunkt 51° und 128° oxydirten. Jetzt hat er nach derselben Methode aus Mesitylen einen Aldehyd, ein nach Campher riechendes und bei $220\text{--}222^\circ$ siedendes Oel dargestellt, der sich leicht zu Mesitylensäure oxydirt und aus Amyltoluol (Gemenge von *o*- und *p*-Verbindung) ein Aldehydgemisch, welches von $230\text{--}245^\circ$ siedete. — Phenetol, *o*- und *p*-Kresol geben mit Chlorechromsäure Verbindungen, die durch Wasser zu in Alkalien löslichen, in Säuren unlöslichen Substanzen zersetzt werden. Die so aus dem Phenetol erhaltene Verbindung besass die Zusammensetzung $C_8H_8O_4$, während Orthokresol die Verbindung $C_7H_6O_3$ und Parakresol die Substanz $C_{14}H_{10}O_3$ lieferte. Pinner.

Ueber eine *p*-Bromtoluoldisulfosäure von O. Kornatzki (*Ann.* 221, 191—202). Leitet man in eine Auflösung von *p*-Bromtoluol in rauchender Schwefelsäure Schwefelsäureanhydrid, so entsteht eine Disulfosäure des Bromtoluols. Die freie Säure, aus dem Baryumsalz dargestellt, ist eine sehr zerfliessliche, blumenkohlartige Krystallmasse, das Kaliumsalz ($1H_2O$) bildet leicht lösliche, rhombische Prismen, das Baryumsalz ($5H_2O$) in kaltem Wasser schwer lösliche Prismen oder Tafeln, das Bleisalz ($2H_2O$) leicht lösliche Nadeln, das Chlorür rhombische, bei 99° schmelzende Tafeln, das Amid oberhalb 260° schmelzende Krystalle. — Beim Erwärmen mit Salpetersäure wird die Disulfosäure zersetzt in Schwefelsäure, Bromdisulfobenzoësäure, Dibromnitrotoluolsulfosäure und Nitrotoluoldisulfosäure, die zuerst durch die Barytsalze, wobei das Salz der Bromdisulfobenzoësäure zuerst auskrystallisirt und dann durch die Kaliumsalze, von denen das dibromnitrotoluolsulfosaure Salz in Alkohol löslich ist, getrennt wurden. — Das Kaliumsalz der Bromdisulfobenzoësäure, $C_6H_2Br(SO_3K)_2CO_2K + H_2O$, bildet sehr leicht in Wasser, nicht in Alkohol lösliche Tafel-

chen, das Baryumsalz ($12\text{H}_2\text{O}$) glasglänzende, sehr schwer in kaltem, etwas mehr in heissem Wasser lösliche Tafeln; das Chlorür schmilzt bei 151° , das Amid oberhalb 250° . — Das Kaliumsalz der Dibromnitrotoluolsulfosäure, $\text{C}_7\text{H}_4\text{Br}_2(\text{NO}_2)\text{SO}_3\text{K} + \text{H}_2\text{O}$, bildet leicht lösliche Warzen, das Baryumsalz ($3.5\text{H}_2\text{O}$) dünne, schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser lösliche Blättchen. Das Kaliumsalz der Nitrotoluoldisulfosäure, $\text{C}_7\text{H}_5(\text{NO}_2)(\text{SO}_3\text{K})_2$, bildet schwer in kaltem Wasser lösliche Nadeln. Die aus diesem Salz dargestellte Amidotoluoldisulfosäure, $\text{C}_7\text{H}_5(\text{NH}_2)(\text{SO}_3\text{K})_2 + \text{H}_2\text{O}$, krystallisiert in gelblichen, leicht in Wasser, schwer in Alkohol löslichen Prismen. — Aus der Bromtoluoldisulfosäure wurde mittelst Natriumamalgam das Brom eliminirt und so eine Toluoldisulfosäure erhalten, deren Kaliumsalz (wasserfrei) sehr leicht lösliche Blättchen und deren Baryumsalz ($4\text{H}_2\text{O}$) äusserst leicht lösliche Nadeln bildet, deren Chlorür bei 86.5° und deren Amid oberhalb 260° schmilzt. Die aus der Toluoldisulfosäure dargestellte Nitrotoluoldisulfosäure scheint mit der oben erwähnten identisch zu sein, ihr Kaliumsalz ist wasserfrei, ihr Baryumsalz enthält $3\text{H}_2\text{O}$. — Die Toluoldisulfosäure ist verschieden von den drei bis jetzt bekannten Disulfosäuren des Toluols.

Pinner.

Ueber einige Azotoluoldisulfosäuren von O. Kornatzki (*Ann.* 221, 179—191). Durch Oxydation der entsprechenden Amidoverbindungen mit Kaliumpermanganat sind folgende Azoverbindungen vom Verfasser dargestellt worden. 1) *o*-Azotoluoldi-*p*-sulfosäure, $(\text{C}_7\text{H}_6\text{SO}_3\text{H})_2 \cdot \text{N}_2$, identisch mit der von Neale aus *o*-Nitrotoluol-*p*-sulfosäure dargestellten Azosäure. Das Baryumsalz enthält $4\text{H}_2\text{O}$. 2) *p*-Azotoluoldi-*o*-sulfosäure, identisch mit der von Neale aus *p*-Nitrotoluol-*o*-sulfosäure bereiteten Säure. 3) *p*-Azotoluoldi-*m*-sulfosäure wird nur in geringer Ausbeute erhalten. Das Baryumsalz enthält $3\text{H}_2\text{O}$. 4) *o*-Azotoluoldi-*m*-sulfosäure. Die freie Säure bildet leicht lösliche, rothe Tafeln, das Kaliumsalz ist wasserfrei und schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich, das Baryumsalz enthält $1\text{H}_2\text{O}$ und ist auch in heissem Wasser schwer löslich, das Calciumsalz enthält $3\text{H}_2\text{O}$ und ist in heissem Wasser ziemlich löslich, ebenso das Bleisalz, welches $1\text{H}_2\text{O}$ enthält. Das Chlorür (dunkelrothe, lange Nadeln) schmilzt bei 218° , das Amid (rhombische Tafeln) oberhalb 250° . 5) Dibrom-*p*-azotoluoldi-*o*-sulfosäure, $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{Br}_2\text{N}_2\text{S}_2\text{O}_6$, aus der Bromamidotoluolsulfosäure von Jenssen (*Ann.* 172, 234) bereitet, bildet als freie Säure rothe, sehr leicht lösliche Tafeln; ihr Kaliumsalz ($4\text{H}_2\text{O}$) ist schwer in kaltem Wasser, ihr Baryumsalz ($5\text{H}_2\text{O}$) sehr schwer auch in kochendem Wasser, ihr Calciumsalz ($4.5\text{H}_2\text{O}$) ist schwer, ihr Bleisalz ($5\text{H}_2\text{O}$) kaum in Wasser löslich. Ihr Chlorür schmilzt bei 226° , ihr Amid

oberhalb 260°. 6) Tetrabrom-*o*-azotoluoldi-*p*-sulfosäure, $C_{14}H_{10}Br_4N_2S_2O_6$, bildet in freiem Zustande blutrothe, sehr leicht lösliche Blättchen. Ihr Kaliumsalz ($2H_2O$) ist in kaltem Wasser sehr schwer, ihr Baryumsalz ($9H_2O$) in heissem Wasser sehr schwer, ihr Calciumsalz ($8H_2O$) in heissem Wasser leicht, ihr Bleisalz ($9H_2O$) kaum in Wasser löslich. Das Chlorür zersetzt sich bei 243°, das Amid ist ein kaum krystallinisches Pulver.

Pinner.

Einwirkung des Chlors auf siedendes Cymol von G. Errera (*Gazz. chim.* XIII, 421). Vorläufige Mittheilung.

Ueber das *m*-Isocymidin von Werner Kelbe und Constantin Warth (*Ann.* 221, 157—178). Die Verfasser haben das früher von Kelbe aus Harzessenz isolirte Isocymol nitriert und amidirt und aus dem Amidocymol eine grössere Reihe von Derivaten hergestellt. Das Nitroisocymol geht zum grössten Theil bei 255—265° über, zersetzt sich aber bei der Destillation. Mit verdünnter Salpetersäure oxydirt, liefert es eine von den beiden bekannten verschiedene Nitrotoluylsäure, welche bei 214° schmelzende Nadeln bildet und deren Baryumsalz wasserfrei und sehr leicht in Wasser löslich ist. Das durch Reduktion des Nitrocymols erhaltene Amidocymol, *m*-Isocymidin, $C_{10}H_{13}NH_2$, mit Hilfe seiner Benzoylverbindung im reinen Zustande dargestellt, siedet bei 232—233°, färbt sich an der Luft und giebt ein sehr leicht zersetzliches Platinsalz. Sein neutrales Sulfat ist schwer löslich und zersetzt sich beim Kochen mit Wasser, ebenso das saure Oxalat (das neutrale Oxalat ist aus den beiden Componenten gar nicht zu erhalten). Die Acetylverbindung, $C_{10}H_{13}NHC_2H_3O$, bildet dünne, bei 118° schmelzende Blättchen, die Benzoylverbindung, $C_{10}H_{13}NHC_7H_5O$, feine bei 165° schmelzende Nadeln. Letztere liefert leicht ein Nitroprodukt, $C_{10}H_{12}(NO_2)NHC_7H_5O$, welches aus Alkohol in feinen, bei 177° schmelzenden Nadeln krystallisirt; sie lässt sich nur schwer bromiren und wird durch Oxydation in Benzoyl-*m*-amidotoluylsäure, $C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot CO_2H \cdot NHC_7H_5O$, übergeführt. Mittelst Phtalsäureanhydrid wurde aus dem Isocymidin die Phtalylverbindung, $C_{10}H_{13}N(CO)_2C_6H_4$, in bei 145° schmelzenden Nadeln erhalten und daraus durch Nitriren das Nitroprodukt $C_{10}H_{12}NO_2 \cdot N(CO)_2C_6H_4$ in gelblichen, bei 167° schmelzenden Nadeln gewonnen. — Durch Einwirkung von Chloroform auf eine Lösung von Isocymidin in alkoholischer Kalilauge wurde das Isocyminyllcarbyleamin, $C_{10}H_{13}NC$, als eine bei 152—162° unter starker Zersetzung siedende, in verdünntem Zustand unangenehm, in concentrirtem Zustande nach Anis riechende Flüssigkeit gewonnen. — Aus schwefelurem Isocymidin und cyansaurem Kali wurde Isocyminylharnstoff, $C_{10}H_{13}NH \cdot CO \cdot NH_2$, in feinen bei 176° schmelzenden Nadeln gewonnen, aus Phosgen und Cymidin der Diisocyminylharnstoff,

$(C_{10}H_{13}NH)_2CO$, in farblosen Nadeln, aus Chlorkohlensäureäther und Cymidin das Isocyminyurethan, $C_{10}H_{13}NH \cdot CO_2C_2H_5$, in feinen bei 229° schmelzenden Nadeln erhalten. Durch Erhitzen von Cymidin mit Schwefelkohlenstoff wurde Diisocyminylthioharnstoff, $(C_{10}H_{13}NH)_2CS$, in bei 160° schmelzenden Nadeln gewonnen, woraus jedoch nach der Methode von Eisenberg (*diese Berichte* XV, 1011) kein Senföl bereitet werden konnte. Durch Erwärmen von Cymidin mit Aethylsenföl konnten die Verfasser den Isocyminyläthylthioharnstoff, $C_{10}H_{13}NH \cdot CS \cdot NHC_2H_5$, nur als gummiartige Masse gewinnen, sie verwandelten daher denselben durch Kochen mit Bleioxyd und Ammoniak in das Guanidin, das aber gleichfalls nicht krystallisirt, weshalb sie letzteres mittelst Benzoylchlorid in Tribenzoylisocyminyläthylguanidin, $C(NC_7H_5O) \cdot N(C_{10}H_{13})(C_7H_5O) \cdot N(C_2H_5)(C_7H_5O)$, farblose, bei 165° schmelzende Nadeln verwandelten. — Nitroisocymidin, $C_{10}H_{12}(NO_2)NH_2$, wurde durch Zersetzen des nitrirten Phtalylisocymidins durch Salzsäure bei 180° (die Benzoylverbindung konnte nicht zerlegt werden) als nicht unzersetzt destillirbare Flüssigkeit erhalten. Endlich wurde noch aus Cymidin und rauchender Schwefelsäure die Isocymidinsulfosäure, $C_{10}H_{12} \cdot (SO_3H)NH_2$, in dünnen, sehr leicht löslichen Nadeln und deren Baryumsalz in sehr leicht löslichen, wasserfreien, grossen Nadelsternen erhalten.

Pinner.

Ueber das Verhalten der Amide einiger Sulfosäuren gegen salpetrige Säure von H. Limpricht (*Ann.* 221, 203—215). Da salpetrige Säure auf die Sulfamide der aromatischen Verbindungen nur dann reagirt, wenn freie Säure, z. B. Salpetersäure, zugegen ist, indem alsdann unter Stickstoffentwicklung die Sulfosäure regenerirt wird, wenn dagegen die Sulfamide nur in Wasser oder Weingeist vertheilt sind, die salpetrige Säure gar nicht einwirkt, hat Verfasser im Verein mit mehreren Schülern die Wirkung der Säure auf die Sulfamide mehrerer Amidverbindungen studirt.

Das *m*-Amidobenzolsulfamid, $C_6H_4NH_2 \cdot SO_3NH_2$, welches in glänzenden, bei 142° schmelzenden Nadeln oder Blättchen krystallisirt und gut krystallisirende Salze liefert (das Chlorhydrat bildet bei 235° unter beginnender Zersetzung schmelzende Nadelbüschel), giebt in absolutem Alkohol vertheilt mit HNO_2 eine nicht weiter untersuchte orangefarbene Diazoverbindung, mit wenig Salpetersäure versetzt eine Diazoverbindung als orangegelbes Pulver, das zuweilen in heissem Wasser unter Gasentwicklung vollständig, zuweilen aber nur theilweise sich löste. Die lösliche Verbindung ist $C_6H_4(SO_2NH_2)N_2 \cdot NO_3$, orangegelbe, verpuffende Nadeln, die beim Kochen mit Wasser Stickgas entwickeln und ebenso durch absoluten Alkohol unter erhöhtem Druck in Benzolsulfamid, dessen Schmelzpunkt zu 156° gefunden

wurde, zersetzt werden. Die unlösliche Verbindung erwies sich als $C_6H_4(SO_2NH_2) \cdot N_2 \cdot NHC_6H_4 \cdot (SO_2NH_2)$ und ist ein gelbes, bei 183° unter beginnender Zersetzung schmelzendes, nicht verpuffendes Krystallpulver, das durch Säuren leicht zersetzt wird, z. B. durch Salzsäure in *m*-Chlorbenzolsulfamid (bei 148° schmelzende Tafeln) und Amidobenzolsulfamid.

Das *p*-Amidotoluol-*o*-sulfamid, welches seidenglänzende, bei 164° schmelzende Blättchen oder Nadeln bildet und ein in weissen Nadeln krystallisirendes Chlorhydrat liefert, giebt in alkoholischer Lösung mit HNO_3 ein gelbes, amorphes, nicht verpuffendes Pulver, in salpetersaurer Lösung sofort Zersetzungsprodukte, in salzsaurer Lösung *p*-Chlortoluol-*o*-sulfamid, $C_7H_6Cl(SO_2NH_2)$, bei 138° schmelzende Nadeln.

Das *o*-Amidotoluol-*p*-sulfamid, $C_7H_6NH_2 \cdot SO_2NH_2$ (bei 184° schmelzende Säulen), dessen Chlorhydrat (lange Nadeln) bei 240° schmilzt, giebt in Alkohol vertheilt mit HNO_2 die Diazoverbindung $C_7H_6(SO_2NH_2)N_2 \cdot NHC_7H_6(SO_2NH_2)$, welche beim Erhitzen detonirt, nicht durch Wasser, wohl aber durch Säuren zersetzt wird. So liefert es mit Salzsäure neben Amidotoluolsulfamid *o*-Chlortoluol-*p*-sulfamid, $C_7H_6ClSO_2NH_2$ (bei 135° schmelzende Blättchen), aus welchem die Sulfosäure als braunes Oel erhalten wurde, deren Kalium- und Baryumsalz wasserfrei sind und deren Chlorür ein nicht krystallisirendes Oel ist. Aus dem *o*-Amidotoluolsulfamid wurde einmal aus salpetersaurer Lösung eine Diazoverbindung gewonnen, welche durch Kochen mit Weingeist zersetzt eine Substanz lieferte, deren Baryumsalz dargestellt wurde und die als $[C_7H_6(O C_2H_5)SO_3]_2Ba + 3H_2O$ angesprochen wird.

Pinner.

Ueber die Benzylsulfonsäure von G. Mohr (*Ann.* 221, 215 bis 229). Benzylsulfonsäure, aus Benzylchlorid mittelst neutralen schwefligsauren Natriums dargestellt, liefert beim Nitriren zwei *p*- und *o*-Nitrobenzylsulfosäuren, deren Trennung nicht gelang. Das aus dem Gemenge dargestellte Nitrobenzylsulfonylchlorür ist ein gelbes Oel, das beim Erhitzen in SO_2 und in Nitrobenzylchlorid sich zersetzt. Auch das aus dem Chlorür bereitete Amid konnte nicht in die beiden Gemengtheile zerlegt werden. Da die Paraverbindung in weit überwiegender Menge entsteht, wurde die Nitrobenzylsulfonsäure durch Schwefelammonium reducirt und nur der zuerst auskrystallisirende Theil, die *p*-Amidobenzylsulfonsäure, weiter untersucht. Das Kaliumsalz ($2\frac{1}{2} H_2O$) ist leicht in Wasser, nicht in Alkohol löslich, ebenso das Baryumsalz ($8 H_2O$) und das Bleisalz. Durch salpetrige Säure wird die mit Wasser, nicht aber die mit Alkohol übergossene Sulfo-

säure in die Diazoverbindung, $C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup N_2 \\ \diagdown CH_2 \cdot SO_3 \end{array}$, übergeführt, welche

durch Zusatz von absolutem Alkohol in farblosen Prismen ausfällt. Beim Kochen mit Wasser geht sie in *p*-Oxybenzylsulfonsäure über, welche zerfliesslich ist und in wässriger Lösung mit Eisenchlorid blauviolette Färbung giebt. Ihr Kaliumsalz ($\frac{1}{2}$ H₂O) ist leicht in Wasser löslich, desgleichen ihr Baryumsalz (7.5 H₂O). Die aus der Diazoverbindung dargestellte Brombenzylsulfonsäure ist ein Syrup, ihr Baryumsalz (1.5 H₂O) bildet farblose Tafeln. Durch Zersetzen der Diazoverbindung mit Alkohol unter Ueberdruck entsteht Oxäthylbenzylsulfonsäure, C₆H₄(OC₂H₅).CH₂SO₃H, deren Baryumsalz (2 H₂O) und deren Kaliumsalz in Warzen krystallisiren. Ferner wurde aus der Amidobenzylsulfonsäure durch Oxydation mit Kaliumpermanganat die *p*-Azobenzylsulfonsäure, C₆H₄CH₂SO₃N₂.C₆H₄.CH₂SO₃H, dargestellt, deren Kaliumsalz ($\frac{1}{2}$ H₂O) orange-farbene Blättchen bildet, deren Baryumsalz (1.5 H₂O) ein sehr schwer löslicher, deren Silbersalz (1 H₂O) ein in heissem Wasser ziemlich löslicher, und deren Bleisalz ein kaum löslicher Niederschlag ist. Ihr Chlorür bildet bei 149° schmelzende Blättchen.

Beim Nitriren der Benzylsulfonsäure mit Salpeterschwefelsäure entsteht nur eine Dinitrobenzylsulfonsäure. Das Kaliumsalz derselben (wasserfrei) ist äusserst leicht, das Baryumsalz (4 H₂O) ist leicht, das Bleisalz (4 H₂O) ist schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich. — Amidonitrobenzylsulfonsäure entsteht aus der Dinitroverbindung durch Schwefelammonium und ist leicht in heissem, schwerer in kaltem Wasser löslich. Das Kaliumsalz (wasserfrei) bildet purpurrothe, sehr leicht in Wasser, nicht in Alkohol lösliche Krystalle, das Baryumsalz (2 H₂O) ist leicht in Wasser löslich. Diamidobenzylsulfonsäure, ebenfalls mittelst Schwefelammonium dargestellt und mittelst Eisessig gefällt, bildet fast farblose Nadelbüschel, die sowohl in Säuren wie in Alkalien leicht löslich sind.

Pinner.

Ueber einige *p*-Brombenzylverbindungen von C. Loring Jackson und G. T. Hartshorn (*Amer. chem. Journ.* 5, 264—270). *p*-Brombenzylsulfonsäure, Br.C₆H₄.CH₂.SO₃H, durch Erhitzen von *p*-Brombenzylbromid mit Natriumsulfit entstehend, bildet ein wasserfreies Kaliumsalz in kleinen Plättchen, welche sich in Wasser (18°) zu 6.15—6.25 pCt. und in Alkohol ebenfalls nur wenig lösen. Auch das Kalksalz (Platten) und das Bleisalz (Nadelgruppen, löslich zu 2 pCt. bei 18°) sind wasserfrei, das Baryumsalz (Nadelgruppen, löslich zu 40.5 pCt. bei 18°) enthält 1 Molekül Wasser. Das Säurechlorid, Br.C₇H₆.SO₂Cl, bildet kleine Prismen vom Schmelzpunkt 115°, ist unlöslich in Wasser, wenig in kaltem Alkohol, Ligroin, Schwefelkohlenstoff, Eisessig, leicht in kaltem Benzol und Aether. *p*-Brombenzylsulfid, (Br.C₇H₆)₂S, aus dem Bromid und Natriumsulfid, schmilzt bei 58°, riecht nicht gerade hässlich, bildet grosse,

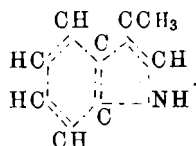
dünne Tafeln und zeigt ähnliche Lösungsverhältnisse wie das obige Säurechlorid; durch Oxydation mit Chromsäure geht das Sulfid in *p*-Brombenzylsulfon über, welches weisse Nadeln darstellt, schwach, nicht hässlich riecht, bei 189° schmilzt und ähnliches Verhalten, wie das obige Säurechlorid, gegen Lösungsmittel zeigt, aber in Schwefelkohlenstoff unlöslich ist. *p*-Brombenzylmercaptan (aus dem Bromid und Kaliumsulfhydrat) riecht hässlich, schmilzt bei 25° (?), löst sich leicht in den üblichen Mitteln, ausgenommen Wasser und Eisessig, und geht an der Luft in das Disulfid, Schmelzpunkt 87 bis 88°, über, welches weisse, radial angeordnete Nadeln darstellt, nicht unangenehm riecht, nicht in Wasser, wenig in kaltem Alkohol, fast gar nicht in kaltem Eisessig, aber in Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff löslich ist. Das Mercaptid, $(\text{Br} \cdot \text{C}_7\text{H}_6\text{S})_2\text{Hg}$, krystallisirt aus siedendem Alkohol in federartigen, perlmutterglänzenden Massen.

Gabriel.

Ueber einige Reduktionen mit Zink und Ammoniak von W. G. Mixer (*Amer. chem. Journ.* 5, 282—286). Wenn man die Reduktion des *p*-Nitracetanilids (vergl. diese Berichte XVI, 1497) unterbricht, sobald die Abscheidung des *p*-Azoxyacetanilids aufhört, so hinterbleibt bei Verdunstung des Filtrates Phenylendiamin (welches durch schwache Salzsäure entfernt werden kann) und *p*-Azoacetanilid (Schmp. 281—82°), woraus durch Salzsäure *p*-Azoanilin (Schmp. 235—240°) gebildet wird, dessen Chlorhydrat die Formel $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot 2\text{HCl}$ besitzt; die Base ist dunkelgelb und schwach in Wasser, sehr leicht in Alkohol löslich; die Lösungen besitzen starke Färbekraft, diejenigen der Salze sind roth. *p*-Azoxybenzanilid (Schmp. 310°) wird wie die *m*-Verbindung (l. c.) bereitet, ist hellgelb und unlöslich in Wasser und Alkohol. Azobenztoluid lässt sich aus Nitrobenztoluid (aus Nitrotoluidin vom Schmelzpunkt 77.5° gewonnen) erhalten, schmilzt bei 290°, ist hellgelb und in Wasser und Alkohol unlöslich; seine Umwandlung in Azoxytoluidin gelang nicht. Versuche mit unreinem *o*-Nitracetanilid blieben resultatlos. Gabriel.

* **Synthese des Skatols** von M. Fileti (*Gazz. chim.* XIII, 350 bis 358). Durch Destillation von *o*-nitrocuminsäurem Baryum mit Zinkstaub oder Eisenfeile in einer Metallretorte entsteht in beträchtlicher Menge Skatol. Die beste Ausbeute gab folgende Methode: 40 g Nitrocuminsäure wurden mittelst Schwefelammonium zu Amidocuminsäure reducirt, letztere mit 60 g Nitrocuminsäure und 100 g krystallisirtem Barythydrat behandelt, 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 ergibt sich als sehr wahrscheinlich für das Skatol die Constitution:



* **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 mit Porzellanstücken gefüllte Röhre streichen (oder erhitzt man kleine Mengen Skatol in einem Proberröhrchen direkt über der Flamme), so wird neben einem brennbaren Gas ein Destillat erhalten, dessen wässrige Lösung die Reaktion des Indols gegen salpetrige Säure zeigt. In erheblicher Menge bildet sich Indol, wenn die Dämpfe von Cumidin (aus Amidocuminsäure und 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 Destillat mit Pikrinsäure gefällt und aus dem Filtrat durch Destilliren mit Ammoniak das Indol (Schmp. 52°) in Freiheit gesetzt. 25 g Cumidin lieferten 8 g des Pikrats. Das bei der Reaktion gebildete brennbare Gas bestand aus Aethan, Aethylen und etwas Propylen.

Döbner.

* Die mit Sternen bezeichneten beiden Referate sind bereits auf den Seiten 2680 und 2681 dieser Berichte abgedruckt. Durch ein Verschieben des Satzes ist der Sinn beider entstellt worden, und es hat sich daraus die Nothwendigkeit ergeben, die betreffenden Referate nach richtiger Anordnung des Satzes nochmals zum Abdruck zu bringen.

Der Ordner der Referate
H. Roemer.

Entfärbende Wirkung von Eisensalzen auf Indigo von L. Margary (*Gazz. chim.* XIII, 374).

Ueber ein Bromderivat des β -Naphtholazobenzols von L. Margary (*Gazz. chim.* XIII, 438). β -Naphtholazobenzol $C_6H_5N = NC_{10}H_6OH(\beta)$ (Schmp. 125—126° C.) wird in essigsaurer Lösung durch Brom in eine aus Alkohol in seideartigen, orangerothern Nadeln krystallisirende Monobromverbindung (Schmp. 160—161° C.) verwandelt, welche bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure Parabromanilin und Amido- β -Naphthol liefert, welches mithin die Constitution $C_6H_4BrN = NC_{10}H_6OH$ besitzt.

Döhner.

Ueber einige Ozonwirkungen von A. Wagner (*Zeitschr. anal. Chem.* 22, 316). Verfasser zeigt, dass Anthracen in ozonhaltiger Luft in Anthrachinon übergeführt wird und beschreibt die bei Oxydation von salzsaurem Anilin, Diphenylamin und Diphenylaminsulfosäure, in ozonhaltiger Luft auftretenden Färbungen.

Will.

Theoretische Untersuchungen über das Färben mit Alizarinroth von G. Saget (*Monit. scient.* 1883, 1086—1089). Calciumalizarat, $C_{14}H_6O_4Ca$, wird durch Fällen einer Lösung von Alizarin in Ammoniak mit Calciumacetat erhalten und löst sich zu 0.02 pCt. in Wasser mit violetter Farbe; die Lösung färbt mit Thonerde gebeiztes Zeug rothbraun und nimmt, da Kalk frei (und ein Calciumaluminiumalizarat auf der Faser gebildet) wird, alkalische Reaktion an. Aluminiumalizarat, $(C_{14}H_6O_4)_3Al_2 + 8H_2O$, entsteht als Niederschlag beim Vermischen von ammoniakalischer Alizarinlösung mit chemisch neutralem Aluminiumchlorid. Obiges Calciumaluminiumalizarat hat die Formel $2C_{14}H_6O_4Ca + Al_2(C_{14}H_6O_4)_3$; dies ist der rothe Alizarinlack, welcher beim Färben zunächst unrein (granatroth) entsteht und dann durch die Avivagen (Oelen, Dämpfen, Seifen) gereinigt wird.

Das Rothöl (Oelein- oder Ricinölsulfosäure) zerfällt nämlich durch Wasserdampf in Schwefel-, Fettsäure, und eine fette Substanz und zerstört die Verunreinigungen des Alizarinlackes; durch das nachfolgende Waschen wird der aus dem überschüssigen Kalkalizarat gebildete Gyps, und durch das Seifen das freigemachte Alizarin und sonstige Verunreinigungen entfernt. Durch die erwähnte fette Substanz (ätherlöslich) wird der Lack schwer angreifbar durch Säuren und empfängt glänzendes, lebhaftes Aussehen.

Gabriel.

Ueber das ätherische Oel von Thuja occidentalis von E. Jahns (*Arch. Pharm.* 1883, 21, 748—754). Das untersuchte neutrale Oel ist blass grüngelb, riecht kampherartig, hat die Dichte 0.918 bei 15°, die Linksdrehung $\alpha_D = -5.19^\circ$ und den Brechungsindex für D bei 15° = 1.46°; es beginnt bei 160° zu sieden, und geht hauptsächlich

zwischen 180—205° über (3 pCt. Rückstand). Die ersten Fraktionen enthalten etwas Ameisen- und Essigsäure. Die nach wiederholter Fraktionirung zwischen 160—165° und 165—170° übergehenden Antheile sind sauerstoffhaltig (1.43—1.82 pCt.) und verwandeln sich durch Destillation über Natrium in Thujaterpen, $C_{10}H_{16}$, welches bei 159—161° siedet, die Dichte 0.852 bei 15°, den Brechungsindex für D bei 18° = 1.465 und die spezifische Rotation $[\alpha]_D = +36.7^\circ$ besitzt (vielleicht mit einem Australen identisch). Als Hauptbestandtheile des Oels treten ein linksdrehendes ($\alpha_D = -8.28^\circ$; Siedepunkt 195—197°) und ein rechtsdrehendes ($\alpha_D = +7.2^\circ$ bei 22°; Siedepunkt 197—199°) Thujol, $C_{10}H_{16}O$, auf, deren Dichte bei 15° = 0.924, und deren Brechungsindex D bei 18° = 1.452 betragen. Durch Phosphorpentasulfid entsteht daraus Cymol. Die höheren Fraktionen des Thujaöles (199—205° und 220—230°) zeigen ebenfalls die Zusammensetzung $C_{10}H_{16}O$. — Das von Schweizer (*Ann. Chem. Pharm.* 52, 398) untersuchte Thujaöl scheint ein Gemisch von Thujol und dessen Hydrat, $C_{10}H_{18}O_2$ gewesen zu sein.

Gabriel.

Ueber Saponin aus Saponaria officinalis von C. Schiaparelli (*Gazz. chim.* XIII, 422). Die Analysen des aus Saponaria officinalis dargestellten und mittelst des Barytsalzes gereinigten Saponins bestätigte die von Rochleder aufgestellte Formel, $C_{32}H_{54}O_{18}$. Das Saponin ist optisch linksdrehend; sein spezifisches Drehungsvermögen ist $[\alpha]_D = -7.30$. Durch vorsichtiges Erwärmen des Saponins mit verdünnter Säure im Wasserbad erhielt Verfasser neben einer Zuckerart, ein Spaltungsprodukt, welches, abweichend von den Resultaten der früheren Beobachter, die Zusammensetzung $C_{40}H_{66}O_{15}$ zeigte und als »Saponetin« bezeichnet wird; dasselbe besitzt eine mikrokristallinische Struktur, ist unlöslich in Wasser und Aether, löslich in Alkohol.

Döbner.

Eine neue Methode der Borneoldarstellung aus Camphor von C. Loring Jackson und A. E. Menke (*Amer. chem. journ.* 5, 270—371). Camphor wird in 10 Theilen gewöhnlichem Alkohol gelöst, und $\frac{1}{3}$ mehr als die berechnete Menge Natrium in Stücken nach und nach hinzugefügt, darnach der Alkohol theilweis abdestillirt und dann im Rückstand durch Wasserzusatz das Borneol abgeschieden, und aus Alkohol umkrystallisirt (Schmp. 197°). Die Ausbeute ist nahezu theoretisch, der Process verläuft nach der Gleichung: $C_{10}H_{16}O + H_2 = C_{10}H_{18}O$.

Gabriel.

Ueber die Ptomaine oder Fäulnissalkaloide animalischen Ursprungs von A. Casali (*Annali di chimica* Vol. LXXVI, S. 89 bis 95; *ibid.* S. 147—159).

Ueber das Drehungsvermögen der Photosantonsäure von R. Nasini (*Gazz. chim.* XIII, 375).

Ueber Verbindungen des Pyrokolls von Ciamician und Silber (*Gazz. chim.* XIII, 403—420, vergl. *diese Berichte* XVI, 2388).

Physiologische Chemie.

Ueber die Schicksale des Jodoforms und Chloroforms im Organismus von A. Zeller (*Zeitsch. Physiol. Chem.* VIII, 70—78). Bei einem Hunde, der 2.51 g Jod in Form von Jodalbumin in den Magen erhalten hatte, dauerte die Jodausscheidung durch den Urin neun Tage. Der Urin zeigte sonst keine Abnormitäten und enthielt namentlich niemals Eiweiss. In den Fäces liess sich während dieser Zeit Jod und Eiweiss nachweisen. Verbindungen von Jod und Eiweiss werden also nur schwierig resorbirt und sind wohl in Fällen tödtlicher Jodoformvergiftung anzunehmen, wo sich viel Jod in Blut und wenig im Harn zeigt. — Eine vermehrte Chlorausscheidung wurde bei Hunden, die 7—10 g Chloroform in den Magen erhalten hatten, neun Tage lang beobachtet. Während dieser Zeit enthielt der Harn in einem Falle eine linksdrehende und reducirende Substanz, dagegen niemals den von Anderen beobachteten Gallenfarbstoff. Schotten.

Zur Kenntniss der Indigo bildenden Substanzen im Harn. 2. Mitth. von Georg Hoppe-Seyler (*Zeitsch. Physiol. Chem.* VIII, 79—84). Aus 25 L normalen Hundeharns liessen sich nach der vom Verfasser (*diese Berichte* XVI, 1883) angegebenen Methode mehrere Gramme indoxylschwefelsauren Kalis darstellen. Die Mutterlaugen enthielten 0.5 g phenolschwefelsaures Kali. Indoxylschwefelsaures Kali, einem Hund subcutan injicirt, durchwandert den Organismus grösstentheils unverändert, wie sich aus der starken Vermehrung der im Harn vorhandenen indigobildenden Substanz und der Vermehrung der gepaarten Schwefelsäuren ergab. Nach Injektion von 2.7 g starb ein kleiner Hund am dritten Tage. Die Sektion ergab an den Injektionsstellen Höhlen mit grünlich gefärbten, schmierigen Wänden. An den Organen wurde nichts Abnormes wahrgenommen. Nach der Injektion bis zum Tode hatte der Hund grossen Durst gezeigt, war stark deprimirt, frass aber seine gewöhnliche Ration. — Nach Eingabe von Orthonitro- und Orthoamidozimmtsäure und von Orthonitrobenzaldehyd mit und ohne Aceton erfuhr die indigobildende Substanz im Harn der Hunde keine Vermehrung. Schotten

Ueber das Sauerstoffbedürfniss der Darmparasiten von G. Bunge (*Zeitschr. Physiol. Chem.* N. F. VIII, 48—59). Spulwürmer (*Ascaris mystax*) leben in einem Medium, dem der Sauerstoff so vollständig entzogen ist, als es mit unsern gegenwärtigen Mitteln überhaupt möglich ist, vier bis fünf Tage und führen während dieser ganzen Zeit lebhaft Bewegungen aus. Da diese Thiere bei ungehindertem Luftzutritt unter sonst gleichen Bedingungen gewöhnlich 8—10, zuweilen 15 Tage leben, so lässt sich nach obigen Versuchen nicht behaupten, dass sie ganz ohne Sauerstoff leben können, wohl aber, dass ihr Sauerstoffbedürfniss ein äusserst geringes ist und mindestens 18 Mal geringer als dasjenige der im Winterschlaf erstarrten Eidechse, welche in 24 Stunden auf 1 g Körpergewicht berechnet 0.41 ccm Sauerstoff verbraucht. Da die Oxydation also unmöglich die einzige Quelle der lebendigen Kraft in diesen Thieren sein kann, so ist die Annahme gestattet, dass die Quelle der Muskelkraft hauptsächlich in den Spaltungsprocessen zu suchen ist, zu welchem Schlusse schon Hermann kam durch jene Versuche, wonach der im sauerstofffreien Medium sich contrahirende Muskel Kohlensäure ausscheidet, ohne Sauerstoff aufzunehmen. — In den von Bunge hier beschriebenen Versuchen lebten die Spulwürmer sowohl in ausgekochten, durch Quecksilber abgesperrten Lösungen, die 1 pCt. Chlornatrium und 0.1 pCt. Natriumcarbonat enthielten, als auch in denselben Lösungen unter Zusatz reducirender Agentien, wie Eisenoxydul; ferner in denselben Lösungen, deren umgebende Luft im zugeschmolzenen Kolben durch alkalische Pyrogalllösung von Sauerstoff befreit war. Schotten.

Ueber die Quelle der Hippursäure im Harn von C. Schotten (*Zeitschr. Physiol. Chem.* VIII, 60—69). Nach den Untersuchungen von Baumann leiten sich die im normalen Harn vorkommenden Phenole und Oxysäuren vom Tyrosin als näherem Spaltungsprodukt des Eiweisses ab. Das Tyrosin ist bislang die einzig bekannte aromatische Substanz gewesen, welche, in den Organismus eingeführt, bis auf jene geringen Mengen vollständig verbrannt wird, die sich im Harn in Phenole und Oxysäuren umgesetzt vorfinden und ihre Bildung aus dem Tyrosin den im Darm vorhandenen Fäulnissfermenten verdanken. Als Quelle der sich gleichfalls in jedem Harn, auch in dem der Fleischfresser, findenden Hippursäure spricht der Verfasser die α -Amidophenylpropionsäure an, welche Schulze und Barbieri (*diese Berichte* XIV, 1785 und XVI, 1711) aus Pflanzeneiweiss dargestellt haben. Diese Säure zeigt, soviel sich aus den bis jetzt im kleinen Maassstab vorgenommenen Versuchen absehen lässt, ein dem Tyrosin analoges Verhalten. Nachdem einem kleinen Hund 0.7 g der Säure mit der gewöhnlichen Fleischportion eingegeben war, konnte in dem zweitägigen Harn nicht mehr als 0.01 g Hippursäure nachge-

wiesen werden, während nach Eingabe von 0.7 g Phenylpropionsäure im zweitägigem Harn desselben Hundes circa 0.4 g reine Hippursäure gefunden wurden. Die ganze Menge der aus dem Harn extrahirten aromatischen Säuren betrug im ersten Fall 0.215 g, im zweiten Fall 0.737 g. Verfasser nimmt an, dass die im normalen Harn enthaltene Hippursäure aus derjenigen Menge Phenylpropionsäure stammt, welche ihrerseits durch Fäulnisfermente aus der Amidophenylpropionsäure entstanden wäre, wie die Hydroparacumarsäure aus dem Tyrosin. — Die niedrigere Homologe, die Amidophenylelessigsäure, zeigt ein von jener Amidosäure verschiedenes Verhalten, indem sie, dem Organismus eingeführt, zu einem erheblichen Theil als Mandelsäure austritt. Hippursäure findet sich nach Eingabe dieser Säure gar nicht im Harn. Auch wird dem Organismus einverleibte Mandelsäure nicht in Hippursäure verwandelt, wie Schultzen und Gräbe (*Ann. Chem. Pharm.* 142, 349) angeben, sondern sie tritt mindestens zur Hälfte unverändert im Harn aus. Die Aetherschwefelsäuren des Harns sind nach Eingabe der Amidophenylelessigsäure sowohl wie der Mandelsäure vermindert.

Schotten.

Ueber einige Chromogene des Harns und deren Derivate von P. Plósz (*Zeitschr. Physiol. Chem.* VIII, 85—94). Normaler und reichlicher gewisse pathologische Harne (vergl. diese Berichte XV, 2626) enthalten ein Chromogen, welches an der Luft zu Urorubin oxydirt wird. Das Urorubin wird dem mit Salzsäure erwärmten Harn zugleich mit dem Indigo und Urobilin durch Aether entzogen. Der Abdampfrückstand wird durch Waschen mit warmem Wasser von Säuren befreit, wieder in Aether aufgenommen, wobei der grösste Theil des Indigos ungelöst bleibt, und zur Reinigung von Urobilin mit sehr verdünnter Natronlauge geschüttelt. Die genannte ätherische Lösung zeigt starke Absorption des Lichtes von D bis F. Der früher (loc. cit.) bei F angegebene Absorptionsstreifen war durch beigemengtes Urobilin hervorgerufen. Der Farbstoff selbst ist undeutlich krystallinisch, leicht löslich in Alkohol, Chloroform und besonders in Aether, unlöslich in Wasser. Durch starke Säuren, Alkalien und Reduktionsmittel wird er zersetzt. Es ist nicht gelungen, unter den Zersetzungsprodukten Skatol nachzuweisen. Von dem von Brieger (*Zeitschr. Physiol. Chem.* IV, 414) nach Skatolinjektion im Harn beobachteten Farbstoff ist das Urorubin verschieden, da jener in Wasser löslich, in Aether unlöslich ist. — Dem mit Aether erschöpften Harn entzieht der Verfasser einen weiteren Farbstoff, Uromelanin, mittelst Amylalkohols. Schon das Chromogen dieses Farbstoffs lässt sich dem Harn durch Amylalkohol entziehen; durch Schütteln mit Luft wird es in den Farbstoff verwandelt. Die Menge dieses Farbstoffs soll im täglichen normalen Harn 5—6 g und darüber betragen (!). Er er-

scheint nach Abdampfen des Amylalkohols und Waschen mit Wasser, Säuren und Alkalien als schwarze, spröde, glänzende Lamellen, unlöslich in Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien, fast unlöslich in Chloroform und Aether, mehr in Alkohol und noch mehr in Amylalkohol. Eine Lösung in starker Natronlauge wird durch Kochen mit Zinkstaub entfärbt. Bei der trockenen Destillation entsteht ein stark pyrrolhaltiges Destillat. Ob das Uromelanin in irgend einer Beziehung zu dem von Nencki und Sieber (*diese Berichte* XV, 3087) gleichfalls durch Amylalkohol aus dem Harn extrahirten Urorosein steht, ist von dem Verfasser nicht erörtert worden.

Schotten.

Ueber die Umwandlung der Nitrile im Organismus von P. Giacosa (*Zeitschr. Physiol. Chem.* VIII, 95—113). In dem Urin eines Hundes, der einige Gramme des ziemlich giftigen Benzonitrils in den Magen erhalten hatte, konnte weder Benzoësäure oder Hippursäure noch Benzamid, noch ein Phenol nachgewiesen werden. Das Benzonitril verlässt den Organismus sehr langsam in der Expirationsluft, im Urin und in den Faeces. Die Aetherschwefelsäuren erscheinen vermehrt, die Gesamtschwefelsäure vermindert. Nach subcutaner Injection des noch giftigeren Phenylacetonitrils konnte aus dem Harn eine geringe Menge Säure isolirt werden, deren Analyse die Zahlen der Phenacetursäure ergab, die aber den Schmelzpunkt der Hippursäure besass. Ausserdem enthielt der Harn sehr viel Harnsäure und Kynurensäure. Nach Eingabe von Acetonitril und Propionitril enthielt der Harn schwerlich mehr als die normale Menge an fetten Säuren. Sowohl nach Einführung der aromatischen als der fetten Nitrile war der Harn immer auffallend reich an phosphorsaurer Ammonmagnesia.

Schotten.

Ueber Mucin, Metalbumin und Paralbumin von H. A. Landwehr (*Zeitschr. Physiol. Chem.* VIII, 114—121). Das Mucin des Speichels und das der Weinbergschnecke spalten beim Kochen mit verdünnten Säuren Kupferoxyd reducirende Kohlehydrate ab (*diese Berichte* XIV, 2699 und 2842). Das Mucin der Galle spaltet bei dieser Behandlung kein Kohlehydrat ab; jedoch ist auch es kein chemisches Individuum, sondern nach der Behauptung des Verfassers ein Gemenge von Globulinsubstanz, Gallensäuren und Nuclein. Nuclein ist auch im Mucin der Speichels und der Schnecke enthalten. Das Paralbumin ist von Hammarsten (*diese Berichte* XV, 1208) als ein Gemenge von Serumalbumin oder Serumglobulin und Metalbumin erkannt worden. Nach den Erfahrungen des Verfassers ist das Metalbumin auch noch ein Gemenge. Der Inhalt einer grossen Cyste mit carcinomatös degenerirten Wänden, welcher alle Reactionen des Metalbumins zeigte, wurde zur Hälfte durch absoluten, zur Hälfte durch 80 pCt. Alkohol gefällt. Der durch absoluten Alkohol gefällte, gewaschene und bei 120° ge-

trocknete Niederschlag enthielt 10.01 pCt. N, der andere 15.31 pCt. N. Verfasser nimmt an, dass dem ersten das gleich näher zu besprechende thierische Gummi beigemischt war.

Schotten.

Ein neues Kohlehydrat (thierisches Gummi) im menschlichen Körper von H. A. Landwehr (*Zeitschr. Physiol. Chem.* VIII, 122—128). Behufs Darstellung des thierischen Gummis werden Speicheldrüsen, Schleimgewebe oder Metalbuminlösung in kleinen Portionen in siedendes Wasser eingetragen und dasselbe 3—5 Stunden im Papin'schen Topf im Sieden erhalten. Nach dem Erkalten wird kolirt, der Rückstand ausgepresst und ausgewaschen und die vereinigten Flüssigkeitsmengen bei Siedehitze mit Essigsäure genau neutralisirt. Sobald das Eiweiss coagulirt ist, werden einige Tropfen Eisenchlorid zugesetzt und das Filtrat vom Eiweiss und basisch essigsauren Eisen mit dem gleichen Volum 80 pCt. Alkohols versetzt. Ist die Flüssigkeitsmenge sehr gross, so wird sie zuvor etwas eingedampft. Die alkoholische Lösung wird dann mit Eisenchloridlösung und kohlen-saurem Kalk geschüttelt. Das thierische Gummi wird (ebenso wie Glycogen und Arabinsäure) an Eisen gebunden vollständig gefällt, Dextrin, Milchzucker, Inosit, Traubenzucker und Pepton bleiben in Lösung. Der abfiltrirte, braune, flockige Niederschlag wird mit Wasser ausgekocht und mit concentrirter Salzsäure übergossen, bis er vollständig in Lösung gegangen ist. Beim Eingiessen dieser Lösung in das 3—4fache Volum Alkohol scheidet sich das thierische Gummi in weissen Flocken aus. In Wasser gelöst, fällt es meist erst durch Alkohol, wenn demselben einige Tropfen Kochsalzlösung zugesetzt sind, ebenso wie Glycogen und Arabinsäure. Im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, hat es die Zusammensetzung $C_{12}H_{20}O_{10} + 2H_2O$; bei 120° hat es das Wasser verloren. Das thierische Gummi ist, getrocknet, eine weisse, meh-lartige Substanz ohne Geruch und Geschmack, die leicht Wasser an-zieht und dann gummiartig durchsichtig ist. In Wasser quillt es auf und löst sich zu einer stark schäumenden Flüssigkeit; in Alkohol und Aether ist es unlöslich. Die nicht ganz reine Lösung färbt Methyl-violet roth, die reine nicht; von Jod wird es nicht gefärbt. Die Lösung dreht das polarisirte Licht nur wenig nach rechts. Eine alkalische Lösung löst Kupferoxyd mit hellblauer Farbe. Beim Kochen scheidet es sich nur als basische Kupferverbindung in bläulichweissen Flocken aus; Reduktion des Kupfers erfolgt nicht. Mit Alkalien und alkalischen Erden geht es in Alkohol unlösliche Verbindungen ein. Es ist nicht gährungsfähig; bei der Fäulniss entsteht Milchsäure, später Butter- und Essigsäure; durch Speichel, Diastase, Pankreas- und Leber-ferment wird es nicht zersetzt. Mit verdünnten Säuren gekocht, wird das Gummi in einen Kupferoxyd reducirenden Zucker verwandelt. Bei der Behandluug mit Salpetersäure liefert es ein nicht explosives

Dinitroprodukt. Das Gummi reducirt Silber, zumal beim Kochen der ammoniakalischen Lösung. Das von Pouchet (*Compt. rend.* 1883, 1) aus phthisischen Lungen dargestellte Kohlehydrat ist offenbar ein Gemenge von thierischem Gummi und Albuminstoffen und ist übrigens auch aus jeder gesunden Lunge darzustellen.

Schotten.

Beiträge zur Kenntniss der Umwandlung von Eiweissstoffen durch Pankreasferment von J. G. Otto (*Zeitschr. Physiol. Chem.* VIII, 129—148). Blutfibrin wurde mit einem wässrigen Auszug von Rindspankreas zu einem dicken Brei zusammengerührt und unter häufigem Umschütteln so lange bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen, bis alles Fibrin gelöst war. Fäulniss wurde durch einen Zusatz von Aether vermieden. Das durch Sättigung mit Magnesiumsulfat gefällte Globulin hatte die Zusammensetzung C = 53.17; H = 7.29; N = 15.8; S = 1.17. Die specifische Drehung, in 10 pCt. Kochsalzlösung gemessen, betrug $[\alpha]_D = -48.107$, die Coagulationstemperatur 70—75°. Mithin ist dieses Globulin offenbar identisch mit Serumglobulin. Aus dem Filtrat vom Globulin wurde durch hineingestellte Steinsalzprismen erst nach Zusatz von Salzsäure sehr wenig Propepton gefällt, welches Zusammensetzung und Eigenschaften des Propeptons der Pepsinverdauung besass. Gefunden wurde C = 50.6; H = 6.77; N = 16.9. Das Pepton wurde, nachdem die Verdauungsflüssigkeit durch Ansäuern mit Essigsäure und Kochen unter Zusatz von Natriumacetat und Eisenchlorid vollkommen von Globulin und Propepton befreit war, durch concentrirte Schwefelsäure ($\frac{1}{5}$ Volumen) und Phosphorwolframsäure gefällt, der mit 5 procentiger Schwefelsäure ausgewaschene Niederschlag durch Aetzbaryt zersetzt, der Ueberschuss von Baryt aus der Lösung durch Kohlensäure gefällt und zu dem Filtrat vom kohlensauren Baryt eine Spur mehr Schwefelsäure gefügt, als zur Zersetzung der Barytverbindung nöthig war. Aus dem eingengten, schwach sauren Filtrat wurde das Pepton durch Alkohol gefällt. So dargestellt war das Pepton ein zartes, schwach gelbliches Pulver, mit 0.3—0.6 pCt. Aschegehalt, stark elektrischen Eigenschaften und auch im Uebrigen dem Pepsinpepton durchaus ähnlich. So wird es unter denselben Bedingungen, wie jenes, in Propepton und Eiweiss zurückverwandelt. Die Zusammensetzung war C = 50.00; H = 6.81; N = 15.83; S = 1.06. Auch die Chlorcalciumverbindung des Trypsinpeptons ist nach der Analyse des Verfassers identisch mit der von Kossel analysirten des Pepsinpeptons (vergl. *Zeitschr. physiol. Chem.* III, 58). Trypsinpepton und Pepsinpepton hält der Verfasser mithin für identisch und entstanden durch Hydratation von Eiweiss (vergl. Kossel loc. cit. und Kühne und Chittenden, *Zeitschr. f. Biologie* XIX, 159). Auf die Uebereinstimmung des optischen Drehungsvermögens legt der Verfasser keinen hohen Werth wegen der verschiedenen mit der Be-

stimmung verknüpften Fehlerquellen. Wird das Pepton noch mehrere Tage der Trypsinwirkung ausgesetzt, so verbleibt ungefähr die Hälfte desselben als sogenanntes Antipepton, während ausserdem Tyrosin und Leucin entstanden sind. Das vom Verfasser dargestellte sogenannte Antipepton besass Eigenschaften und Zusammensetzung des Peptons. Der Verfasser billigt daher nicht die Auffassung von Kühne, dass das Pepton ein Gemisch von zwei Körpern sei.

Schotten.

Beitrag zu der Untersuchung der chemischen Bestandtheile der Schilddrüse des Menschen und des Rindes von N. A. Bubnow (*Zeitschr. Physiol. Chem.* VIII, 1—47). Aus Schilddrüsen des Menschen und des Rindes hat der Verfasser dieselben drei Thyreoprotine auf folgende Weise dargestellt. Nach Entfernung von Fett, Bindegewebe und Gefässen und 4—6maliger Extraktion der fein zerhackten Drüsen mit Wasser wurde der Rückstand mit 10 pCt. Kochsalzlösung wiederholt ausgezogen. Der aus der verdünnten Kochsalzlösung durch Essigsäure gefällte, mit Wasser gewaschene und mehrere Male mit 80 pCt. Spiritus bei 60° und mit Aether extrahirte Niederschlag stellte das erste Thyreoprotein dar. Der in Chlornatrium nicht gelöste Rückstand wurde ausgepresst und 24 Stunden mit 1 pCt. Kalilauge unter häufigem Umschütteln bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Der durch Essigsäure aus der filtrirten Lösung gefällte mit Alkohol und Aether gewaschene Niederschlag bildete das zweite Thyreoprotein. Das dritte wurde durch weitere Extraktion des Rückstands mit 1 pCt. Kalilauge erhalten. Die Zusammensetzung der bei 120° getrockneten Thyreoprotine war die folgende:

	I.		II.		III.	
	Mensch	Rind	Mensch	Rind	Mensch	Rind
C	49.53	49.36	50.27	50.20	49.15	49.27 pCt.
H	6.30	6.45	6.47	6.34	6.45	6.29 »
N	15.90	16.04	15.80	16.10	16.68	16.68 »
S	1.38	1.38	1.35	1.34	1.39	1.40 »
O	26.89	26.77	26.11	26.02	26.33	26.36 »

Die qualitative Uebereinstimmung der in ihrer Zusammensetzung verschiedenen Thyreoprotine lässt den Verfasser vermuthen, dass in ihnen chemische Verbindungen eines Eiweissstoffes mit andern organischen Verbindungen vorliegen. Eine Kupferoxyd reducirende Substanz wird indessen durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure aus ihnen nicht erhalten. — Den mitgetheilten Beobachtungen schickt der Verfasser eine ausführliche Zusammenstellung der einschlägigen Literatur voraus.

Schotten.

Analytische Chemie.

Reinigung des Schwefelwasserstoffgases für gerichtlich-chemische Untersuchungen von W. Lenz (*Ztschr. anal. Chem.* 22, 393—394). Um das aus Schwefeleisen hergestellte Schwefelwasserstoffgas sicher von beigemengtem Arsen zu befreien, leitet W. Lenz dasselbe durch 4 Waschflaschen, welche mit einer Salzsäure von bestimmter Stärke gefüllt und auf 60—70° erhitzt werden. Als Pfropfen werden nur Korke, keine Gummistopfen verwendet; das System der Glasflaschen wird am besten durch Glasröhren ohne Gummiverbindungen fest hergestellt. Zu Gasleitungen sollen nur schwarze, nicht vulkanisirte Gummischläuche benutzt werden.

Proskauer.

Der Arsengehalt des Glases als eine Fehlerquelle bei der Nachweisung von Arsen von W. Fresenius (*Ztschr. anal. Chem.* 22, 397—404). Da häufig bei der Fabrikation des Glases arsenige Säure angewandt wird und die Rohmaterialien nicht frei von Arsen sind, so ist auch das Glas oft arsenhaltig. Verfasser führte eine Reihe von Versuchen mit böhmischem Glase (0.20 pCt. Arsen enthaltend), mit thüringischem Glase (Arsengehalt 0.08 pCt.) und mit schwer schmelzbarem Glase (mit nicht mehr bestimmbar Arsenmengen) aus, um den Einfluss zu studiren, welchen der Arsengehalt bei den verschiedenen Methoden der Arsennachweisung ausübt. Aus den Versuchen geht hervor, dass der Arsengehalt der angewandten Glasapparate bei der Prüfung auf Arsen jedenfalls berücksichtigt werden muss, wenn man nicht unter Umständen die allergrössten Irrthümer begehen will. Das Erhitzen alkalischer Flüssigkeiten in Glasgefässen ist zu vermeiden, da dabei die Möglichkeit einer Arsenaufnahme aus dem Glase vorliegt; die Aufnahme von Arsen aus dem Glase bei sauren Flüssigkeiten ist dagegen wohl kaum zu befürchten. Bei der schliesslichen Nachweisung des Arsens durch Reduktion kann der Arsengehalt des Glases bei dem Verfahren nach Marsch einen wirklichen Irrthum wohl nicht veranlassen. (Die an den erhitzten Stellen entstehende Braunfärbung möchte Verfasser eher dem Arsen-, als Bleigehalte zuschreiben.) Am meisten Berücksichtigung erfordert der Arsengehalt des Glases bei der Fresenius-Babo'schen Reduktionsmethode. Man muss, wenn man, wie bis jetzt allgemein üblich, die Mischung von Cyankalium und Soda direkt auf die Glaswandung legt, immer befürchten, dass man, wenn kein ganz arsenfreies Glas vorliegt, sich irrt, und zwar unter Umständen sehr stark. So lange man kein arsenfreies Glas hat, muss man die Substanz in einem Porcellanschiffchen in ein Rohr aus möglichst arsenfreiem Glase einführen. Man wird dann, wenn man das Schiffchen nicht zu voll macht, vorsichtig austrocknet und nicht über alles Maass erhitzt, völlig zuverlässige Resultate erhalten.

Proskauer.

Ueber den Einfluss des Siliciums auf die Bestimmung der Phosphorsäure durch Molybdänsäure von Armand Bertrand (*Mon. scient.* (3) XIII, 1107). Verfasser zeigt durch eine Reihe vergleichender Analysen, dass es nicht notwendig sei, die Kieselsäure vor Fällung der Phosphorsäure mit Molybdänsäure abzuscheiden, da beim Auflösen des gelben Niederschlages mit Ammoniak die Kieselsäure der immer nur in geringer Menge niedergefallenen Kiesel-Molybdänsäureverbindung ungelöst zurückbleibe.

Schertel.

Volumetrische Manganbestimmung von J. B. Mackintosh (*Americ. Chem. Journ.* 5, 290—293). Verfasser zeigt durch Versuche, dass der Niederschlag, welcher bei Williams volumetrischer Manganbestimmung durch Behandeln der kochenden salpetersauren Manganolösung mit chlorsaurem Kali erhalten wird, aus MnO_2 besteht und nicht aus $10MnO_2 + MnO$, wie Stone behauptet.

Schertel.

Chemische Untersuchung des Meteorsteins von Alfanello von P. Maissen (*Gazz. chim.* XIII, 369). Der Stein enthielt vorherrschend Kieselsäure, Eisen und Magnesia neben kleinen Mengen Nickel, Cobalt, Thonerde, Kalk, Mangan, Natron, Kali, Schwefel, Phosphor, Chrom.

Döbner.

Chemisch-mineralogische Studien über italienische Mineralien von A. Funaro und L. Busatti (*Gazz. chim.* XIII, 433). Die Resultate der Analysen eines Wollastonits aus Sardinien und eines Chlorits von Bottino bei Serravezza werden mitgeteilt.

Döbner.

Die Indication der Alkalinität bei Bestimmung der Blausäure von Peter Macewan (*Pharm. Journ. u. Trans.* 1883, 341). Um sich bei der Blausäurebestimmung nach Liebig zu versichern, dass man die Blausäure mit Soda völlig abgesättigt hat, kann man nicht Lakmus als Indicator benutzen, weil Kaliumcyanid alkalisch reagiert: Verfasser empfiehlt (bei Abwesenheit von Ammoniak) statt Lakmus Phenolphthaleïn, welches durch schwache Carmoisinfärbung die beginnende Uebersättigung anzeigt.

Gabriel.

Volumetrische Methode zur Bestimmung des Fettgehaltes der Milch von Leo Liebermann (*Ztschr. anal. Chem.* 22, 383—390). 50 ccm der gut durchgeschüttelten Milch werden in einem 26 cm hohen gut verschliessbaren Cylinder mit 5 ccm Kalilauge von 1.2 specifischem Gewicht und 50 ccm wasserhaltigen Aether 1—2 Minuten lang tüchtig geschüttelt, bis die Milch eine gelbliche, homogene Flüssigkeit geworden und die weissen Krümel verschwunden sind. Nach 10—15 Minuten langem Verharren des Cylinders in etwas schiefer Lage scheidet sich die Aetherfettlösung von der entfetteten Milch ab. 20 ccm der äthe-

rischen Lösung werden darauf in ein 50 ccm fassendes Glaskölbchen gebracht, dessen Rauminhalt mittelst Wasser nach einer vom Verfasser angegebenen Methode genau bestimmt worden ist. Man lässt den Aether verdunsten (bei 40—50° C.), trocknet 15 Minuten lang bei 100—105° C. und senkt dann das Kölbchen in Wasser von Zimmertemperatur, wo das zurückgebliebene Fett erstarrt und eine fest am Boden des Kölbchens haftende Schicht bildet. In das das erstarrte Fett enthaltende Kölbchen lässt man wieder auf dieselbe Weise und unter den nämlichen Cautelen, wie dieselben bei der Bestimmung des Rauminhalts des Kölbchens angegeben worden waren, gemessene Mengen Wasser von Zimmertemperatur fließen. Die Anzahl der ganzen, zehntel und hundertstel Cubikcentimeter Wasser, welche man zur Anfüllung des die erstarrte Butter enthaltenden Kölbchens verbraucht hat, wird von der früher erhaltenen, den Rauminhalt des Kölbchens angegebenden, abgezogen. Die Differenz drückt die Menge des Fettes in Cubikcentimeter aus, welche in 20 ccm Aether bzw. Milch enthalten war. Diese Zahl mit 5 multiplicirt giebt die Volumprocente Fett bei der Temperatur des zum Versuche verwendeten Wassers an. Zur Umrechnung der Volumprocente in Gewichtsprocente dient eine von Liebermann mitgetheilte Tabelle.

Die theoretischen Grundlagen vorstehender Methode sind 1) die specifischen Gewichte verschiedener Buttersorten als constant oder innerhalb enger Grenzen schwankend angenommen, ist es klar, dass man aus einem bestimmten Buttersvolum das Gewicht berechnen kann, wenn man a) das specifische Gewicht der Butter bei verschiedenen Temperaturen ermittelt hat; b) die Temperatur kennt, bei der das Volum der Butter bestimmt wurde. Zu letzterem Zwecke sind von Alexander Asboth die specifischen Gewichte einer selbst dargestellten Butter bei 15—30° ermittelt und mitgetheilt worden. 2) Die specifischen Gewichte des Butterfettes sind, wie die Untersuchung von Bell u. A. erweisen, keinen grossen Schwankungen unterworfen, so dass dadurch die volumetrische Fettbestimmungsmethode erheblich beeinflusst würde. 3) Ist die bei der beschriebenen Methode in Anwendung gebrachte Art dieselbe, welche von Hoppe-Seyler und Soxhlet verwandt worden ist. (Vergl. hierzu C. H. Wolff, *diese Berichte* XVI, 2694.)

Proskauer.