

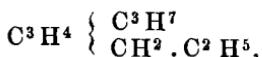
Correspondenz.

163. H. Schiff, aus Florenz, den 4. April 1876.

Anschliessend an frühere Mittheilungen (vergl. Berichte VIII, p. 905) bespricht G. Bellucci (Gazz. chim.) nun ausführlicher die Beobachtungen, welche von ihm und von Anderen über die Bildung von Ozon bei Verstäubung von Wasser gemacht worden sind. Er bestätigt, dass Wasser, worin feste Substanzen gelöst enthalten sind, bei seiner Verstäubung mehr Ozon erzeugt, als reines Wasser. So beobachtete man auch stärkeren Ozongehalt bei starken Seewinden, welche Salzwassertröpfchen (und in Folge der Verdampfung derselben auch Salztheilchen) bis tief ins Binnenland führen. Er stellt die auf diesen Gegenstand sich beziehenden Beobachtungen zusammen, und bei der Discussion der Ursache der durch Verstäubung von Wasser bewirkten Ozonbildung, eliminiert er zuvörderst den etwaigen Einfluss der blossen Aenderung der Aggregatform und kommt zu dem Schluss, jede Ozonbildung sei eine Folge der Reibung zwischen den Wassertheilchen und sie lasse sich wahrscheinlich auf durch diese Reibung erzeugte Elektricität zurückführen. Beimengung von Salztheilchen erhöhe die Reibung und bewirke daher eine vermehrte Ozonbildung.

A. Mercadante (Gazz. chim.) beobachtet, dass Gummi an den Wänden der Pflanzenzelle und Stärkemehl im Innern derselben, sich fast gleichzeitig bilden. Wenn nun auch später das Gummi an Masse zunehme, während die Menge des Stärkemehl sich vermindere, so verwandele sich letzteres doch nicht in ersteres. Es entstehe vielmehr lösliches Stärkemehl, welches dann zu Zwecken der Pflanzenernährung verbraucht werde. — Derselbe hat in *Graminaceen* während des Keimprocesses, und in verschiedenen Phasen desselben, kein Leucin auffinden können. Er glaubt daraus schliessen zu dürfen, dass die Eiweisssubstanz von Laguminosensamen, welche beim Keimen Leucin entstehen lassen, von derjenigen der *Graminaceen* chemisch verschieden sei.

Im Anschluss an frühere Versuche von Lippmann und Louguinine über Einwirkung von Zinkäthyl auf Chlorobenzol haben Paternò und Spica Zinkäthyl auf Cumylchlorür wirken lassen, welches letztere tropfenweise in das stark abgekühlte Zinkäthyl eingeführt wurde. Das Produkt enthält einen Kohlenwasserstoff

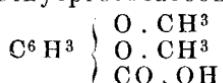


welcher als Propylisopropylbenzol zu betrachten ist. Dieser Körper ist leichter als Wasser und siedet bei 205—208°. Zugleich entstehen höher siedende Condensationsprodukte.

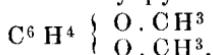
F. Sestini (Gazz. chim.) erhält Santonsäureäther
 $C^{15} H^{19} (C^2 H^5) O^4$,

indem er Silbersantonat am Rückflusskühler mit überschüssigem Jodäthyl sieden lässt, das Jodäthyl abdestillirt und den Rückstand mit Aether auszieht. Der Aether bildet sich auch bei Einwirkung von Salzsäuregas auf eine abgekühlte alkoholische Lösung von Santonsäure; in letzterem Falle ist aber die Aetherification weniger vollständig und die Reinigung schwieriger. Die Verbindung krystallisiert aus Aether in Prismen, welche bei 88—89° schmelzen und sich beim Kochen mit nur 4 prozentiger Natronlauge unter Rückbildung der Säure zersetzen. Der Aether löst sich in kalter, fast concentrirter Salpetersäure langsam auf und Zusatz von Wasser scheidet nach 1 bis 2 Stunden den Aether fast unverändert ab; nach 20 bis 30 Stunden findet sich ein beträchtlicher Theil des Aethers, unter Abscheidung von Santonsäure, zersetzt.

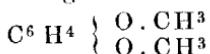
W. Koerner (Gazz. chim.) hat Veratrinsäure mit überschüssigem Kalihydrat geschmolzen und dabei Protocatechusäure erhalten. Beim Erhitzen von Veratrinsäure mit Jodwasserstoff auf 150—160° erhielt er ausserdem noch eine geringe Menge von Methylprotocatechusäure und reichliche Mengen von Jodmethyl. Veratrinsäure ist hiernach Dimethylprotocatechusäure



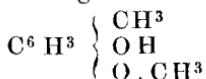
und das daraus bei der trockenen Destillation, unter Abgabe von CO^2 , entstehende Veratrol ist Dimethylpyrocatechin



Koerner hat aufs Neue die Dimethylcatechusäure aus Catechusäure dargestellt und das gereinigte, bei 179° schmelzende Produkt in der That mit Varatrinsäure identisch gefunden. Durch Einwirkung von Jodmethyl und Kalihydrat auf eine Lösung von Protocatechusäure in Methylalkohol wurde zunächst Methylveratrat erhalten, welches bei 58° schmilzt und durch verdünnte Kalilauge leicht verseift wird. Weder Veratrinsäure noch Veratrol gaben Färbung mit Eisenchlorid. Wenn Koelle bei der Destillation seiner Dimethylprotocatechusäure ein eisenfärzendes Produkt erhalten habe, so könne dies davon herführen, dass seine Säure ein Monomethyllderivat enthalten habe, oder auch wohl davon, dass unter gewissen Verhältnissen, das Veratrol

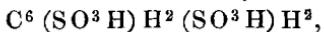


etwa in die isomere Verbindung



überzugehen vermöge. Untersuchungen bezüglich einer solchen Umwandlung sind im Gange, ebenso Untersuchungen über die Isomeren der Veratrinsäure, namentlich über die entsprechenden Derivate der Oxysalicylsäuren.

Einzelne bei den bisherigen Arbeiten über Benzoldisulfosäure sich ergebende Widersprüche finden, nach Koerner und Monselise (Gazz. chim.), ihre Erklärung darin, dass die untersuchte Verbindung zwei isomere enthält, deren Trennung ihnen jetzt gelungen ist. Das Rohprodukt wurde aus Benzol und überschüssiger rauchender Schwefelsäure bei $200 - 245^{\circ}$ erhalten; aus diesem wurden zunächst die Kalksalze und dann die Kaliumsalze dargestellt. Das Hauptprodukt ist die α -Benzoldisulfosäure $C^6(SO^3H)H(SO^3H)H^3$, entsprechend der Isophtalsäure und dem Resorcin¹⁾. Die β -Säure



entsprechend der Terephthalsäure und dem Hydrochinon, bildet nur einen relativ geringen Antheil der Rohmasse und ihre Menge nimmt etwas zu, wenn man die Schwefelsäure auf das Benzol länger und bei höherer Temperatur einwirken lässt. Die beiden Kaliumsalze müssen mechanisch getrennt werden. Das α -Salz bildet grosse wohlausgebildete Prismen, das β -Salz dagegen dünne, etwas gefärbte Blättchen von unregelmässiger Form. Beide Salze haben indessen die gleiche Zusammensetzung $C^6H^4S^2O^6K^2 + H^2O$. Die aus den Kaliumsalzen durch überschüssige Schwefelsäure abgeschiedenen und durch Alkohol ausgezogenen freien Säuren sind sehr zerfliessliche, krystallinische Massen.

Durch Sättigung wurde bereitet:

Aus der α -Säure:

Das Barytsalz $C^6H^4S^2O^6Ba + 2H^2O$. Grosse Prismen, wovon 100 Th. Wasser bei 100° 44.24 Th. lösen.

Das Bleisalz $C^6H^4S^2O^6Pb + 2H^2O$, dem vorigen sehr ähnlich; 100 Th. Wasser lösen bei 26° 86.2 Th. entwässerten Salzes.

Das Natronsalz $C^6H^4S^2O^6Na^2 + 4H^2O$; farblose Nadeln.

Das Kupfersalz $C^6H^4S^2O^6Cu + 6H^2O$; blaue Nadeln. Beide, sowie auch das Cadmiumsalz, in kaltem Wasser sehr löslich und schwierig wohl krystallisiert zu erhalten.

Aus der β -Säure:

Das Barytsalz $C^6H^4S^2O^6Ba + H^2O$. Krystallkrusten, viel weniger löslich als das α -Salz. 100 Th. Wasser lösen bei 100° nur 7.19 entwässerten Salzes.

Das Bleisalz $C^6H^4S^2O^6Pb + H^2O$. Warzenförmig vereinigte Körner, von welchen 100 Th. Wasser bei 26° 24.9 Th. lösen.

¹⁾ Die üblichen Bezeichnungen Meta und Para für die α - und β -Reihe sind in der ganzen Abhandlung mit einer gewissen Absichtlichkeit vermieden.

100 Th. Wasser lösen ferner bei 100° 105.7 Th. des entwässerten α -Kaliumsalzes, dagegen nur 66.6 Th. des β -Salzes.

Die entsprechenden Dicyanbenzole $C^6 H^4 (CN)^2$ wurden durch Destillation der Kaliumsalze mit Ferrocyanikalium oder mit Cyankalium erhalten. Das bei 156° schmelzende α -Dicyanür lieferte mit Kalihydrat Isophtalsäure, das bei 222° schmelzende β -Dicyanür dagegen Terephthalsäure.

Die Kaliumsalze mit PCl^5 behandelt, liefern die entsprechenden Dichlorüre $C^6 H^4 (SO^2 Cl)^2$, welche letzteren durch concentrirtes Ammoniak in die beiden Diamide $C^6 H^4 (SO^2 . NH^2)^2$ umgewandelt werden.

α -Dichlorür, grosse farblose, bei 63° schmelzende Prismen.

β -Dichlorür, lange Nadeln vom Schmelzpunkt 131° .

α -Diamid, der Benzoësäure ähnliche, bei 229° schmelzende Nadeln.

Die Reduction der Dichlorüre mittelst Zinn- und Salzsäure führte zu den zwei isomeren Thiophenolen $C^6 H^4 (SH)^2$.

α -Dithiophenol (Thioresorcin), nadelige Krystallmasse, bei 27° schmelzend und bei 245° destillirend.

β -Dithiophenol (Thiohydrochinon). Sechsseitige Täfelchen, welche bei 98° schmelzen.

Das α -Dithiophenol, sowie das entsprechende Dichlorür, sind mit den von Pazschke (1870) beschriebenen Verbindungen identisch.

Beide Kaliumsalze, oberhalb 230° mit Kali geschmolzen, liefern das Resorcin, so dass man annehmen muss, das der β -Säure entsprechende Hydrochinon verwandle sich bei der hohen Temperatur in das isomere Resorcin.

Um Jodkalium von kleinen Mengen von Kaliumjodat zu befreien, genügt es, nach einer Angabe von D. Vitali, die Jodkaliumlösung unter Zusatz von etwas Jodwasserstoffsäure zur Krystallisation abzudampfen. Das abgeschiedene Jod verflüchtigt sich mit den Wasserdämpfen. Bei Gegenwart gröserer Mengen von Kaliumjodat sei es geeignet, das abgeschiedene Jod mittelst Schwefelkohlenstoff auszuschütteln.

Zur Darstellung von Phenylsulfoharnstoff ist es durchaus nicht nöthig, wie Ph. de Clermont verfährt (vgl. diese Berichte IX, 446), Ammoniumsulfocyanat mit Anilinchlorhydrat umzusetzen. Ihr Correspondent hat bereits vor längerer Zeit gezeigt (Annalen 148, S. 338), dass Phenylsulfoharnstoff bequemer und direchter durch Auflösen von Ammoniumsulfocyanat in kochendem Anilin erhalten wird.