

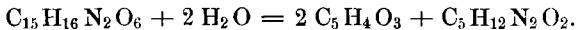
den dem neutralen salzsauren Ornithin, ($C_5H_{12}N_2O_2 \cdot HCl$), entsprechenden Chlorgehalt.

0.1392 g gaben 0.1166 Chlorsilber = 20.7 pCt. Cl.

| | |
|--------------------------------------|-----------|
| Ber. für $C_5H_{12}N_2O_2 \cdot HCl$ | Gefunden |
| Cl 21.2 | 20.7 pCt. |

Die Lösung des Salzes reagirt neutral und entwickelt bei schwachem Erwärmen mit Natronlauge den für das Ornithin charakteristischen spermaähnlichen Geruch.

Die Pyromucinornithursäure zerfällt also bei der Spaltung mit Barytwasser ganz glatt in 2 Mol. Brenzschleimsäure und 1 Mol. Ornithin nach der Formel:



Diese Formel verlangt für 0.5 g Pyromucinornithursäure

| | | | |
|-------------------|------|------|--------|
| Brenzschleimsäure | 0.35 | gef. | 0.35 g |
| salzs. Ornithin | 0.26 | » | 0.21 » |

Die Schwierigkeit, grössere Mengen der Säure rein darzustellen, hat uns bisher ein genaueres Studium ihrer Salze unmöglich gemacht. Wir hoffen über dieselben in einer späteren Publication berichten zu können.

Königsberg i/Pr. Medicin. chemisches Laboratorium.

639. E. Luck: Bemerkung zur Abhandlung von G. Daccomo über Filixsäure.

(Eingegangen am 17. December.)

In dem Hefte No. 14 der diesjährigen Berichte veröffentlicht G. Daccomo einen Aufsatz über Filixsäure, welcher mich zwingt verschiedene seiner Angaben, soweit sie sich auf neue Arbeiten über diesen Gegenstand beziehen, zu berichtigen. Zunächst muss ich mein Bedauern darüber aussprechen, dass Hr. Daccomo die allgemein als nothwendig erkannte und auch befolgte Regel, sich bei Orientirung über Arbeiten Anderer an die Originalaufsätze zu halten, ausser Augen gelassen hat. Er würde, wenn er meine Abhandlung, die 1851 in den Jahrbüchern für practische Pharmazie erschien und in dem chemischen

Centralblatt 1851 S. 657 u. s. w. abgedruckt wurde, gelesen hätte¹⁾, verschiedenes Unrichtige aus seinem Aufsätze ferngehalten haben. Statt dessen entnahm Hr. Daccomo seine Kenntnisse über meine Arbeiten nur einer kurzen Notiz in Liebig's Annalen von 1845 und dem Jahresberichte von 1851.

Ich bemerke zunächst, dass die im Jahre 1845 in Liebig's Annalen erschienene Notiz ganz ohne mein Wissen und Willen veröffentlicht worden war. Die kleine Arbeit war in einem solchem Zustande der Nichtvollendung, dass ich die darin behandelten Körper nur mit den Buchstaben a. b u. s. w. bezeichnete und hervorhob, dass die Analysen wiederholt werden müssten. Ich kann daher nur die Vertretung der sechs Jahre später erschienenen Arbeit, welche Hr. Daccomo todtschweig, übernehmen. In Bezug auf diese sei jedoch erwähnt:

1. Dass die zur Analyse verwendete Filixsäure vollkommen rein und aus Aether umkrystallisirt, rhombische mikroskopische Blättchen darstellte.

2. Die mit chromsaurem Blei ausgeführten Analysen der über Schwefelsäure unter der Luftpumpe getrockneten Substanz ergab:

| | I. | II. | III. | IV. | Mittel |
|---|-------|-------|-------|-------|--------|
| C | 63.84 | 63.57 | 64.55 | 64.78 | 64.18 |
| H | 6.45 | 6.47 | 6.54 | 6.30 | 6.44 |

Dagegen findet Hr. Daccomo:

| | I. | II. | III. | IV. | V. | VI. | VII. | VIII. | IX. | Mittel |
|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|
| C | 63.68 | 63.47 | 64.45 | 63.73 | 64.12 | 63.68 | 64.11 | 63.72 | 63.72 | 63.85 |
| H | 6.42 | 6.38 | 6.48 | 6.61 | 6.67 | 6.44 | 6.50 | 6.88 | 6.33 | 6.52 |

Ueberblickt man nun diese Kohlenstoffbestimmungen, so ergibt sich sowohl aus den Analysen von Daccomo als auch aus den meinigen, dass dieselben zum Theil stark differiren und dass die Filixsäure eine schwierig verbrennende Substanz ist. Die Mittelzahlen stimmen jedoch beiderseits ziemlich gut überein, denn es fand

| | Daccomo: | Luck: |
|---|----------|------------|
| C | 63.85 | 64.18 pCt. |
| H | 6.52 | 6.44 » |

Aus letzteren Zahlen und unter weiterer Controlle durch die Bleiverbindung habe ich in der Abhandlung vom Jahre 1851 für die Filixsäure die Formel $C_{26}H_{15}O_9$ abgeleitet (Kohlenstoff = 75, Sauerstoff = 100, wie die Aequivalentzahlen damals allgemein üblich waren).

¹⁾ Sollte Hr. Daccomo nicht den Aufsatz im Original oder den Auszug im chemischen Centralblatt, welcher letzterer in den analytischen Zahlen jedoch vielfache Druckfehler enthält, auftreiben können, so stelle ich denselben einen Separatabdruck zur Verfügung.

Wie und durch wen nun diese meine Formel in die den späteren verdoppelten Atomgewichten für Kohlenstoff und Sauerstoff entsprechende Formel $C_{13}H_{16}O_5$ umgewandelt worden ist, vermag ich nicht zu sagen, ebenso wenig wo Hr. Dacomo diese verstümmelte Formel gefunden hat. Jedenfalls habe ich für dieselbe keine Verantwortung zu tragen; sie ist vollständig willkürlich erfunden. Wenn man den von mir im Jahre 1851 aufgestellten Ausdruck der Analysen: $C_{26}H_{15}O_9$ in die jetzige Schreibweise übersetzt, so erhält man zunächst $C_{13}H_{15}O_{4,5}$ und hieraus durch Verdoppelung die Formel $C_{26}H_{30}O_9$, welcher Ausdruck meiner älteren Formel im neuen Gewande entsprechen würde. Dieselbe erfordert 64.2 pCt. Kohlenstoff, während ich im Mittel 64.18 pCt. gefunden habe.

3. Betreffend die Schmelzpunktdifferenz habe ich beizufügen, dass neue Bestimmungen mit reiner Substanz nun einen Schmelzpunkt von 184.5° C. gaben, dass jedoch, wenn man die Filixsäure erst schmilzt und wieder erkalten lässt, sie nicht mehr einen scharfen Schmelzpunkt hat, sondern schon bei circa 130° anfängt zu sintern, und bei 150 — 160° ganz geschmolzen ist. In Liebig's Laboratorium war es früher üblich, bei Schmelzpunktsbestimmungen die vorher geschmolzene Substanz in das Capillarröhrchen eintreten zu lassen, und da ich dieses Verfahren s. Z. anwandte, ist der zu niedrig gefundene Schmelzpunkt erklärlich.

Soviel über das was, in Dacomo's Aufsätze irrthümlich und entstellt als von mir herrührend angeführt ist.

Auf weitere Polemik über die Constitution der Filixsäure will ich mich nicht einlassen, umsoweniger als ich dieses gefährliche Feld seiner Zeit nicht betreten habe.

Nur das möchte ich bemerken, dass ich aus der von Dacomo erhaltenen Phtalsäure nicht den Schluss ziehen möchte, es sei die Filixsäure ein Derivat des Oxynaphtochinons. Denn man kann Phtalsäure durch Oxydation einer grossen Anzahl von organischen Verbindungen erhalten, welche letztere in gar keinem Zusammenhang mit Oxynaphtochinon oder überhaupt mit Naphtalinderivaten stehen. Solange demnach aus Oxynaphtochinon nicht synthetisch Filixsäure oder aus dieser auf analytischem Wege Oxynaphtochinon dargestellt werden kann, halte ich die Betrachtung der Filixsäure als Isobuttersäureester des Oxynaphtochinons für mehr als kühn.

Ebenso möchte ich vor der Hand noch bezweifeln, ob die von Dacomo dargestellten sogenannten Aether und Ester der Filixsäure in der That solche Zusammensetzung haben. Diese Verbindungen könnten auch alkylisirte Filixsäuren sein, welche mit den entsprechenden Estern isomer sind. Behandlung mit verdünnten Alkalien in der Kälte dürfte die Entscheidung geben.

Bezüglich der Constitution der Filixsäure glaube ich nicht fehlzugehen, wenn ich dieselbe als ein Anhydrit betrachte. Es erklärt sich dann die Thatsache, dass bei Entstehung mancher ihrer Verbindungen ein Wasser eintritt, wie es z. B. bei dem Bleisalze der Fall ist.

Aschaffenburg, den 13. December 1888.

E. Luck.

640. Otto N. Witt: Reductionsproducte aus Azofarbstoffen der Naphtalinreihe.

[Erste Mittheilung.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom 10. December 1888 vom Verfasser.)

Bei der ausserordentlich grossen Zahl von Azofarbstoffen, welche allmählich durch Verwendung der verschiedenen Sulfosäuren der Naphtylamine und Naphtole der Technik zugänglich geworden sind, wird die Unterscheidung dieser Farbstoffe unter sich immer schwerer und schwerer. Die üblichen Unterscheidungsmerkmale — Färbung mit concentrirter Schwefelsäure, Form und Löslichkeit der Baryum-, Calcium- und Magnesiumsalze — reichen häufig nicht mehr aus und lassen uns namentlich bei der Prüfung neu auftretender Farbstoffe meist völlig im Stich. Gerade die Frage nach den Componenten solcher neuen Azofarbstoffe wird aber der Farbentechniker ganz besonders häufig zu beantworten haben. Zu ihrer Entscheidung kann er sich nur einer allgemeinen Untersuchungsmethode bedienen, der Spaltung des Azokörpers durch Reduction. Dabei wird bekanntlich der beim Aufbau des Azokörpers in Form von Diazoverbindung angewandte Component in Gestalt des zugehörigen Amins zurückgewonnen, während der andere Component um die Amidogruppe bereichert, aus dieser Reduction hervorgeht. Es wird somit stets neben dem ursprünglich zur Diazotirung verwandten Amin ein Amidophenol oder Diamin gewonnen werden, je nachdem man die Diazoverbindung mit einem Phenol oder einem Amin vereinigte. Die Identificirung der angewandten Diazoverbindung wird stets eine sehr leichte Aufgabe sein. In der That war auch im Anfang der Azofarbenindustrie, als man noch durch Anwendung immer neuer Diazoverbindungen Mannigfaltigkeit in die erzielten Farbstoffe zu bringen suchte, nichts leichter, als jeden neuen Azofarbstoff auf seine Muttersubstanzen zurückzuführen. Ganz anders aber gestaltete sich das