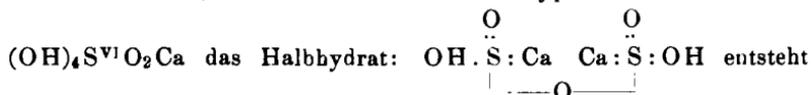
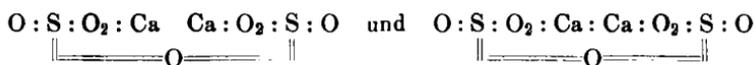


Ueber die Structur des Calciumsulfats und der Hydrate desselben, von A. Potilitzin (*Journ. russ. phys.-chem. Ges.* 1895, [1], 265—270). Wie aus den früheren Versuchen des Verf. hervorgeht (*diese Berichte* 27, Ref. 613) verliert der Gyps beim Erwärmen auf 60—95° nur  $\frac{3}{4}$  seines Krystallisationswassers und bildet das Halbhydrat  $(\text{CaSO}_4)_2\text{H}_2\text{O}$ . Beim Erhitzen über 120° entweicht alles Wasser und es entstehen die zwei von ihm  $\alpha$ - und  $\beta$ -Calciumsulfat genannten Modificationen, von denen erstere leicht, letztere dagegen schwer Wasser addirt und erhärtet. Zur Erklärung dieses Verhaltens nimmt Verf. an, dass aus 2 Molekülen Gyps von der Structur



und dass die Structur des  $\alpha$ - und  $\beta$ -Calciumsulfats sich durch die Formeln:



veranschaulichen lasse.

Jawein.

## Organische Chemie.

I. Ueber Nitroharnstoff, Nitrourethan und Nitramid, von Johannes Thiele und Arthur Lachmann (*Lieb. Ann.* 288, 267—311). Die wichtigsten Ergebnisse der vorliegenden Untersuchung sind von den Verff. bereits in *diesen Berichten* 27, 1519 und 1909, mitgetheilt worden. Nachzutragen ist Folgendes: 1. Nitroharnstoff  $\text{NH}_2\text{CONHNO}_2$  zersetzt sich in wässriger concentrirter Lösung über 60° unter starker Gasentwicklung, in concentrirter Schwefelsäurelösung bei Zimmertemperatur unter Bildung von viel Stickoxydul und wenig Salpetersäure, wird durch warme Natronlauge zerlegt ohne Bildung von Salpetersäure und lässt sich aus heisser Salpetersäure ( $d = 1.4$ ) gut umkrystallisiren. Er giebt die Salze  $\text{CH}_2\text{N}_3\text{O}_3\text{K}$ ,  $\text{CH}_2\text{N}_3\text{O}_3\text{Ag}$  (mikroskopische Prismen),  $\text{CH}_2\text{N}_3\text{O}_3\text{Hg}$  (schwerlöslich in Salpeter- und Schwefelsäure). 2. Nitroäthylharnstoff  $\text{NHC}_2\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{NHNO}_2$ . 5 g Aethylharnstoff in 50 ccm Schwefelsäure werden mit 5 g Aethylnitrat versetzt; man gießt die Lösung nach 40—45 Min. auf Eis, äthert dreimal aus, trocknet die Aetherlösung scharf mit Chlorcalcium, leitet trocknes Ammoniak ein, zersetzt das dabei ausfallende, lockere, hygroscopische Ammoniaksalz des Nitroäthylharn-

stoffs mit Schwefelsäure und zieht diesen mit Aether aus; der Körper krystallisirt aus Aether in langen Nadeln vom unscharfen Schmp.  $130-131^{\circ}$ , löst sich reichlich in heissem Wasser und besitzt, da er Salze liefert (z. B.  $C_3H_5N_3O_3Ag$ , weisse Blätter) und mit Kali Aethylamin liefert, symmetrische Structur. 3. Nitrourethan  $NO_2NH \cdot COOC_2H_5$  wird erhalten, wenn man in 500 ccm gekühltes, durch einen Centrifugalrührer bewegtes Vitriolöl 100 g Urethan löst, dann unter  $0^{\circ}$  110 g Aethylnitrat mit einem Mal zufließen lässt, die Lösung nach 45 Min. auf 1.5 — 2 kg Eis gießt und 4 mal mit je 0.5 l Aether auszieht. Die getrocknete Aetherlösung wird auf 3—4 l verdünnt und mit trockenem Ammoniak das Ammoniaksalz des Nitrourethans (90—100 g) gefällt. Das Nitrourethan reagirt sauer (seine Salze neutral), durch Wasser sowie Salpetersäure (1.4) wird es erst bei  $100^{\circ}$  zerstört, mit Alkali giebt es fast momentan Stickoxydul, mit Vitriolöl und Eisenvitriol die »Nitraminreaction«<sup>1)</sup>, durch concentrirtes Ammoniak nach einigen Tagen resp. durch Anilin bei  $100^{\circ}$  in Urethan bezw. Phenylurethan verwandelt und liefert die Salze  $C_3H_5N_2O_4K$  (Prismen),  $C_3H_5N_2O_4NH_4$  (s. oben),  $C_3H_5N_2O_4Hg$  (weisses, in Salpetersäure schwerlösliches Pulver),  $C_3H_5N_2O_4Ag$  (sehr leicht lösliche Nadelchen). Durch 8 stündiges Verreiben dieses Silbersalzes (5 g) mit 4 g Jodmethyl in 25 ccm Aether erhält man Nitrourethanmethylester,  $C_2H_5OCO N(CH_3)NO$ , welcher sich nach der Reaction von Franchimont (*Rec. trav. chim.* 13, 309) durch Ammoniak in Methylurethan und Methylnitramin (Schmp.  $38^{\circ}$ ) spalten liess; doch trat dabei in kleiner Menge ein Oel auf, welches nach qualitativen Versuchen den isomeren Sauerstoffmethylester des Nitramids (Imidomethylnitrat)  $HN:NO \cdot OCH_3$  darstellt, der einem tautomeren Silbersalz  $C_2H_5OCO \cdot N:NO \cdot OAg$  seine Entstehung verdankt. Zinkstaub und Essigsäure verwandeln das Nitrourethan in Hydrazincarbonensäureester, dessen Benzalverbindung  $C_7H_5:N_2H \cdot CO_2C_2H_5$  aus Wasser oder Alkohol in Nadeln vom Schmp.  $135-136^{\circ}$  anschießt, welche ein Kaliumsalz liefert und durch Salzsäure in Benzaldehyd und das leichtlösliche Chlorhydrat des Esters,  $HCl \cdot C_3H_8N_2O_2$  gespalten wird. 4. Nitramid  $NH_2:NO_2$ . Das Salz  $HgN \cdot NO_2$  fällt als schleimiger Niederschlag aus wässriger Nitramidlösung durch Mercurinitrat. Das Nitramid kann auch auf anorganischem Wege allerdings in sehr geringer Ausbeute aus imidosulfonsaurem sowie nitrilosulfonsaurem Kalium mit Salpeterschwefelsäure hergestellt werden. 5. Nitrosamine der Kohlensäure. Nitrosamine treten anscheinend allgemein als erste Reductionsproducte primärer Nitramine auf, sind aber ihrer Zersetzung

<sup>1)</sup> Sämmtliche Nitramine liefern mit Vitriolöl Stickoxydul; daneben entsteht aber stets Salpetersäure, welche durch die Eisenvitriolreaction äusserst deutlich nachzuweisen ist.

lichkeit halber oft nicht isolirbar. Nitrosoharnstoff bildet sich anscheinend, wenn Nitroharnstoff in Natronlauge unter sehr guter Kühlung mit 1 Mol. Zinkstaub versetzt wird: Die Lösung giebt nämlich mit Eisenvitriol eine purpurrothe Färbung (ähnlich dem Nitrosoguanidin) und zerfällt unter Bildung von Salpetrigsäure (vergl. d. folg. Ref.). Nitrosourethan  $\text{NO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO}_2 \text{C}_2\text{H}_5$  wird erhalten, wenn man in eine Lösung von 10 g Nitrourethanammonium und 4 g Eisessig in 150 ccm Wasser unter Kühlung mit 6 g Zinkstaub allmählich versetzt, nach 1 Stunde mit Eis vermischt, ammoniakalisch macht, schnell absaugt, das Filtrat mit Eis und 8 pCt. Silbernitrat versetzt und mit Essigsäure eben ansäuert, worauf ein weisser, schnell tiefgelb werdender Niederschlag (10 g) ausfällt. Man verdünnt nun auf 2 L, filtrirt nach 15 Minuten das Nitrosourethansilber ab, welches mit Eis, Wasser und Kochsalzlösung 5 Minuten lang geschüttelt wird; dann saugt man ab, wäscht mit Eiswasser und zieht das Filtrat nach Zusatz von Eis, Aether und einem ganz geringen Schwefelsäureüberschuss mehrmals schnell mit Aether aus. Dieser hinterlässt nach dem Trocknen beim Verdunsten 4 g Nitrosourethan, welches aus Ligroin in gelben Nadeln anschießt, bei  $51-52^\circ$  unter Zerfall (Bildung von Aldehyd) schmilzt, schon bei  $40^\circ$  sich zu zersetzen beginnt, die Liebermann'sche Reaction zeigt, im festen Zustand einigermaassen beständig ist, doch muss man ihn wie das Nitramid kühl und über Schwefelsäure aufbewahren. Das Silbersalz  $\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_3 \text{Ag}$  explodirt beim Erhitzen und zerfällt im feuchten Zustande sehr schnell. Das Nitrosourethan zerfällt durch Alkalien nach der Gleichung:  $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_3 = \text{CO}_2 + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{N}_2$  und durch Säuren oder durch Erwärmen mit Wasser nach der Gleichung:  $2 \text{C}_3\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_3 = 2 \text{CO}_2 + 2 \text{N}_2 + \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ . Trotz letzterer Zersetzung mit Wasser (bei der übrigens Spuren von Stickoxydul, Nitrosourethan und Salpetrigsäure auftreten) ist das Nitrosourethan nicht dimolekular, sondern kryoskopischer Bestimmung zufolge monomolekular. Das Nitrosourethan wird durch Reduction in Hydrazinkohlensäureester, durch Oxydation theilweise in Nitrourethan, durch Ammoniak in Urethan, durch Anilin in Phenylurethan verwandelt, lässt sich nicht in die Diazoform umlagern und wird durch methylalkoholische Kalilauge in ein gelbliches Pulver, wahrscheinlich Nitrosocarbaminsaures Kalium  $\text{KO} \cdot \text{CO} \cdot \text{NK} \cdot \text{NO}$ , übergeführt; dies Salz explodirt sehr heftig in Berührung mit Wasser und unter anderen noch nicht näher gekannten Bedingungen; hat man das Salz dagegen mit Aether und dann mit Alkohol befeuchtet, so lässt es sich ruhig durch Wasser oder Säure zersetzen. (Vgl. auch d. folg. Ref.)

Gabriel.

Zur Darstellung von Semicarbazid, von J. Thiele und C. Heuser (*Lieb. Ann.* 288, 311—313). Ein Gemisch von 225 g rohen Nitroharnstoff (vergl. vorangeh. Ref.), 1700 ccm starker Salzsäure und

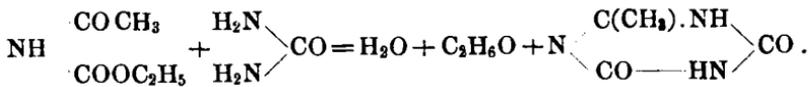
etwas Eis wird unter ständiger Kühlung auf 0° in einen Brei von Eis und Zinkstaub allmählich eingetragen, nach kurzem Stehen filtrirt, das Filtrat mit Kochsalz gesättigt und dann mit 200 g Natriumacetat und 100 g Aceton versetzt, worauf sich aus der stark gekühlten Flüssigkeit nach mehreren Stunden Acetonsemicarbazon-Chlorzink  $([\text{CH}_3]_2\text{C} : \text{N} . \text{NH} . \text{CO} . \text{NH}_2)_2 \text{ZnCl}_2$  in feinen Nadelchen vom Schmp. 196° (unter Zerf.) abscheidet; Ausbeute: 40—55 pCt. der Theorie. Das Zinksalz wird mit starkem Ammoniak (350 ccm auf 200 g Salz) digerirt, wobei Acetonsemicarbazon ungelöst bleibt.

Gabriel.

**Cyanursäure aus Hydroxyloxamid**, von H. Schiff und U. Monsacchi (*Lieb. Ann.* 288, 313—318). Hydroxyloxamid,  $\text{NH}_2 . \text{C}_2\text{O}_2 . \text{NHOH}$ , scheidet sich krystallinisch aus, wenn eine alkoholische Lösung von 2 Mol. salzsaurem Hydroxylamin mit der berechneten Menge alkoholischen Kalis versetzt, von Chlorkalium abfiltrirt, mit 1 Mol. Oxamäthan in wenig Alkohol vermischt und 2 Tage stehen gelassen wird. Der Körper löst sich wenig in Alkohol, besser in (namentlich angesäuertem) Wasser, in fixem und flüchtigem Alkali, bildet Nadeln vom Schmp. 159°, verpufft in kleineren, explodirt in grösseren Mengen (0.5 g) beim Erhitzen, giebt mit Eisenchlorid Rothfärbung und stimmt in seinen Eigenschaften im Allgemeinen mit der Oximamidooxalsäure,  $\text{CO}_2\text{H} . \text{C}(\text{NH}_2)\text{NOH}$ , Hollemann's (*diese Berichte* 27, Ref. 736) überein. Mit Essigsäureanhydrid und Eisessig verdünnt geht das Hydroxyloxamid in die Acetylverbindung,  $\text{NH}_2 . \text{C}_2\text{O}_2 . \text{NHOC}_2\text{H}_3\text{O}$  (aus heissem Wasser in Schuppen vom Schmp. 172—174°), über, welche mit Essigsäureanhydrid bei 100—110° 85—90 pCt. der nach der Gleichung:  $3 \text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_4 = 3 \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2 + 2 \text{C}_3\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_3$  berechneten Menge Cyanursäure liefert. — Phenylhydroxyloxamid,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH} . \text{C}_2\text{O}_2 . \text{NHOH}$ , wird analog dem Hydroxyloxamid aus Phenylloxamäthan bereitet, krystallisirt aus wässrigem Alkohol in Blättchen vom Schmp. 159° und liefert ein Acetylderivat,  $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_2 . \text{C}_2\text{H}_3\text{O}$  (Schmp. 182—183°), welches mit Acetanhydrid keine Cyanursäure giebt.

Gabriel.

**Ueber Methylendioxytriazin (Acetoguanamid)**, von A. Ostrogovich (*Lieb. Ann.* 288, 318—321). Durch 6stündiges Erhitzen einer äquimolekularen Mischung von Acetylurethan und Harnstoff im Rohr auf 148—150° und durch Umkrystallisiren des Reactionsproductes erhält man Methylendioxytriazin, d. i. Nencki's Acetoguanamid gemäss der Gleichung:



Die Ausbeute beträgt nur 30 (statt 96) pCt. des angewandten Acetyl-

urethans; der Rest wird in Form von Essigester und gasförmigen Producten erhalten.

Gabriel.

**1.5-Diketone**, von E. Knoevenagel [2. Mittheilung] (*Lieb. Ann.* 228, 321—360). Die vorliegende Untersuchung, welche gemeinsam mit H. Heidrich, F. Neurath, A. Ortmann, J. Jacobs und E. Jünger ausgeführt worden ist, bildet eine Fortsetzung der letzthin veröffentlichten (vgl. *diese Berichte* 27, Ref. 656). Wie früher (l. c.) mit Acet- und Formaldehyd, so haben Verff. den Acetessigester jetzt mit Isobutyr- und Isovaleraldehyd sowie mit Oenanthol zu 1.5-Diketonen,



d. i. Alkylidendiacetessigestern,  $\text{R} \cdot \overset{\cdot}{\text{C}}\text{H}$ , condensirt, ferner in analoger Weise (d. h. unter Anwendung von Piperidin, Ammoniak oder am besten von Diäthylamin) den Acetondicarbonsäureester mit denselben Aldehyden zu 1.5-Diketonen, d. i. Alkylidenbisacetondicarbonsäureestern,



condensirt. Alle diese Diketone wurden durch Ringschluss unter Wasserabspaltung zwischen Carbonyl und dem an sechster Stelle gegenüberstehenden Methyl oder Methylen in carboxäthylirte  $\Delta_2$ -Keto-*R*-hexene übergeführt, aus denen dann durch Entcarboxäthylirung die

$\Delta_2$ -Keto-*R*-Hexene,  $\begin{array}{c} \text{C} \cdot \text{CH}_3 \\ \text{CH} \diagdown \quad \diagup \text{CH}_2 \\ \text{CO} \quad \quad \quad \text{CHR} \\ \text{CH}_2 \end{array}$ , hervorgingen. Daraus sind,

wie früher, Oxime, Hydrazone und unbeständige Dibromide, die durch Austritt von Bromwasserstoff Phenole liefern, bereitet worden. — Der ausführlichen Beschreibung der neuen Verbindungen sei Folgendes entnommen:

I. Aus Acetessigester entsteht 1. mit Isobutyraldehyd: Isobutylidendiacetessigester,  $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}_6$ , vom Schmp.  $117^\circ$ ; dieser geht durch Säuren oder Alkalien in 3-Methyl-5-isopropyl-4.6-dicarboxäthyl- $\Delta_2$ -Keto-*R*-hexen über, welches bei der Destillation ein Carboxäthyl verliert und ein bei  $170^\circ$  [17 mm] destillirendes Gemisch der entsprechenden 4-Monocarboxäthylverbindung ( $\delta$ -Ketonsäureester, alkaliunlöslich) und 6-Monocarboxäthylverbindung ( $\beta$ -Ketonsäureester, alkalilöslich) des Methylisopropylketohexens ergibt. Als Endproduct der Verseifung mit 20-procentiger Schwefelsäure (besser Kalilauge) dieser Körper (besser des Isobutylidendiacetessigesters) erhält man das 3-Methyl-5-iso-

propyl- $\Delta_2$ -keto-*R*-hexen (vgl. *diese Berichte* 26, 1089; 27, 2347). 2) mit Isovaleraldehyd: Isovalerylidendiacetessigester,  $C_{17}H_{28}O_9$ , vom Schmp. 134—135°; daraus 3-Methyl-5-isobutyl-4.6-dicarboxäthyl- $\Delta_2$ -keto-*R*-hexen,  $C_{17}H_{26}O_5$ , vom Sdp. 186 bis 188° [20 mm], dessen Oxim resp. benzoylirtes Oxim bei 108—109° resp. 157—158° schmelzen; durch kochende 20procentige Schwefelsäure geht die Dicarboxäthylverbindung unter Abspaltung eines Carboxäthyls in ein bei 167—169° [20 mm] siedendes Gemisch des  $\beta$ -Ketonsäureesters,  $C_{14}H_{22}O_3$  (Hydrazon: Schmp. 162—163°, Oxim: Schmp. 101—103°), und des isomeren  $\delta$ -Ketonsäureesters über. Durch weitere Verseifung mit starker Mineralsäure oder Alkali wird aus den genannten Condensationsproducten des Isovaleraldehyds mit Acetessigester 3-Methyl-5-isobutyl- $\Delta_2$ -keto-*R*-hexen,  $C_{11}H_{18}O$ , erhalten als Oel vom Sdp. 146—148° (130°) bei 22 (10) mm, welches ein Oxim (Nadeln) vom Schmp. 92—94°, ein benzoylirtes Oxim (Blättchen) vom Schmp. 138—140°, ein Hydrazon (Nadeln) vom Schmp. 149—151° giebt und durch Brom etc. (vgl. *diese Berichte* 27, 2347) in 3-Methyl-5-isobutylphenol (Sdp. 142—144 [20 mm]) liefert, dessen Tribromid,  $C_{11}H_{13}OBr_3$  (Nadeln), bei 128—130° schmilzt. 3. mit Oenanthol: Oenanthylidendiacetessigester,  $C_{19}H_{32}O_6$ , in Nadeln vom Schmp. 71°; daraus wie oben: 3-Methyl-5-hexyl-4.6-dicarboxäthyl- $\Delta_2$ -keto-*R*-hexen,  $C_{19}H_{30}O_5$ , vom Sdp. 202—204° [17 mm] oder 195—196° [9 mm], dessen Oxim bei 116—118° und dessen benzoylirtes Oxim (Blättchen) bei 165—166° schmilzt; das Gemisch des  $\beta$ - und  $\delta$ -Ketonsäureesters,  $C_{16}H_{26}O_3$ , siedet bei 186—188° [17 mm]; das Hydrazon des  $\beta$ -Esters (orange-gelbe Nadeln) schmilzt bei 146—147°, das Oxim resp. benzoylirte Oxim des  $\delta$ -Esters (Nadeln) bei 109—111° resp. 157—159°. 3-Methyl-5-hexyl- $\Delta_2$ -Keto-*R*-hexen vom Sdp. 166—168° [22 mm] liefert ein Oxim in gelblichen Nadelchen vom Schmp. 103—105°, ein benzoylirtes Oxim in Blättchen vom Schmp. 150—152° und ein Hydrazon in Nadelchen vom Schmp. 157—159°. 3-Methyl-5-hexylphenol vom Schmp. 160—162° [18 mm] giebt ein Tribromid,  $C_{13}H_{17}OBr_3$ , vom Schmp. 137—139°.

II. Aus *Acetondicarbonsäureester* entsteht 1. mit Benzaldehyd: Benzylidenbisacetondicarbonsäureester,  $C_{25}H_{32}O_{10}$ , in Nadeln vom Schmp. 146°; dieser wird zur Ueberführung in den ringförmigen Körper zunächst mit alkoholischem Natriumalkoholat erwärmt und dann mit Kalilauge verseift, wobei das schon früher (*diese Berichte* 27, Ref. 658) beschriebene Methylphenylketohexen (Sdp. 188—189° [18 mm]) resultirt. 2. Mit Formaldehyd: Methylenbisacetondicarbonsäureester,  $C_{19}H_{28}O_{10}$ , vom Schmp. 105°; überführbar in 3-Methyl- $\Delta_2$ -keto-*R*-hexen (l. c.). 3. Mit Acetaldehyd: Aethylidenbisacetondicarbonsäureester,  $C_{20}H_{30}O_{10}$ , in Nadeln vom Schmp.

115°, überföhrbar in 3.5-Dimethyl- $\Delta_2$ -keto-*R*-hexen (l. c.). 4. Mit Isobutyraldehyd: Isobutyliden bisaceton dicarbonsäureester,  $C_{22}H_{34}O_{10}$ , vom Schmp. 104°; überföhrbar in das bekannte (s. oben) Methylisopropylketo-*R*-hexen. 5. Mit Isovaleraldehyd: Isovaleryliden bisaceton dicarbonsäureester,  $C_{23}H_{36}O_{10}$ , vom Schmp. 118°; giebt das oben beschriebene Methylisobutylketo-*R*-hexen. 6. Mit Oenanthol: Oenanthyliden bisaceton dicarbonsäureester,  $C_{25}H_{40}O_{10}$ , vom Schmp. 125°; lässt sich in das oben beschriebene Methylhexylketo-*R*-hexen verwandeln. Gabriel.

**Die Einwirkung gewisser saurer Oxyde auf die Salze von Oxysäuren (II.),** von G. G. Henderson und D. Prentice (*Journ. Chem. Soc.* 1895, 1, 1030—1040). In einer früheren Mittheilung (*diese Berichte* 28, Ref. 463 f.) wurde gezeigt, dass arsenige Säure mit primären Alkalitartraten unter Bildung von Verbindungen reagirt, die dem Typus des Brechweinsteins angehören. Dieselben werden als Derivate der weinarsenigen Säure  $OH \cdot As(C_4H_5O_6)_2$  angesehen. Es ist weiter festgestellt worden, dass sowohl Antimonoxyd, wie auch arsenige Säure ebenso wie mit der Weinsäure, so auch mit anderen Oxysäuren Verbindungen eingehen. Von den Oxysäuren sind neuerdings folgende eingehender geprüft worden: Citronensäure, Aepfelsäure, Milchsäure und Schleimsäure. Aus Antimonoxyd und primärem Kaliumcitrat wurde die Verbindung  $(C_6H_5KO_7)_2 : Sb \cdot OK$  erhalten; sie bildet kleine, farblose, in Wasser leicht lösliche Nadeln, die 2 Mol. Krystallwasser enthalten. Eine ganz ähnliche Verbindung wurde aus arseniger Säure und Citronensäure hergestellt. Sie ist weniger beständig als die Antimonverbindung. Aus Aepfelsäure konnte bisher nur eine krystallisirte Antimonverbindung hergestellt werden; Milchsäure lieferte weder mit Antimon noch mit Arsen krystallisirte Verbindungen, dagegen wurden aus Schleimsäure in beiden Fällen krystallisirte Doppelsalze gewonnen. Was die Constitution der Verbindungen anlangt, so wird unter Vorbehalt für die Antimonwein-

säure die Formel 
$$\begin{array}{c} COOH \cdot \dot{C}H \cdot O \\ COOH \cdot \dot{C}H \cdot O \end{array} > Sb \cdot (OH),$$
 für die Antimoncitronen-

säure die Formel 
$$\begin{array}{c} COOH \cdot \dot{C}H_2 \\ COOH \cdot \dot{C} \cdot O \cdot Sb \cdot O \cdot \dot{C} \cdot COOH \\ COOH \cdot \dot{C}H_2 \quad \dot{O}H \quad \dot{C}H_2 \cdot COOH \end{array}$$
 aufgestellt; ana-

loge Constitution wird auch für die übrigen Verbindungen der Gruppe angenommen. Die Säuren scheinen nicht nur in Form von Salzen, sondern auch in freier Form existenzfähig zu sein. Täuber.

**Acidylthiocarbimide,** von A. E. Dixon (*Journ. Chem. Soc.* 1895, 1, 1040—1049). Vor einigen Monaten (*diese Berichte* 28, Ref. 916) wurde über die Darstellung von Succinyl- und Phtalyl-dithiocarbimid und die Umsetzungen dieser Verbindungen mit Ammoniak, mit pri-

mären und secundären Aminen und mit Alkohol berichtet. Die Untersuchung ist weiter auf die Carbimide der Baldriansäure und der Zimmtsäure ausgedehnt worden. Durch Kochen einer benzolischen Lösung von Valerylchlorid mit überschüssigem Bleisulfocyanat wurde eine Lösung von Valerylthiocarbimid erhalten, die zu Umsetzungen verwendet wurde. Mit Anilin entsteht Valerylphenylthiocarbamid nach der Gleichung:  $C_4H_9 \cdot CO \cdot NCS + C_6H_5NH_2 = C_4H_9 \cdot CO \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$ . Die Verbindung bildet farblose Prismen vom Schmp. 98—99°, in Wasser unlöslich, in siedendem Alkohol leichtlöslich; sie wird durch Erwärmen mit verdünnter Natronlauge in Baldriansäure und Monophenylthioharnstoff gespalten. Durch Erwärmen mit Silbernitrat in alkoholischer Lösung bildet sich Valerylmonophenylharnstoff, der gleichfalls bei 98—99° schmilzt. Ganz analog wie Anilin verhalten sich *o*- und *p*-Toluidin, sowie  $\alpha$ -Naphtylamin (Schmp. des Valeryl-*o*-Tolythioharnstoffs 142—143°, des Valeryl-*o*-Tolyharnstoffs 119—120°; Schmp. des Valeryl-*p*-Tolythioharnstoffs 116—117°, des Valeryl- $\alpha$ -Naphtylthioharnstoffs 129—130°). Mit Benzylanilin erhält man Valerylbenzylphenylthioharnstoff, Schmp. 125—126°; mit Ammoniak entsteht Valerylthioharnstoff, schöne glashelle Prismen vom Schmp. 158—159°. Durch mehrtägige Einwirkung von absolutem Alkohol auf die Lösung von Valerylthiocarbimid in der Kälte wird das Valerylthiourethan,  $C_4H_9 \cdot CO \cdot NH \cdot CS \cdot OC_2H_5$ , erhalten. Dasselbe schmilzt bei 54—56°, ist mässig löslich in Wasser, leicht löslich in den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln. In derselben Weise wie das Valerylthiocarbimid wurde die Cinnamoylverbindung dargestellt und ihre Umsetzung mit aromatischen Aminen, mit Ammoniak und mit Alkohol bewirkt. Das Cinnamoylphenylthiocarbamid schmilzt bei 165—166°, die entsprechende *o*-Tolylverbindung bei 182—183°, die *p*-Tolylverbindung bei 194°, die  $\alpha$ -Naphtylverbindung bei 203—204°. Der Cinnamoylharnstoff bildet weisse Nadeln vom Schmp. 215—216°, das Cinnamoylthiourethan endlich krystallisiert in hellgelben, in Wasser unlöslichen Nadeln vom Schmp. 134—135°.

Täuber.

**Synthese des Diphenyloxytriazols**, von G. Young (*Journ. Chem. Soc.* 1895, 1, 1063—1071). Phenylsemicarbazid und Benzaldehyd reagiren, bei Gegenwart eines Oxydationsmittels, unter Bildung von Diphenyloxytriazol im Sinne der Gleichung:  $C_7H_9N_3O + C_7H_6O + O = C_{14}H_{11}N_3O + 2H_2O$ . Dem Reactionsproduct, welches weisse, bei 280—288° schmelzende Nadeln bildet, und das ausgesprochen saure, aber auch basische Eigenschaften besitzt, muss eine der beiden Formeln  $C_6H_5 \cdot N \cdot NH$   
 $C_6H_5 \cdot C = N > CO$  oder  $C_6H_5 \cdot N \cdot N$   
 $C_6H_5 \cdot C : N > COH$  zugeschrieben werden. Das nähere Studium des

Reactionsverlaufs hat ergeben, dass in der ersten Phase des Processes sich Phenylazocarbamid bildet:  $C_6H_5NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2 + O = C_6H_5 \cdot N : N \cdot CO \cdot NH_2 + H_2O$ . Erst nachdem diese Oxydation sich vollzogen hat, tritt der Benzaldehyd in Reaction:  $C_7H_7N_3O + C_7H_6O = C_{14}H_{11}N_3O + H_2O$ . Führt man die Synthese im Sinne der beiden Gleichungen in zwei getrennten Operationen aus, so ist man genöthigt, höhere Temperaturen anzuwenden, als wenn man von vornherein die Oxydation bei Gegenwart von Benzaldehyd ausführt. Das Diphenyloxytriazol, dessen Acetyl-, Benzoyl- und Aethylderivat (Schmp.  $133^{\circ}$  bzw.  $134^{\circ}$  bzw.  $92^{\circ}$ ) dargestellt worden sind, wurde durch Erhitzen mit Phosphorpentasulfid auf  $230-250^{\circ}$  in Diphenyltriazol umgewandelt. Letzteres wurde in feinen, weissen Nadeln vom Schmp.  $91^{\circ}$  erhalten. Es erwies sich als identisch mit dem von Bladin (*diese Berichte* 22, 801) erhaltenen, aber nicht in krystallisirte Form gebrachten Diphenyltriazol. Dasselbe bildet ein krystallisirtes salzsaures Salz, das aber durch Wasser wieder zerlegt wird.

Täuber.

**Einige Bestandtheile der Wurzel von *Polygonum cuspidatum*,** von A. G. Perkin (*Journ. Chem. Soc.* 1895, 1, 1084—1090). *Polygonum cuspidatum* ist eine in Indien, China und Japan vorkommende Pflanze, die bisher noch wenig Beachtung gefunden hat. Ihre Wurzelrinde wurde einer Untersuchung unterworfen. Aus dem alkoholischen Extract der Rinde wurde auf ziemlich umständlichem Wege eine in gelben Nadeln krystallisirende Substanz vom Schmp.  $202-203^{\circ}$  und der Formel  $C_{31}H_{20}O_{10}$  erhalten. Die »Polygonin« genannte Verbindung ist ein Glucosid. Beim Kochen ihrer wässrig-alkoholischen Lösung mit wenig Salzsäure wird sie nämlich gespalten, wobei eine nach der Formel  $C_{15}H_{10}O_5$  zusammengesetzte Substanz entsteht, die orangerothe Nadeln vom Schmp.  $253-254^{\circ}$  bildet und die sich mit Emodin, einem Trioxy- $\alpha$ -methylanthrachinon, identisch erwies. Neben dem Polygonin wurde in geringer Menge noch ein zweites Glucosid beobachtet, welches bei der Spaltung Emodinmonomethyläther lieferte. Ausser den beiden Glucosiden wurden in dem alkoholischen Extract der Wurzelrinde noch geringe Mengen Emodin und ferner ein Wachs aufgefunden, welches nach der Formel  $C_{18}H_{28}O$  zusammengesetzt ist und das mit dem in der Wurzel von *Morinda umbellata* aufgefundenen identisch ist. Wie das Ergebniss der chemischen Untersuchung voraussehen liess, ergaben Färbversuche mit der Wurzel ein negatives Resultat; die Blätter der Pflanze dagegen enthalten geringe Mengen einer Substanz, die mit Thonerdebeize gelbe Töne hervorruft.

Täuber.

**Eine neue Reihe von Hydrazinen,** von F. D. Chattaway und H. Ingle (*Journ. Chem. Soc.* 1895, 1, 1090—1095). Die bisher noch nicht bekannten quaternären Hydrazine lassen sich in der Weise dar-

stellen, dass man den Wasserstoff in der Imidgruppe secundärer Amine durch Natrium substituirt und auf die erhaltene Natriumverbindung Jod einwirken lässt, nach der Gleichung:  $2 R_2 N Na + J_2 = R_2 N . NR_2 + 2 NaJ$ . Aus Diphenylamin kann man auf diese Weise das Tetraphenylhydrazin darstellen. Die beiden Operationen führt man am bequemsten in trockenem Aether aus. Die Verbindung krystallisirt in orthorhombischen Prismen, Schmp.  $147^{\circ}$ . Sie ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in heissem Alkohol, leicht dagegen in Benzol, Chloroform und Aceton. Concentrirte Schwefelsäure löst die Verbindung mit Purpurfarbe, die an der Luft in Indigoblau übergeht. Fehling'sche Lösung wird auch beim Kochen mit Tetraphenylhydrazin nicht verändert. Das Tetra-*p*-Tolylhydrazin schmilzt bei  $138^{\circ}$  und besitzt im Uebrigen ähnliche Eigenschaften wie das niedere Homologe.

Täuber.

Ueber einige Dithiazolderivate, von Ch. Lauth (*Compt. rend.* 121, 1152—1154). Durch Erhitzen von Acetanilid mit Schwefel hat Hofmann im Jahre 1880 das Oxalamidothiophenol erhalten, dem die

Formel  $C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup S \\ \diagdown N \end{array} . C . C \begin{array}{c} \diagup S \\ \diagdown N \end{array} C_6H_4$  zugeschrieben wird. Die Con-

stitution dieser Verbindung, deren Formel sowohl an das für die Farbtechnik wichtige Diphenyl, wie auch an das Primulin erinnert, ermutigte zu Versuchen, Farbstoffe daraus darzustellen. Durch Nitrirung mittels Salpeter-Schwefelsäure entsteht ein Gemenge zweier Dinitroproducte, deren Trennung nur unvollkommen gelang. Deshalb wurde das Gemisch mittels Zinnchlorür reducirt und die salzsauren Salze der beiden entstandenen Diamine durch warmes Wasser getrennt. Die daraus abgeschiedenen Basen krystallisiren in gelben Nadeln. Längeres Kochen von Lösungen der Basen sowohl, wie der Salze führt Zersetzung herbei, Reductionsmittel zersetzen die Verbindungen gleichfalls und zwar unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff. Unterbricht man die Reduction, sobald die gelbe Farbe verschwunden ist, so zeigt die aus einer der beiden Basen erhaltene Lösung die Reactionen der Ortho-, die aus der anderen gewonnene die Reactionen der Meta-Diamine. Die beiden gelben Basen sind an und für sich Farbstoffe, die sich auf der ungebeizten Faser, sowohl der animalischen, wie auch der vegetabilischen, fixiren lassen. Durch Diazotirung und Kuppelung der Tetrazoverbindungen mit verschiedenen Azocomponenten werden eine Reihe z. Th. sehr schöner Azofarbstoffe erhalten. Dieselben sind ziemlich säure- und alkaliecht, aber wenig lichtbeständig.

Täuber.

Synthesen von Chlorhydraten der Säuresamide und von Säurechloriden, von A. Colson (*Compt. rend.* 121, 1155—1156). Sättigt man ein auf ungefähr  $0^{\circ}$  abgekühltes Gemisch eines

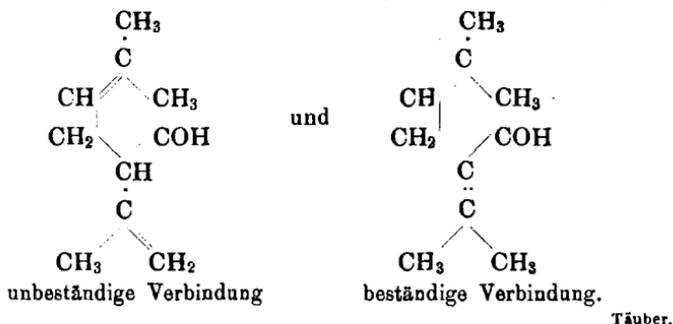
Nitrils und einer Säure mit trockenem Chlorwasserstoffgas, so findet folgende Reaction statt:  $R \cdot CN + R_1 \cdot COOH + 2 HCl = R \cdot CO \cdot NH_2 \cdot HCl + R_1 \cdot COCl$ . Aus Acetonitril und Eisessig erhält man z. B. das Monochlorhydrat des Acetamids und Acetylchlorid. Noch leichter vollzieht sich die Bildung der Säurechloride, wenn man die anzuwendende Säure durch ihr Anhydrid ersetzt, z. B.:  $(C_2H_3O)_2O + 3 HCl + CH_3 \cdot CN = 2 CH_3 \cdot COCl + CH_3 \cdot CO \cdot NH_2 \cdot HCl$ .

Täuber.

**Einwirkung der Halogene auf Formaldehyd**, von A. Brochet (*Compt. rend.* 121, 1156—1159). Im zerstreuten Tageslicht wirkt Chlor erst in gelinder Wärme auf Paraformaldehyd ein, unter Bildung von Chlorwasserstoff und Kohlenoxyd. Unter der Einwirkung des directen Sonnenlichtes findet dagegen die Reaction schon in der Kälte statt, und es bildet sich, ausser Salzsäure und Kohlenoxyd, auch Kohlenoxychlorid; letzteres in um so höherem Maasse, je stärker der angewandte Chlorstrom ist. Brom wirkt ähnlich wie Chlor unter Bildung der analogen Zersetzungsproducte. Es ist daher begreiflich, dass der Formaldehyd, welcher durch Einwirkung von Chlor oder Brom auf Methylalkohol entsteht, stets durch Kohlenoxyd verunreinigt ist. Dasselbe gilt aber auch von dem durch unvollständige Verbrennung des Methylalkohols dargestellten Formaldehyd. Täuber.

**Ueber das Lemon-grass-Oel**, von Ph. Barbier und L. Bouveault (*Compt. rend.* 121, 1159—1162). Durch sorgfältige, fractionirte Destillation des Lemon-grass-Oels im Vacuum wurden zwei Fractionen erhalten, eine kleinere vom Sdp. 107—110° bei 10 mm und eine grössere vom Sdp. 110—112° bei dem gleichen Druck. Aus der ersteren wurde durch Semicarbazid ein bei 171° schmelzendes Semicarbazon, aus der letzteren geringe Mengen derselben Verbindung, ferner ein bei 160° und vorwiegend ein bei 135° schmelzendes Semicarbazon gewonnen. Alle drei Verbindungen sind isomer und besitzen die der Formel  $C_{10}H_{16} : N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$  entsprechende Zusammensetzung. Da andere Semicarbazone nicht entstehen, so ist bewiesen, dass in dem Oel ein Aldehyd der Formel  $C_{10}H_{18}O$  nicht existirt. Die beiden Carbazone vom Schmp. 171° bezw. 135° wurden näher untersucht; es wurde festgestellt, dass ihre Isomerie nicht vom Stickstoff herrührt, sondern dass sie sich von zwei isomeren Aldehyden ableiten; denn wenn auch die aus beiden Verbindungen durch Kochen mit verd. Schwefelsäure regenerirten Aldehyde sich identisch erwiesen, so lieferten dieselben doch ausschliesslich das bei 135° schmelzende Carbazon, ein Beweis, dass ursprünglich zwei isomere Aldehyde vorgelegen hatten, dass der eine von beiden aber bei der Spaltung seines Carbazons eine Umwandlung in den anderen erfahren hatte.

Für die beiden Aldehyde werden folgende Formeln aufgestellt:



Die gegenseitigen Beziehungen des Philothions und der Laccase in den keimenden Körnern, von J. de Rey-Pailhade (*Compt. rend.* 121, 1162—1164). Philothion ist eine vor einiger Zeit vom Verf. in keimenden Körnern entdeckte, oxydable Substanz, die in der Kälte den Schwefel in Schwefelwasserstoff umzuwandeln vermag, und die somit der Laccase entgegengesetzte chemische Eigenschaften besitzt. Beide Substanzen finden sich neben einander in vielen Körnern, in welchen aber das Philothion in kurzer Zeit durch die Laccase oxydirt wird. Diese Oxydation findet nur durch gemeinsame Wirkung der Laccase und des Luftsauerstoffs statt, das Philothion wird dabei in Kohlendioxyd verwandelt.

Täuber.

Einige Derivate des Heptamethylens und deren thermische Eigenschaften, von W. Markownikow (*Journ. russ. phys.-chem. Ges.* 1895, [1], 285—293). Bereits früher (*diese Berichte* 27, Ref. 47) hatte Verf. darauf hingewiesen, dass bei der Reduction des Suberons zugleich mit Suberylalkohol ein hochsiedendes Product, wahrscheinlich das entsprechende Pinakon entstehe. Die beste Ausbeute an Suberylalkohol wird erhalten, wenn das Suberon vermischt mit Weingeist und Aether in Gegenwart einer grösseren Menge von Potasche-Lösung durch einzuwerfende kleine Stücke von metallischem Natrium reducirt wird. An Pinakon dagegen ist die Ausbeute am grössten, wenn das Suberon in ätherischer Lösung reducirt wird, wobei die Reaction jedoch äusserst langsam verläuft. Vom Reducionsproduct lässt sich der Suberylalkohol grösstentheils abdestilliren; den Rest entfernt man durch Wasserdampf. Der zurückbleibende Krystallbrei wird mit etwas Benzin gewaschen und aus Petroleumäther (vom Siedepunkt 80°) umkrystallisirt. Das Suberonpinakon,  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{C}(\text{OH})\text{C}(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_{12}$ , krystallisirt aus heissem Benzin in feinen, weissen Nadeln, aus kaltem in vierseitigen Prismen. In Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform ist es leicht löslich. Die Molekulargewichts-Bestimmung in Benzollösung bestätigte die gegebene Formel. Die Krystalle schmolzen zunächst bei 75—76°, nachdem sie aber

einmal geschmolzen und wieder erstarrt waren bei 79—80°. — Weiter wurde der vom Suberon derivirende Kohlenwasserstoff  $C_7H_{10}$  untersucht. Zur Darstellung desselben wurde Suberylen,  $C_7H_{12}$ , in das Bromid übergeführt und dieses in alkoholischer Lösung mit gepulvertem Aetzkali behandelt. Das Heptamethylenterpen oder Cykloheptanterpen,  $C_7H_{10}$ , ist eine farblose, nach Terpentin riechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 120—121°, die sich gierig mit Brom zu einem flüssigen Bromid verbindet. Mit Jodwasserstoff entsteht ein flüssiges Jodid. Natrium löst sich im Kohlenwasserstoff unter Ausscheidung eines grauen Pulvers, aus dem durch Säuren letzterer wieder ausgeschieden wird. Die Verbrennungswärmen des Suberylens, Suberylalkohols und Suberons sind von Stohmann bestimmt worden.

Jawein.

**Einwirkung von Brom auf tertiäre Grenzalkohole**, von W. Ipatjew (*Journ. russ. phys.-chem. Ges.* 1895, [1], 347—376). Beim Einwirken von Brom auf Dimethyläthylcarbinol entsteht hauptsächlich (gegen 77 pCt.) Amylenbromid, neben tertiärem Amylbromid und Tribrompentan. Bei Zimmertemperatur wirkt Brom auf Dimethyläthylcarbinol zunächst nicht ein, aber nach einiger Zeit, noch vor beendigtem Zufügen der theoretischen Brommenge, geht die Reaction unter Explosion vor sich. Ruhig verläuft sie dagegen, wenn das Brom (189 g) tropfenweise zu dem auf 50—56° erwärmten Dimethyläthylcarbinol (100 g) zugesetzt wird. Das erhaltene Reactionsproduct wurde, nachdem es gewaschen und getrocknet, unter dem Drucke von 16 mm fractionirt. Der erste bei 40—64° übergehende Antheil (12 g) bestand aus dem tertiären Amylbromid,  $C_5H_{11}Br$ , denn wurde derselbe mit viel Wasser längere Zeit hindurch bei Zimmertemperatur stehen gelassen, so konnte aus der sauren wässrigen Lösung durch Potasche wieder das Dimethyläthylcarbinol abgeschieden werden. Der bei 64—66° überdestillirende Antheil (172 g) war Amylenbromid,  $C_5H_{10}Br_2$ . Zwischen 66 und 118° gingen 28 g über und der bei 118—120° siedende Antheil (9 g) bestand aus Tribrompentan,  $C_5H_9Br_3$ , mit einer geringen Beimengung von Amylenbromid. Um die Structur dieses letzteren, des Hauptproductes, festzustellen, wurden 25 g desselben, nach der Methode von Eltekow, mit Bleioxyd und überschüssigem Wasser in zugeschmolzenen Röhren 7 bis 8 Stunden lang auf 140—150° erhitzt. Hierbei erhielt man Methylisopropylketon neben einer unbedeutenden Menge von Methyläthyl-essigsäurealdehyd, das mittels frisch gefälltem Silberoxyd in das Salz der Methyläthyl-essigsäure,  $C_5H_9AgO_2$  übergeführt wurde. Das erhaltene Amylenbromid besteht also hauptsächlich aus dem Bromide  $(CH_3)_2CBr \cdot CHBr \cdot CH_3$  mit einer geringen Menge des Bromides  $CH_3(CH_2Br)CBr \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . Dieses Resultat, sowie die Anwendbarkeit der Methode von Eltekow zur Bestimmung der Structur der Bromide, die von Kondakow (*diese Berichte* 22, Ref. 251) bezweifelt

worden war, wurden sodann durch die Ueberführung des Bromids in den Kohlenwasserstoff bestätigt. Die Behandlung des Amylenbromids mit einer siedenden Lösung von Aetzkali in Alkohol ergab eine 80 pCt. übersteigende Ausbeute an gebromtem Trimethyläthylen,  $C_5H_9Br$ , vom Siedepunkt  $118-120^\circ$ . Dieses wurde dann wieder mit einer starken alkoholischen Lösung von Aetzkali in zugeschmolzenen Röhren 12 Stunden hindurch auf  $140-150^\circ$  erhitzt. Die aufschwimmende Schicht des Reactionsproductes liess sich beim Fractioniren in zwei Antheile scheiden. Der bedeutend grössere Antheil von  $39.5-41^\circ$  war Dimethylallen,  $(CH_3)_2 : C : C : CH_2$ , dessen Ausbeute in Bezug auf das Amylenbromid  $36-38$  pCt. erreichte. Der kleinere, sehr geringe Antheil von  $114-118^\circ$  erwies sich als Valeryläthyläther. Letzterer gab beim Erhitzen mit 1 procentiger Schwefelsäure im Rohr auf  $130-140^\circ$  Methyläthyllessigsäurealdehyd. — Auf Dimethylpropylcarbinol wirkt Brom in ganz analoger Weise wie auf das Dimethyläthylcarbinol ein. Aus 100 g dieses tertiären Alkohols und 162 g Brom wurden 209 g Bromid erhalten, das sodann gleichfalls der Fractionirung unter vermindertem Drucke von  $16-17$  mm unterworfen wurde. Bei  $50-82^\circ$  ging tertiäres Hexylbromid (50 g) über, bei  $82-84^\circ$  Hexylenbromid,  $C_6H_{12}Br_2$  (150 g) und bei  $125-135^\circ$  Tribromhexan,  $C_6H_{11}Br_3$  (10 g). Das Hexylenbromid gab beim Erhitzen mit Bleioxyd und Wasser in zugeschmolzenen Röhren auf  $140-150^\circ$  Aethylisopropylketon und eine sehr geringe Menge von Methylpropylelessigsäurealdehyd. Weiter wurde dieses Bromid durch alkoholisches Aetzkali zunächst in gebromtes Hexylen,  $C_6H_{11}Br$ , und letzteres dann in den Kohlenwasserstoff  $C_6H_{10}$ , das Hexoylen, übergeführt. Das Hexoylen, dessen Ausbeute 34 pCt. der theoretischen betrug, siedete bei  $71-73^\circ$  und war ohne Einwirkung auf ammoniakalische Kupfer- und Silberlösungen. Das zur Untersuchung erforderliche Dimethylpropylcarbinol war aus Zinkmethyl und Butyrylchlorid dargestellt worden, wobei zur Gewinnung des Zinkmethyls ein besonderes Verfahren benutzt wurde, durch welches die Ausbeute im Mittel auf 87 pCt. gesteigert werden konnte. Aus 12850 g Methyljodid, die in 11 Versuchen mit Zinn verarbeitet wurden, erhielt Verf. 3677 g Zinkmethyl. — Die Einwirkung von Brom auf Triäthylcarbinol ergab: das tertiäre Bromid dieses Alkohols, Heptylenbromid,  $C_7H_{14}Br_2$  (gegen 55 pCt.) und Tribromheptan. Das Hauptproduct der unmittelbaren Einwirkung von Brom auf tertiäre Alkohole sind also Dibromide  $C_nH_{2n}Br_2$ , die in guter Ausbeute und so rein erhalten werden, dass sie als ein bequemes Material zur Synthese der Kohlenwasserstoffe  $C_nH_{2n-2}$  erscheinen.

Jawein.

**Einwirkung von Bromwasserstoff auf Kohlenwasserstoffe der Reihe  $C_nH_{2n-2}$ , von W. Ipatjew** (*Journ. russ. phys.-chem. Ges.* 1895, [1], 388—409). Zu den Versuchen diente eine bei  $0^\circ$  gesättigte

Lösung von Bromwasserstoff in Eisessig. 163 g derselben mit 73 g HBr wurden tropfenweise unter beständigem Schütteln zu 25 g Dimethylallen zugesetzt, das durch Eiswasser gut abgekühlt war. Hierbei wurde aller Bromwasserstoff zum Kohlenwasserstoffe addirt und beim Ausgießen des Reactionsproductes in viel Eiswasser schied sich das gebildete Bromid aus, das getrocknet und bei 15 mm Druck destillirt wurde. Die bei 40—74° übergehenden 5 g enthielten wahrscheinlich das ungesättigte tertiäre Bromid des Isoprenalkohols, während der Hauptantheil, 63 g, von 74—75°, aus dem, bis jetzt noch nicht erhaltenen Amylenbromid,  $C_5H_{10}Br_2$ , vom spec. Gew. 1.6975 bei 0°, bestand. Letzteres wurde durch Einwirken von 15proc. Potaschelösung in das bei 202—204° siedende Glykol,  $(CH_3)_2.CO.H.CH_2.CH_2OH$ , übergeführt. Es addirt also das Dimethylallen,  $(CH_3)_2C:C:CH_2$ , zwei Moleküle Bromwasserstoff und bildet  $\beta$ -Dimethyltrimethylen,  $(CH_3)_2CBr.CH_2.CH_2Br$ . Dass die beiden Bromatome nicht an benachbarten Kohlenstoffatomen lagern, bestätigte das Verhalten des Dibromids zu Zinkstaub, mit dem es nicht sofort, sondern erst beim Erwärmen auf 40° zu reagiren begann. — Die gleiche Untersuchung der Einwirkung von Bromwasserstoff auf den bei 71—73° siedenden Kohlenwasserstoff,  $C_6H_{10}$ , der aus dem ungesättigten Bromide,  $C_6H_{11}Br$ , vom Sdp. 138—141° entsteht, wenn dieses mit alkoholischer Aetzkalilösung in zugeschmolzenen Röhren auf 150° erhitzt wird, zeigte, dass dieser Kohlenwasserstoff Trimethylallen,  $(CH_3)_2C:C:CH.CH_3$ , ist. Bei stärkerem Erhitzen des Monobromids, auf 175°, entsteht gleichfalls Trimethylallen, nur ist die Ausbeute dann ganz unbedeutend. Die alkoholische Alkalilösung wirkt hier nicht isomerisirend. Das Monobromid gab auch beim Einwirken von pulverförmigem Aetzkali Trimethylallen. Auch das Verhalten des Kohlenwasserstoffes zu unterchloriger Säure wies darauf hin, dass kein Methylisopropylacetylen vorhanden ist. Die Einwirkung von 75 g HBr in 174 g Eisessiglösung auf 28 g Trimethylallen ergab beim Fractioniren des Productes unter 13—14 mm 9 g von 40—78° und 68 g Hexylenbromid,  $C_6H_{10}Br_2$ , vom Sdp. 78—79°, dem die Structurformel  $(CH_3)_2.CHBr.CH_2.CHBr.CH_3$  zugeschrieben wird. Ganz andere Reactionsproducte wurden aus dem Methylisopropylacetylen erhalten, das den gleichen Sdp., 71—72.5°, wie das Trimethylallen, und nur ein um 0.0022 höheres specifisches Gewicht zeigte. Dasselbe war aus Methylisobutylketon dargestellt worden. Beim Einwirken der Bromwasserstofflösung resultirten aus 14 g Methylisopropylacetylen, als das Reactionsproduct unter 13—14 mm destillirt wurde, 17 g eines bei 30—40° übergehenden Monobromids, das sich weder in Wasser, noch in concentrirter Potaschelösung löste und dem die Structur  $(CH_3)_2.CH.CBr:CH.CH_3$  oder  $(CH_3)_2.CH.CH:CBr.CH_3$

zugeschrieben wird. Der geringere, nur 5 g ausmachende Antheil, 40—78°, enthielt ein Dibromid. Das Methylisopropylacetylen addirt also nur ein Molekül Bromwasserstoff und bildet ein ungesättigtes Monobromid, während das Trimethylallen als Hauptproduct ein gesättigtes Dibromid giebt. Es kann daher nicht mehr bezweifelt werden, dass der Kohlenwasserstoff, der beim Einwirken von alkoholischem Alkali auf das Bromid,  $C_6H_{11}Br$ , vom Siedepunkt 138—141° entsteht, reines Trimethylallen darstellt und dass folglich in diesem Falle die von Faworsky beobachtete Isomerisation, der die Diäthylenkohlenwasserstoffe unter dem Einflusse von alkoholischem Alkali unterliegen, nicht eintritt.

Jawein.

Ueber Dinitrobenzylchlorid und Tetranitrostilben, von K. Krasusky (*Journ. russ. phys.-chem. Ges.* 1895, [1], 335—343). Zum Nitriren des bei 73—74° schmelzenden Paranitrobenzylchlorids wurden 50 g desselben allmählich zu 500 g rauchender Salpetersäure (1.51) und 1500 g rauchender Schwefelsäure zugesetzt. Das Reactionproduct wurde in kaltes Wasser gegossen, wobei es zuweilen theilweise flüssig blieb und erst nach einigen Tagen vollständig erstarrte. Aus Aether schied es sich in farnförmigen, gelben Krystallen aus, die bei 32° schmolzen und sich als Dinitrobenzylchlorid,  $C_6H_3(NO_2)_2CH_2Cl$ , erwiesen. Die Reduction mit Zinn und Salzsäure führte zum bei 99° schmelzenden Toluyldiamin von Hofmann,  $C_6H_3(NH_2)_2CH_3$ . Hieraus ergibt sich die Structur des aus dem Paranitrobenzylchlorid erhaltenen Dinitrobenzylchlorids. Weiter wurden 10 g des letzteren, gelöst in 200 g Weingeist, zu einer Lösung von 3 g Aetzkali in 75 g Weingeist gebracht. Der sich ausscheidende Niederschlag gab beim Umkrystallisiren zunächst aus siedendem Nitrobenzol und dann aus Essigsäure äusserst feine gelbliche Nadeln, die bei 264—266° unter Zersetzung schmolzen und als Tetranitrostilben,  $C_6H_3(NO_2)_2CH:CHC_6H_3(NO_2)_2$ , anzusehen sind. (Die Ausbeute ist um so grösser, je verdünnter die Lösung ist, in der sich das Tetranitrostilben bildet. — Bei der in gleicher Weise ausgeführten Nitrirung des Ortho-nitrobenzylchlorids wurde ein Gemisch isomerer Dinitrobenzylchloride erhalten, aus welchem dann bei der Behandlung mit schwacher alkoholischer Alkalilösung ein Reactionproduct resultirte, dem ein Tetranitrostilben entzogen werden konnte, das sich als identisch mit dem aus Orthoparadinitrobenzylchlorid dargestellten erwies. Aus der Bildung ein und desselben Tetranitrostilbens aus den beiden Nitrobenzylchloriden ergibt sich die Structur dieser Tetranitroverbindung.

Jawein.

Zur Frage über die Constitution der aromatischen Diazoverbindungen und ihrer Isomerie, von C. W. Blomstrand (*Acta Reg. Soc. Physiogr. Lund.* 6, 1—30). In einer längeren theoretischen Darlegung behandelt Verf. die Frage über die Structur der Diazo-

verbindungen, welche in den letzten Jahren wieder in den Vordergrund getreten ist. Verf. hat schon vor 23 Jahren auf Grund der elektrochemischen Betrachtungsweise die eigentlichen Diazoverbindungen (Diazosalze) als stickstoffs substituirt Ammoniumsalze z. B.  $C_6H_5\overset{v}{N}Cl:N$ , die gepaarten Diazoverbindungen dagegen z. B. Diazoamidobenzol, als Azokörper mit beiden Stickstoffatomen 3 werthig ( $C_6H_5N:N.NHC_6H_5$ ) ausgesprochen. Die Ansicht in Bezug auf die erstgenannten Verbindungen hat sich nicht der allgemeinen Anerkennung erfreut, sondern ist namentlich durch die Kritik von E. Fischer (*diese Berichte* 10, 1337) als endgültig widerlegt betrachtet worden. Von Verf.'s Standpunkt aus ist sie indessen, wie er in der Abhandlung ausführlich darlegt, die einzig mögliche. In einer Nachschrift constatirt er nun, dass die Richtigkeit dieser Ansicht durch die Untersuchungen von Hantzsch und Bamberger in der That bewiesen worden ist, und dass die beiden Gegner wenigstens die Hauptmomente dieser Diazotheorie anerkannt haben. »Der endliche Sieg der alten Diazotheorie musste ja, wenn die Zeit dazu reif war, sich von selbst ergeben«. — Die von Hantzsch entdeckten Isomeriererscheinungen bei den »normalen Diazoverbindungen« werden auch besprochen. Verf. will der stereochemischen Erklärung Hantzsch's nicht bestimmt widersprechen, findet aber nicht bewiesen, dass z. B. die beiden Formen der Cyanide Azostructur ( $C_6H_5N:N.CN$ ) haben. Für die labile Modification ist die Ammoniumform ( $C_6H_5\overset{v}{N}:N$ ) keineswegs unmöglich. Auch findet

CN

Verf. die Annahme Hantzsch's, dass bei der gewöhnlichen Zersetzung der Diazosalze in wässriger Lösung zuerst immer das Synazohydrat entsteht (*diese Berichte* 28, 1751) nicht nöthig. — In Bezug auf die Nomenclatur der Diazoverbindungen schlägt Verf. folgende Bezeichnungen vor: 1. Diazonium- oder Az ammoniumkörper für die labilen aromatischen Diazosalze von Griess; 2. Azokörper für die stabilen aromatischen Distickstoffkörper; 3. Diazokörper für die labilen aliphatischen Distickstoffverbindungen von Curtius entdeckt; 4. Isoazokörper für die labilen Isomeren von Hantzsch und die labilen Formen der Metallsalze und Hydrate. — Im Uebrigen muss auf die Abhandlung, welche reich an theoretischen Betrachtungen allgemeineren Inhalts ist, verwiesen werden.

Hjeit.

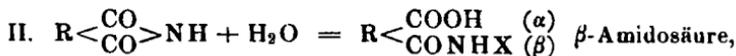
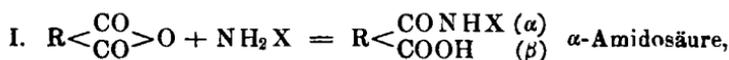
**Beitrag zur Kenntniss der Nitramine**, von A. P. P. Franchimont und H. van Erp (*Rec. trav. chim. Pays-Bas* 14, 235 — 251). Bei seinen Untersuchungen über die Einwirkung von Kalilauge auf neutrale aliphatische Nitramine fand van Erp (*Rec. trav. chim. Pays-Bas* 14, 48), dass sich letztere, sofern sie eine Methylgruppe enthalten, unter Bildung von primärem Amin, Ameisensäure, salpetriger Säure und Spuren von Methylalkohol zersetzen, und dass die Leichtig-

keit dieser Zersetzung abhängig ist von der Grösse und Natur des neben dem Methyl vorhandenen Alkyls, sowie mehr oder weniger von der Löslichkeit des Nitramins in Alkali. Verff. fanden, dass Butylmethylnitramin, erhalten aus Butyljodid und der Kaliverbindung des Methylnitramins, mit der von van Erp aus der Kaliverbindung des Butylnitramins und Methyljodid dargestellten Substanz identisch ist und in gleicher Weise durch Alkali Zersetzung erleidet. Das Octylmethylnitramin dagegen folgt der Regel von van Erp nicht, denn selbst bei  $170^{\circ}$  im geschlossenen Rohr wurde die Substanz durch Alkali kaum angegriffen. Das Benzylmethylnitramin liefert in der Hauptmenge Methylamin und Benzaldehyd d. h. umgekehrt, wie früher beobachtet, bleibt die Methylgruppe an Stickstoff gebunden und der kohlenstoffreichere Benzylrest wird abgespalten. *o*- und *p*-Nitrobenzylmethylnitramin werden in analoger Weise durch Alkali zersetzt. Diese Ergebnisse bestätigen die von van Erp aufgestellte Regel, dass die Spaltungsproducte eines Nitramins durch Alkali nicht allein von der Grösse des neben dem Methyl vorhandenen Alkyls, sondern auch von der Natur desselben abhängig sind. — Bei Wiederholung der Zersetzung des Dimethylnitramins mit Alkali wurde unter den Spaltungsproducten Formaldehyd neben Ameisensäure und Methylalkohol nachgewiesen, welcher letztere nach Ansicht der Verff. aus ersterem wahrscheinlich erst durch Einwirkung von Alkali entstanden sind. Dass unter dem Einfluss des Alkalis das Dimethylnitramin sich in die Verbindung  $\text{CH}_3\text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NO}_2$  umgewandelt — ähnlich wie es Bamberger bei Einwirkung von anorganischen Säuren auf Phenylmethylnitramin beobachtet hat (*diese Berichte* 26, 490) — scheint Verff. nicht ausgeschlossen. Unter Wasseraufnahme wäre dieselbe in  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  und  $\text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NO}_2$  und letzteres wiederum in Formaldehyd und salpetrige Säure gespalten. — Ferner wird darauf hingewiesen, dass Methylnitramin (wie allgemein die sauren aliphatischen Nitramine) durch Alkali nicht in Amin und Salpetersäure zersetzt werden, wie es bei dem Isomeren von Frankland (Zorn, *diese Berichte* 15, 1008) der Fall zu sein scheint. Auch geben die neutralen aliphatischen Nitramine, trotzdem mit Alkali als Spaltungsproduct salpetrige Säure auftritt, nicht immer die Liebermann'sche Reaction im Gegensatz zu dem Nitramin von Frankland, welches hierin eine grössere Analogie mit dem Phenylnitrosohydroxylamin Bamberger's (*diese Berichte* 27, 1553) zeigt. — Folgende Verbindungen wurden im Laufe der Untersuchungen von Verff. neu dargestellt: Octylmethylnitramin,  $\text{C}_8\text{H}_{17} \cdot \text{CH}_3\text{N} \cdot \text{NO}_2$ , Sdp.  $164.5^{\circ}$  bei 17.5 mm, spec. Gew. 0.965 bei  $15^{\circ}$ ; erhalten aus Octyljodid, Methylnitramin und Kalilauge. Subst. wird durch Alkali nicht zersetzt. Benzylmethylnitramin,  $\text{C}_7\text{H}_7\text{CH}_3\text{N} \cdot \text{NO}_2$ , Schmp.  $22.2^{\circ}$  C., in flüssigem Zustand stark licht-

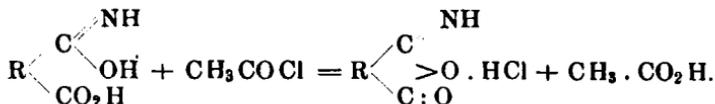
brechend, Sdp. 174 — 175° bei 15 mm. Ausser Benzaldehyd und Methylamin (Hauptmenge) wurden bei der Spaltung mit Alkali auch salpetrige Säure und geringe Mengen Benzoësäure erhalten. *o*-Nitrobenzylmethylnitramin,  $\text{NO}_2\text{C}_7\text{H}_6\text{CH}_3\text{N}\cdot\text{NO}_2$ , analog den vorigen Substanzen dargestellt aus *o*-Nitrobenzylchlorid, Schmp. 87°. In den Spaltungsproducten wurden mit Sicherheit Methylamin und Benzoësäure nachgewiesen, nicht aber *o*-Nitrobenzaldehyd resp. *o*-Nitrobenzoësäure, welche unter dem Einfluss des Alkalis scheinbar weiter zersetzt worden sind. *p*-Nitrobenzylmethylnitramin, wie sein Isomeres gewonnen. Schmp. 70 — 71°; bei der Zersetzung mit Alkali Methylamin, salpetrige Säure und Spuren von Benzoësäure. *p*-Nitrobenzaldehyd konnte nicht nachgewiesen werden. Die Zersetzung erfolgt bedeutend schwieriger als bei der *o*-Verbindung. — In ihren Untersuchungsergebnissen und besonders in der Thatsache, dass die beiden nach verschiedenen Methoden dargestellten Butylmethylnitramine identisch mit einander sind, finden Verff. eine neue Bestätigung für die Richtigkeit ihrer bisherigen Auffassung über die Zusammensetzung der aliphatischen Nitramine, wonach in denselben eine  $\text{NO}_2$ -Gruppe anzunehmen ist; in den Isomeren Frankland's liegen nach ihrer Ansicht den Nitrosohydroxylaminen ähnliche Verbindungen vor.

Lenze.

**Ueber einige Derivate der Camphersäure und der Hemipinsäure**, von S. Hoogewerff und W. A. van Dorp (*Rec. trav. chim. Pays. Bas.* 14, 252 — 275.) Camphersäure und Hemipinsäure liefern je 2 verschiedene Amidosäuren, je nachdem man zur Darstellung derselben die Anhydride oder Imide der Säuren verwendet. Die Bildung der Amidosäuren erfolgt nach den Gleichungen:



wo  $\text{R} = \text{C}_8\text{H}_{14}$  resp.  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_2$  und  $\text{X} = \text{CH}_3, \text{C}_7\text{H}_7$  u. s. w. zu setzen ist. Die Reaction verläuft indess nicht nur in dieser einen Richtung; fast immer finden sich auch kleine Mengen der isomeren Säure. Werden die erhaltenen Amidosäuren mit Phosphoroxchlorid oder Acetylchlorid behandelt, so resultiren Chlorhydrate von Verbindungen, welche zur Klasse der Isoimide gehören. Die Amidosäuren erleiden dabei zuerst eine Umwandlung.



Aus diesen Chlorhydraten die Basen zu isoliren, ist nicht gelungen; statt dessen bildeten sich in Folge Umlagerung Cyanocarbon-

säuren,  $R \begin{array}{l} \text{C:NX} \\ >\text{O} \\ \text{C:O} \end{array} \rightarrow R \begin{array}{l} \text{CN} \\ < \\ \text{COOX} \end{array}$ . — Folgende Verbindungen

wurden dargestellt:

A.  $\alpha$ -Campheraminsäure,  $C_8H_{14}(CONH_2)\alpha(COOH)\beta$ , wurde erhalten aus Camphersäureanhydrid nach den Angaben von Auwers und Schnell (*diese Berichte* 26, 1522). Täfelchen vom Schmp. 176—177° (unter Gasentw.), wenig löslich in Aether, Benzol und Chloroform, leicht löslich in Aceton, Alkohol, sowie in heissem Wasser.  $[\alpha]_D = +45^\circ$  in äthylalkohol. Lösung: Durch rauchende Salpetersäure wird sie in rechtsdrehende Camphersäure verwandelt. Chlorhydrat des  $\alpha$ -Campher-

säureisoimids  $C_8H_{14} \begin{array}{l} \text{C:NH}(\alpha) \\ >\text{O} \\ \text{C:O}(\beta) \end{array}$ . HCl. Aus  $\alpha$ -Camphoraminsäure

und der 4fachen Menge Acetylchlorid auf dem Wasserbade. Es ist sehr unbeständig. Es bildet ein krystallinisches Chloraurat vom

Schmp. 120—130°. Cyanolauronsäure,  $C_8H_{14} \begin{array}{l} \text{CN}(\alpha) \\ < \\ \text{COOH}(\beta) \end{array}$ ,

bereitet durch Eintragen des salzsauren Isoimids in 12procentiges wässriges Ammoniak (unter Vermeidung von Erwärmung) und Fällen des Reactionsproductes aus der filtrirten Lösung mittels überschüssiger Salzsäure. Schmp. 151—152°. In alkoholischer Lösung ist  $[\alpha]_D = +67^\circ 30'$ . Bei längerem Kochen verwandelt sie sich in Camphersäureimid; mit conc. Salzsäure gekocht geht sie in Camphersäure über.  $C_8H_{14}(CN)COOAg$ , krystallisirt aus heissem Wasser, wenig lichtempfindlich. Beim Erwärmen mit Methyl- und Aethyljodid giebt es den Cyanolauronsäuremethyl- und -äthyläther vom Schmp. 40—42° resp. 24—27°. Durch Reduction mittels Natrium in alkoholischer Lösung geht die Cyanolauronsäure in die Verbindung  $C_8H_{14}CH_2NH_2COOH$  über, welche in Form ihres Platindoppelsalzes (Schmp. 270°) isolirt und analysirt wurde. —  $\beta$ -Campher-

aminsäure  $C_8H_{14}(COOH)\alpha(CONH_2)\beta$  wurde gleichzeitig von den Verff. und Noyes (*Americ. Chem. Journ.* 16, 503) entdeckt. Sie entsteht beim Erwärmen von Camphersäureimid mit 8procentiger Natronlauge. Schmp. 180° (unter Gasentwicklung), leicht löslich in Aceton und Alkohol, schwer löslich in Aether, Benzol, Chloroform und Ligroin.  $[\alpha]_D = +60^\circ$  in alkoholischer Lösung. Mit rauchender Salpetersäure liefert sie gewöhnliche Rechtscamphersäure.  $C_8H_{14}(COONa)\alpha(CONH_2)\beta$  Täfelchen, wenig löslich in Natronlauge. Das Chlorhydrat des  $\beta$ -Camphersäureisoimids wird wie sein Isomeres dargestellt; analysirt wurde es in Form seines Goldsalzes. Dihydrocyanocampholytsäure,

$C_8H_{14}(COOH)\alpha(CN)\beta$  wurde analog der Cyanolauronsäure dargestellt. Stark doppelbrechende monocline Lamellen vom Schmp. 109—111°;  $[\alpha]_D = +18^\circ 12'$ .  $\alpha$ -Campher-methylaminsäure,  $C_8H_{14}(CONHCH_3)\alpha(CNOH)\beta$  nach Auwers und Schnell (l. c.) aus Methylamin und Camphersäureanhydrid gewonnen. Das hieraus nach dem üblichen Verfahren dargestellte Chlorhydrat des Isoimids ist bereits früher von den Verff. beschrieben worden; analysirt wurde es in Form seines Goldsalzes (gelbe, mikrokristalline Substanz.)  $\beta$ -Campher-methylaminsäure, aus Camphersäuremethylimid und 8procentiger Natronlauge. Schmp. 177—178° unter Zersetzung; leicht löslich in Alkohol und Aceton.  $\beta$ -Camphersäuremethylisoimid,

$C_8H_{14} \begin{cases} C:O(\alpha) \\ >O \\ CN \cdot CH_3(\beta) \end{cases}$  wurde aus voriger Verbindung mittels Phosphoroxchlorid gewonnen. Schmp. 85—86.5°. Im Gegensatz zu den anderen Isoimiden verwandelt es sich beim Erhitzen nicht in das gewöhnliche Imid, sondern destillirt bei 255—258° unter sehr geringer Zersetzung.

B.  $\alpha$ -Hemipinaminsäure,  $C_6H_2(COOH)1(CONH_2)2(OCH_3)3(OCH_3)4$ ; erhalten aus Hemipinsäureanhydrid und wässrigem Ammoniak; nebenher entstehen kleinere Mengen der  $\beta$ -Säure ( $\alpha : \beta = 12 : 2.5g$ ). Schmp. der wasserfreien Substanz 160—162° (unter Zers.). Heißes Wasser löst sie unter Umwandlung in Hemipinamid. Löslich in Alkohol, wenig löslich in Aceton, Benzol und Aether. Cyanodimethoxybenzoesäure,  $COOH : CN : OCH_3 = 1 : 2 : 3 : 4$  entsteht analog wie die Cyanolauronsäure. Nadeln vom Schmp. 207—208°;  $\beta$ -Hemipinaminsäure wird dargestellt wie die anderen  $\beta$ -Amidosäuren. Schmp. 142° (unter Umwandlung in das Imid). Beim Kochen mit Wasser geht sie in das Imid über. Cyanodimethoxybenzoesäure wurde wie sein Isomeres gewonnen. Schmp. der wasserfreien Subst. 81—82°.

Lenze.

### Analytische Chemie.

Ueber die gleichzeitige Bestimmung der freien mineralischen und organischen Säuren in dem Rübensaft, von D. Sidersky (*Compt. rend.* 121, 1164—1165). Die Gesamtmenge der Säuren wird durch Titration unter Anwendung von Lakmus als Indicator bestimmt, während die freie Schwefelsäure unter Benutzung des Teträzofarbstoffs Congo 4 R als Indicator ermittelt werden kann.