

Natriumäthylatlösung, so fällt Chlornatrium nieder und es entsteht eine chlorfreie tief rothbraune Flüssigkeit, welche alles Eisen als Ferriäthylat enthält. Die Lösung kann ohne Veränderung im Wasserbad eingedampft werden und es bleibt eine schwarze teigige Masse, die in Alkohol, Benzol, Chloroform, Aether, Petroleum löslich ist, aber nicht ohne Zersetzung zu Eisenoxydhydrat von den letzten Resten des Lösungsmittels befreit werden kann. Die alkoholische Lösung wird nicht durch Ammoniak gefällt, Kohlensäure bringt sofort einen ockerbraunen Niederschlag hervor. Schwefelwasserstoff erzeugt sofort Eisensulfür. Mit wenig Wasser versetzt giebt die Lösung sogleich, mit vielem Wasser erst nach einiger Zeit eine Coagulation von Eisenoxydhydrat. Durch Erhitzen wird die Coagulation der mit Wasser versetzten Lösung sehr beschleunigt. Ueberhaupt verhält sich die wässrige Lösung wie dialysirtes Eisenoxydhydrat. Das Coagulum selbst hält anfangs die ganze Flüssigkeitsmasse aufgesogen, zieht sich aber nach und nach in der Kälte, schneller in der Hitze zusammen und presst einen Theil des eingeschlossenen Wassers als farbloses Serum aus. Verfasser macht auf die Aehnlichkeit mineralischer und organischer Colloïdsubstanzen in Bezug auf die Coagulationsercheinungen aufmerksam.

Pinner.

Ueber die Erden des Gadolinitz von Ytterby von Carl Auer v. Welsbach (*Monatsh. für Chem.* 5, 1—15). In der vorliegenden zweiten Mittheilung über diesen Gegenstand (vergl. *diese Berichte* XVI, 2497) bespricht Verfasser ausführlich eine von ihm aufgefundene Methode, das Spectrum der Yttererden zu erzeugen. Die im Auszug nicht wiederzugebende Methode beruht auf der Benutzung des Extrastroms, um möglichst glänzende Funkenspectra auf dunklem Grund zu erhalten.

Pinner.

Organische Chemie.

Ueber fraktionirte Destillation im Wasserdampfströme als eine neue Methode zur Untersuchung der Gemengtheile des Erdöls von F. Rasinski (*Journ. pr. Chem.* 29, 39—42). Die Destillation erfolgt nach dem von Mendelejew (*diese Berichte* XVI, 1225) angegebenen Prinzip.

Schotten.

Weinsteinsäure Antimonosalze von Warder (*Scient. Proc. Ohio Mechanics Inst.* 2, 120). Verfasser bemerkt zu einer Abhandlung von F. W. Clarke und Charles Seth Evans über weinsteinsäure Antimonosalze (*diese Berichte* XVI, 2379), dass die früher (*Americ.*

Chem. Journ. II, 326 und *diese Berichte* XIII, 1794) von Clarke und Stallo vorgeschlagene Formel für Brechweinstein, nämlich $\text{Sb} \begin{Bmatrix} \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \\ \text{OK} \end{Bmatrix}$ (worin man die Gruppe $\text{Sb} \text{---} \text{O} \text{---} \text{K}$ angenommen hat, um sich von der Peligot'schen Hypothese einer $\text{Sb} \text{===} \text{O}$ -Gruppe zu befreien), jetzt von dem Verfasser verworfen zu sein scheint, da er der verdoppelten Formel $\text{K} \text{---} \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \text{---} \text{Sb} \text{===} \text{O}_2 \text{===} \text{Sb} \text{---} \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \text{---} \text{K}$ den Vorzug giebt. Kessler's Doppelsalz kann man einfach $\text{NO}_3 \text{---} \text{Sr} \text{---} \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \text{---} \text{Sb} \text{===} \text{O}$ schreiben; der wiederholte Streit gegen die Antimonylgruppe SbO hat also in Wirklichkeit gar keinen Grund.

Warder.

Produkte der Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor auf Komenaminsäure von Th. Bellmann (*Journ. pr. Chem.* 29, 1—22). Aus dem Produkt der Einwirkung von 5 Molekülen Chlorphosphor auf 1 Molekül Komenaminsäure erhielt Ost (*diese Berichte* XVI, 1374) durch Destillation mit Wasserdampf ein Gemisch von Penta- und Hexachlorpicolin, aus welchem sich nach einem dort angegebenen Verfahren eine α - und eine β -Oxypicolinsäure darstellen liess. Die nach Abdestilliren der Chlorpicoline bleibende saure Lösung enthält neben unveränderter Komenaminsäure die Monochlor- γ -Oxypicolinsäure. Beide Säuren krystallisiren nach dem Eindampfen der sauren Lösung aus. Die Monochlor- γ -Oxypicolinsäure wird vermöge der grösseren Löslichkeit ihres Ammonsalzes von der Komenaminsäure getrennt. Sie krystallisirt in Nadeln mit 1 Molekül Wasser; sie ist fast unlöslich in kaltem Wasser, löslich in etwa 30 Theilen siedendem, leicht löslich auch in siedendem Alkohol, unlöslich in Aether, Chloroform und Benzol. Sie schmilzt unter Zersetzung bei 224° . Mit Basen und Säuren bildet sie krystallisirte Salze. Die aus der Chloroxynicolinsäure mittelst Zinn und Salzsäure dargestellte γ -Oxypicolinsäure krystallisirt in rhombischen Pyramiden mit 1 Molekül Wasser. Gegen Lösungsmittel verhält sie sich wie die gechlorte Säure. Die isomeren Oxypicolinsäuren sind in Wasser weit leichter löslich. Sie schmilzt unter Zersetzung bei 258° . Mit Basen, nicht aber mit Salzsäure, bildet sie krystallisirte Salze. — Die Mutterlaugen, aus denen bei weiterem Eindampfen keine Komenaminsäure und Chloroxypicolinsäure mehr auskrystallisirt, enthalten noch eine Säure, deren Ammonsalz nach dem Neutralisiren mit Ammoniak von den leichter löslichen Ammonsalzen der Phosphorsäure und Salzsäure zu trennen ist. Die neue Säure wird nach Eindampfen des Ammonsalzes mit Salzsäure mittelst absoluten Alkohols extrahirt, in das Barytsalz übergeführt, nach dem Verdampfen der salzsauren Lösung desselben wieder mit Alkohol extrahirt und aus Wasser umkrystallisirt. Sie krystallisirt mit 1 Molekül Wasser in weissen, glänzenden Blättchen von der Zusammensetzung $\text{C}_8\text{H}_8\text{ClNO}_4 + \text{H}_2\text{O}$. Wegen der prachtvoll blauen

Eisenreaktion erhält sie den Namen Monochlorkyaminsäure. Sie ist schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heissem und in Salzsäure. Beim Eindampfen der salzsauren Lösung bleibt sie salzsäurefrei zurück. Sie ist einbasisch. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 186° . — Beim Erhitzen der Komenaminsäure mit drei Molekülen Chlorphosphor entstehen dieselben Produkte, wie bei Anwendung von fünf Molekülen. Bei 250° bildet sich mehr Penta- und Hexachlorpicolin, bei $200\text{--}230^{\circ}$ mehr von den gechlorten Säuren. Erhitzt man Komenaminsäure mit 3 Molekülen Chlorphosphor am Rückflusskühler, bis keine Salzsäure mehr entweicht, destillirt das gebildete Phosphoroxychlorid ab und giesst den rückständigen Syrup in Eiswasser, so scheidet sich ein Chlorid ab, welches bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure den Körper $C_6H_7O_2N$ liefert, welchen Ost (*diese Berichte* XVI, 1374) als einen Aldehyd auffasst, der Verfasser aber als Methyloxyppyridon, $C_5H_5NO \begin{cases} CH_3 \\ OH \end{cases}$, da derselbe durch Natriumamalgam nicht verändert wird. Er ist auch keine Säure, da er aus Lösungen in Alkalien unverändert auskrystallisirt und sich mittelst Alkohol und Salzsäure nicht ätherificiren lässt. Das mittelst Brom in der Kälte und in Gegenwart von Wasser dargestellte Brommethyloxyppyridon krystallisirt in glänzenden Blättchen. Jodwasserstoffsäure scheint bei hoher Temperatur Picolin zu bilden, Chlorphosphor bildet Hexachlorpicolin und Monochlor- γ -oxypicolinsäure.

Schotten.

Ueber die durch Ameisensäure entstehenden Reduktionsprodukte des Erythrits von A. Henninger (*Compt. rend.* 98, 149). Kocht man Erythrit mit $2\frac{1}{2}$ Gewichtstheilen Ameisensäure ($d = 1.185$) und destillirt man die überschüssige Ameisensäure ab, indem man die Temperatur schliesslich auf $180\text{--}190^{\circ}$ steigert, so erhält man eine beim Erkalten strahlig erstarrende Masse, ein Gemenge mehrerer Formiate, darunter in kleiner Menge Tetraformiat, $C_4H_6O_4(CHO)_4$, welches man bequemer durch zweimalige Destillation von Erythrit mit 3—4 Theilen krystallisirbarer Ameisensäure in langen, seidenglänzenden, bei 150° schmelzenden Nadeln, die wenig in kaltem Alkohol, noch weniger in Aether löslich sind und durch heisses Wasser zersetzt werden, darstellen kann. Das oben erwähnte Formiatgemenge besteht zum grössten Theil aus Diformiat. Erhitzt man dasselbe auf 210 bis 220° , so beginnt eine Entwicklung von Gasen, bestehend aus Kohlensäure, Kohlenoxyd und Crotonylen, C_4H_6 , und es destillirt eine Flüssigkeit über, welche aus Wasser, Ameisensäure, dem Monoformiat eines ungesättigten Glycols, $C_4H_6(OH)_2$, ferner aus Crotonaldehyd und einer mit diesem isomeren und als Dihydrofurfuran bezeichneten, bei 67° siedenden Verbindung, endlich aus dem ersten Anhydrid des Erythrits, dem Erythran, $C_4H_8O_3$, besteht.

Pinner.

Ueber das zweite Anhydrid des Mannits von Ad. Fauconnier (*Bull. Soc. chim.* 41, 119—125). Zu dem in *diesen Berichten* XV, 3086 gegebenen Auszug aus den Comptes rendus sei folgendes nachgetragen: Das zweite Anhydrid, $C_6H_{10}O_4$ (Schmp. 87° , Sdp. 274°), lässt sich auch und zwar zu 18—20 pCt. des angewandten Mannits in der Weise gewinnen, dass man 200 g des letzteren am Rückflusskühler mit der 10fachen Menge käuflicher Salzsäure 24 Stunden erhitzt, nach dem Erkalten filtrirt und im Vacuum destillirt; das Destillat erfüllt sich nach 10—15 Tagen mit Mannitankristallen; selbige bleiben beim Behandeln der Masse mit Alkohol zurück. Die alkoholische Lösung hinterlässt nach dem Verjagen des Alkohols eine Art brauner Melasse, welche in Mengen von höchstens 150—200 g (sonst tritt zu starkes Schäumen ein) im Vacuum destillirt eine braune Flüssigkeit ergibt, deren bei 160 — 190° siedender Antheil hauptsächlich aus dem zweiten Mannitanhydrid (Isomannid) besteht. Es löst sich ziemlich leicht in Methylalkohol, wenig in Chloroform, nicht in Aether und Benzol, ist rechtsdrehend und zwar beträgt α_D in 6 pCt. wässriger, resp. 3 pCt. alkoholischer, resp. 6 pCt. holzgeistiger Lösung $+ 91.36^\circ$, resp. $+ 94.66^\circ$, resp. $+ 99.21^\circ$. Wasser ist ohne Einwirkung auf Isomannid selbst bei 150° , dagegen entsteht durch 20—25 tägige Digestion bei 100° mit der vierfachen Menge bei 0° gesättigter Salzsäure (das Digestionsrohr muss von Zeit zu Zeit geöffnet und der Inhalt von neuem mit Salzsäure gesättigt werden) eine bei 174° schmelzende, aus lauem Alkohol krystallisirbare Substanz von der Zusammensetzung des Mannitdichlorhydrins, $C_6H_{12}O_4Cl_2$. Die Monacetylverbindung, $C_6H_9O_3 \cdot OC_2H_5$, durch 4 stündige Digestion von 15 g Isomannid mit 45 g Acetylchlorid entstehend, ist eine farblose, in Aether nicht, in Wasser lösliche, bei 185 — 187° unter 25 mm Druck siedende Flüssigkeit. Das Monomethylprodukt, $C_6H_9O_3 \cdot OCH_3$, wird analog der Aethylverbindung (l. c.) erhalten, siedet bei 174° unter 24 mm Druck und schmilzt bei 44 — 45° . Das Diformylprodukt, $C_6H_8O_2 \cdot (OCHO)_2$, lässt sich durch 8 stündige Digestion des Isomannids mit der dreifachen Menge Ameisensäure und Destillation im Vacuum gewinnen, siedet bei 166° unter 18 mm Druck, bildet Blättchen, welche bei 115° schmelzen, sich ziemlich leicht in Aether, reichlich in warmem Alkohol, wenig in kaltem Wasser lösen und unter gewöhnlichem Luftdruck destillirt in Kohlenoxyd und Isomannid zerfallen.

Schreibt man dem Mannit eine symmetrische Formel (einfache Kette) zu, so kann man für das Isomannid den folgenden oder einen ähnlichen Ausdruck wählen: $CH_2 \cdot OH \cdot CH \cdot CH \cdot CH \cdot CH_2 \cdot O$.



Gabriel.

Zur Abwehr von F. Salomon (*Journ. pr. Chem.* 29, 43—46).
Verfasser vertheidigt gegen Musculus (*diese Berichte* XVII, 68)

seine (*diese Berichte* XVI, 2509) ausgesprochenen Ansichten über die Verzuckerung der Stärke.

Schotten.

Fluorbenzol und Fluortoluol von E. Paternò und V. Oliveri (*Gazz. chim.* XIII, 533). Der von Schmitt und Gehren (*Journ. pr. Chem.* [2] 1, 394) durch Erhitzen von fluorbenzoësaurem Kalk mit Kalkhydrat erhaltene Körper ist nicht, wie diese Autoren annehmen, Fluorbenzol, sondern nach den Versuchen der Verfasser Phenol. Dagegen gelang es, Fluorbenzol zu erhalten durch Erhitzen des Kaliumsalzes der Fluorbenzolsulfosäure von Lenz (*diese Berichte* X, 1137; XII, 581) mit concentrirter Salzsäure im geschlossenen Rohr. Das Fluorbenzol, C_6H_5Fl , ist eine dem Benzol ähnlich riechende Flüssigkeit, welche bei $85-86^{\circ}$ siedet und bei einer Temperatur von 20° noch nicht erstarrt.

Nach demselben Verfahren wurde aus der Fluortoluolsulfosäure das Fluortoluol, ein bei 114° siedendes Liquidum von bittermandelölartigem Geruch erhalten.

Döbner.

Ueber das Cymol aus Homocuminsäure von E. Paternò (*Gazz. chim.* XIII, 535). Die nach Rossi (*Annal. Suppl.* 1, 139) dargestellte Homocuminsäure liefert beim Erhitzen ihres Kalksalzes mit Kalk gewöhnliches Cymol.

Döbner.

Ueber die Einwirkung des Benzaldehyds auf ein Gemisch von Anilin, Nitrobenzol und concentrirter Schwefelsäure von G. Mazzara (*Gazz. chim.* XIII, 527—529).

Ueber ein aromatisches Diketon von E. Louïse (*Compt. rend.* 98, 151). Mittelst Chloraluminium hat Verfasser vor Kurzem aus Mesitylen und Benzoylchlorid Benzoylmesitylen dargestellt. Wird dieses Benzoylmesitylen mit Benzoylchlorid bei 150° weiter mit Chloraluminium behandelt, so entsteht Dibenzoylmesitylen, $(C_9H_{10}(COC_6H_5))_2$, welches durch heisses Wasser vom Benzoylchlorid befreit und nach dem Umkrystallisiren aus Aetheralkohol in schiefe rhombische Prismen krystallisirt und bei 117° schmilzt.

Pinner.

Ueber ein aus Amidobenzoësäure bereitetes stickstoffhaltiges Colloïd von E. Grimaux (*Compt. rend.* 98, 231). Das Einwirkungsprodukt von Phosphorpentachlorid auf Amidobenzoësäure, wahrscheinlich ein Condensationsprodukt, besitzt in Ammoniak gelöst die charakteristischen Eigenschaften der Eiweisssubstanzen hinsichtlich der Coagulationserscheinungen, welche es zeigt. Lässt man nämlich die ammoniakalische Lösung bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten, so erhält man eine dicke Gallerte, die zu gelblichen, durchscheinenden, geruch- und geschmacklosen Platten eintrocknet und dann mit Wasser aufquillt und sich langsam löst. Dampft man aber die Lösung bei höherer Temperatur ein, so ist der Rückstand vollständig

unlöslich geworden, löst sich aber in Ammoniak, in Alkalien und in Natriumphosphat. Eine 2procentige Lösung dieses Colloids wird durch Salzsäure, Salpetersäure, Essigsäure, Weinsäure, Oxalsäure gefällt; in überschüssiger Essigsäure ist der Niederschlag schwer löslich und die Lösung scheidet auf Zusatz von Blutlaugensalz Flocken ab. Kalkwasser erzeugt im Ueberschuss zugesetzt einen Niederschlag, 5 pCt. Kalkwasser lässt die Flüssigkeit klar, aber beim Erwärmen gesteht diese zu einer dicken Gallerte. Gesättigte Kochsalzlösung, Salmiak, Chlorcalcium, Bittersalz selbst in verdünnten Lösungen, ferner die Sulfate von Ammoniak, Kalk, Strontian, die Chloride von Kalium und Baryum verhalten sich wie Kalkwasser. Die Gerinnungstemperatur hängt von der Menge des zugesetzten Lösungsmittels ab. Natriumsulfat und -acetat, ebenso Kaliumnitrat verlangsamen die Coagulation, ein Kohlensäurestrom befördert sie, so dass man in dem ersten Fall mehr, im zweiten weniger von dem Fällungsmittel bedarf, um die Gerinnung bei derselben Temperatur eintreten zu lassen. Alaun, Sublimat, Quecksilberoxydulnitrat, Gerbsäure geben voluminöse Fällungen, Kupfersulfat giebt eine grünliche, in Kalilauge mit blauvioletter Farbe lösliche Färbung; auch Lab bringt Coagulation hervor. Pinner.

Untersuchungen über die Kynurensäure von M. Kretschy (*Monatshefte für Chem.* 5, 16—32). Die durch Oxydation der Kynurensäure mit Kaliumpermanganat entstehende und früher (vergl. *diese Berichte* XVI, 969) als Kynursäure bezeichnete Säure $C_9H_7NO_5 + H_2O$ hat sich als identisch mit der Carbostrylsäure erwiesen. Die Säure ist schwer in Wasser (bei 10° in 890 Theilen), ziemlich leicht in kaltem Alkohol und Aether, sehr leicht in den beiden letzteren in der Wärme löslich und krystallisirt in harten Nadeln. Sie ist zweibasisch. Das neutrale Ammoniumsalz $C_9H_5NO_5(NH_4)_2$ bildet zu Warzen vereinigte Nadelchen, das saure Kaliumsalz $C_9H_6NO_5K + \frac{1}{2}H_2O$ ist schwer in kaltem Wasser löslich, das saure Baryumsalz $(C_9H_6NO_5)_2Ba + H_2O$ ein pulveriger Niederschlag, ebenso das neutrale Baryumsalz $C_9H_5NO_5Ba + H_2O$, das neutrale Calciumsalz $C_9H_5NO_5Ca + 2\frac{1}{2}H_2O$ und das basische Kupfersalz $2C_9H_5NO_5Cu \cdot CuO + 4H_2O$. Bei 189° zersetzt sich die Kynursäure unter Aufschäumen. Durch Kochen mit Wasser, leichter noch durch Kochen mit verdünnter Salzsäure zersetzt sich die Kynursäure in Oxalsäure und Anthranilsäure, wie schon Friedländer und Ostermeyer gefunden haben. Es ist demnach die Kynursäure Oxalyl-*o*-amidobenzoëssäure $C_6H_4(CO_2H) \cdot NH \cdot CO \cdot CO_2H$. Synthetisch kann die Kynursäure durch Erhitzen von Oxalsäure mit Anthranilsäure auf 120—130° dargestellt werden. Pinner.

Ueber das Lutidin aus Steinkohlentheer von Oechsner de Coninck (*Compt. rend.* 98, 235). Verfasser hat bei der Oxydation

des vor Kurzem von ihm beschriebenen Steinkohlentheerlutidins Isonicotinsäure erhalten und hält deshalb das Lutidin für ein Aethylpyridin 1. 4.

Pinner.

Monochloressigsäures und dichloressigsäures Chinin von G. Mazzara (*Gazz. chim.* XIII, 525).

Ueber die Einwirkung des Benzylchlorids auf Chinin von G. Mazzara und G. Possetto (*Gazz. chim.* XIII, 529).

Studien über das Thapsia-Harz von F. Canzoneri (*Gazz. chim.* XIII, 514—521). Aus dem Milchsaft der Wurzeln von *Thapsia garganica*, dessen blasenziehende Wirkungen bekannt sind, und welcher am besten durch Behandlung der getrockneten Wurzeln mit Aether extrahirt wird, lassen sich drei Substanzen isoliren: 1) in sehr kleiner Menge ein in Blättchen krystallisirender, stickstoffreier Körper (Schmp. 87°), dessen Lösungen blasenziehend wirken; 2) normale Caprylsäure $C_8H_{16}O_2$; 3) eine zweibasische neue Säure, die Thapsiasäure $C_{16}H_{30}O_4$. Behufs Gewinnung dieser Körper wird der Aetherauszug der Wurzel mit concentrirter Kalilauge behandelt, in welcher er sich unter Zersetzung und Wärmeentwicklung löst. Beim längeren Stehen dieser Lösung scheidet sich das Kaliumsalz der Thapsiasäure krystallinisch ab. Die freie Säure krystallisirt aus Alkohol in glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt $123\text{—}124^{\circ}$. Sie ist eine zweibasische Säure von der Formel $C_{14}H_{28}(COOH)_2$. Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid geht sie in ein krystallinisches, bei 71° schmelzendes Anhydrid $C_{14}H_{28}\begin{matrix} \text{CO} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{CO} \end{matrix} > O$ über. Mit Anilin erhitzt bildet sie ein krystallinisches Anilid $C_{16}H_{28}O_2(NHC_6H_5)_2$ vom Schmelzpunkt 162° bis 163° . Ihr Kaliumsalz ist in Wasser löslich und krystallisirt; das amorphe Baryum- und das Silbersalz sind schwer löslich. — Die normale Caprylsäure wird aus der alkalischen Lösung des Harzes durch Neutralisiren mit Salzsäure und Uebertreiben mit Wasserdampf erhalten.

Döbner.

Physiologische Chemie.

Ueber das Absorptionsspectrum des Blutes im violetten und ultravioletten Theil von J. L. Soret (*Compt. rend.* 97, 1269). Im violetten Theil des Spectrums giebt das Blut (Rind) bei 10 mm dicker Schicht einen scharfen Absorptionsstreif (*Arch. scienc. phys. nat.* Genève LXI, 347, 1878). Bei einer Verdünnung von 1 : 1000 nimmt derselbe ungefähr die Hälfte des Intervalls zwischen G und H ein; die Mitte liegt bei h; das Ultraviolett wird nicht absorhirt. Bei einer