

Schmelzpunkt bei 245° ; in H_2O unlöslich; von weisser Farbe.

Phenolreaction durch Fe_2Cl_6 braunroth;
Zusammensetzung = $C_{22}H_{26}O_{12}$.

- 2) Aurantiin (Hesperidin de Vry) in den Blüthen von *Citrus decumana* enthalten;

Schmelzpunkt bei 171° ; in H_2O löslich; von citronengelber Farbe.

Phenolreaction braunroth;
Zusammensetzung = $C_{23}H_{26}O_{12} + 4H_2O$.

- 3) Murrayin in den Blüthen der *Murraya exotica* enthalten;

Schmelzpunkt bei 170° (Blas).

Phenolreaction blaugrün;
Zusammensetzung = $C_{18}H_{22}O_{10}$.

- 4) Limonin (?) in den Samen verschiedener Citrusarten, von Weltzien und Bernays untersucht;

Zusammensetzung unsicher.

Schmelzpunkt nahezu der des Hesperidins bei 245° .

Ueber das Limonin, dessen Glycosidnatur bis jetzt noch nicht nachgewiesen wurde, darf man hoffen durch Paternò und Briosi, die sich mit dem Studium dieses Körpers beschäftigen¹⁾, weiteren Aufschluss zu erhalten; es wird dann vielleicht auch möglich sein, über die physiologische Bedeutung obiger Glycoside im Stoffwechsel der Hesperideen, welche Pfeffer²⁾, ohne die chemische Natur derselben zu kennen, zu deuten versuchte, nicht uninteressante Schlussfolgerungen zu ziehen.

189. Ad. Claus: Mittheilungen aus dem Universitätslaboratorium zu Freiburg i. B.

XXXIII. Einwirkungen von alkoholischer Ammoniaklösung auf substituirte Harnstoffe.

(Eingegangen am 11. Mai.)

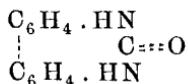
Bei Gelegenheit der näheren Untersuchung eines zweifach gebromten Diphenylharnstoffs, der durch direkte Bromirung des Diphenylharnstoffs erhalten wird, war ich in Gemeinschaft mit Hrn. Mähllmann (Lieb. Ann. 179, 127) zu der interessanten Reaction gekommen, dass alkoholische Ammoniaklösung diese Verbindung beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr auf $140-150^{\circ}$ C. geradauf in 2 Mol. Brom-

¹⁾ Diese Berichte IX, S. 252.

²⁾ Botanische Zeitung 1874, S. 481—524.

anilin und 1 Mol. Harnstoff zerlegt. — Ist damit der Nachweis geliefert, dass die Bromirung des Diphenylharnstoffs sich symmetrisch auf beide Benzolkerne vertheilt und also eine weitere Wahrscheinlichkeit für die gleichartige Stellung der beiden Anilinreste erbracht, so verspricht diese Reaction auch noch von weiterem, allgemeinen Interesse zu werden, wenn sie sich für alle substituirten Harnstoffe als typisch nachweisen lässt. Einerseits wird man nämlich mittelst ihrer dann leicht die Substitutionsart zusammengesetzter Harnstoffe wenigstens bis zu einem gewissen Grad, feststellen, andererseits aber auch prüfen können, ob als substituirte Harnstoffe angesprochene Verbindungen wirklich als solche aufzufassen sind.

In diesem Sinn habe ich zunächst mit Hrn. Mählmann den Diphenylharnstoff und den Diphenylsulfoharnstoff geprüft: Beide erleiden die gewünschte Reaction leicht und glatt und es ist nur zu erwähnen, dass aus dem letzteren nicht Sulfoharnstoff, sondern, was nach den bekannten Thatsachen ja nicht auffallen kann, zum grossen Theil Schwefelcyanammonium erhalten wird. — Ebenso zerfällt Benzidinharnstoff, den ich in Gemeinschaft mit Hrn. Oppermann durch Erhitzen von Benzidin und Harnstoff mit Alkohol dargestellt habe, und welcher nach der Formel:



zusammengesetzt, die beiden Wasserstoffatome des Harnstoffs durch einen, in sich zusammenhängenden, zweiwertigen Rest ersetzt enthält, in Benzidin und Harnstoff.

Für den unsymmetrischen Diphenylharnstoff, den Hr. Michler kürzlich entdeckt und beschrieben hat (diese Ber. IX, 396) ist die Gültigkeit unserer Reaction ebenfalls so gut wie nachgewiesen, insfern derselbe beim Erhitzen mit Ammoniak auf 150° in Diphenylamin, Kohlensäure und Ammoniak zerfallen soll, beim Erhitzen mit alkoholischer Ammoniaklösung im zugeschmolzenen Rohr aber in Harnstoff und Diphenylamin zerfallen dürfte. — Ich beabsichtige eine ganze Reihe durch Synthese erhaltener, substituirter Harnstoffe untersuchen zu lassen; vor Allem aber scheint mir die Ausdehnung meiner Versuche auf die verschiedenen Harnsäurederivate Cyanamid u. s. w. grosses Interesse zu versprechen. Sulfhydantoin — aus Chloressigsäure und Sulfoharnstoff dargestellt — scheidet leicht Schwefelcyanammonium aus, das andere Spaltungsprodukt aber, als welches Amidoessigsäureamid zu erwarten ist, hat noch nicht mit Sicherheit festgestellt werden können. Hr. Neuhöffer setzt diese Untersuchung fort, während Hr. Cole die entsprechende Reaction mit Alloxan, Allantoin u. s. w. zu studiren übernommen hat.

Ich möchte dabei nicht unerwähnt lassen, dass schon früher (d. Ber. VI, 1015) von Hrn. Mulder die Einwirkung von alkoholischer Ammoniaklösung auf Bromacetylharnstoff untersucht ist, wobei sich jedoch wahrscheinlich, weil das Erhitzen des in ein Rohr eingeschmolzenen Gemenges nur auf die Temperatur des Wasserbades ausgeführt wurde, andere Resultate ergaben. Ich hoffe auch darüber in Bälde näheres mittheilen zu können.

XXXIV. Einfache Darstellung von Propylengas.

Vor etwa Jahresfrist habe ich in Gemeinschaft mit Hrn. Kerstein schon früher erwähnte Versuche (Lieb. Ann. 168, 27), von dem Dijodhydrin zu einem Isoallylalkohol mit ringförmig gebundenem Stammkern zu gelangen, wieder aufgenommen. Wir hofften durch Erhitzen des Dijodhydrins mit Zink- oder Silberstaub die Abspaltung der beiden Jodatome glatter zu erzielen. Leider hat sich diese Erwartung jedoch nicht realisieren lassen; auch unter diesen Umständen tritt bei noch so vorsichtigem Arbeiten immer tiefer gehende Zersetzung ein. Es bildet sich Acrolein, gasförmige Produkte entwickeln sich; das condensirbare Destillat besteht zum grössten Theil aus Wasser und eine bedeutende Kohlenabscheidung findet immer in dem Destillationsapparate statt; bei der so schwierigen Darstellung von reinem Dijodhydrin ist es uns nicht möglich gewesen, zur Untersuchung genügende Mengen eines organischen Produktes aus den wässrigeren Destillaten zu isoliren. Im Allgemeinen scheint aber der Verlauf der Umsetzung bei Anwendung von Zink ein anderer, als bei Anwendung von Silber zu sein.

In der Voraussetzung, dass die Gegenwart von Dichlorhydrin die Zersetzung der Jodverbindung nicht beeinträchtigen möchte, sie vielleicht zu einer glatteren machen könnte, wandten wir bei einer zweiten Versuchsreihe, um die beträchtlichen, bei der Reinigung des Dijodhydrins nicht zu umgehenden Verluste zu vermeiden, das rohe Produkt wie es direct aus der Umsetzung von Dichlorhydrin mit Jodkalium hervorgeht, zur Destillation über Zink an. Und bei diesem Versuch gelang es uns, ein zwischen 35 und 40° siedendes Destillationsprodukt zu isoliren. War die Menge desselben auch so gering, dass sie nur zu vorläufigen Bestimmungen genügte, so zeigte uns der darin nachgewiesene Chlorgehalt, der sich zu dem Kohlenstoffgehalt ziemlich genau im Verhältniss von 1:6 Atomen stellte, dass das Dichlorhydrin für die Einwirkung des Zinkstaubs in Mitleidenschaft gezogen war. Und wir wurden dadurch zu dem Versuch geführt, reines Dichlorhydrin über Zinkstaub zu destilliren. Bei diesen Versuchen, deren Resultate a. a. O. ausführlicher beschrieben werden sollen, erhielten wir nun beträchtliche Mengen von gasförmigen Produkten, die leicht als Gemenge von Propylengas und Wasserstoff erkannt wurden. Damit war nun bewiesen, dass auch der Sauerstoff der Hydroxylgruppe

in dem Dichlorhydrin von dem Zink entzogen wird und so lag der Gedanke nahe, die Einwirkung von Zinkstaub direct auf Glycerin zu studiren. Mischt man syrupdickes Glycerin (bis zum Kochpunkt 196—200° eingedampft) mit soviel Zinkstaub, dass ein dicker, kaum beweglicher Brei entsteht, so entwickeln sich bei der Destillation eine bedeutende Menge von Gasen, die, wie es scheint, nur aus Wasserstoff und Propylengas bestehen, daneben condensirt sich in den abgekühlten Vorlagen neben Wasser (resp. einer wässerigen Glycerinlösung) ein dickes, gelbes auf der wässerigen Flüssigkeit schwimmendes Oel. Ueber die Natur des letzteren kann ich vor der Hand noch nichts Näheres angeben, bis grössere Mengen, zur fractionirten Destillation genügend, dargestellt sind. Nach annähernder Schätzung erhielten wir aus der Destillation von 100 Gr. Glycerin 30—45 Liter Gas, von welchem etwa die Hälfte leicht von Brom absorbirt wird. Die nach dem Entfernen des überschüssigen Broms und nach dem Trocknen bleibende, gelbe, ölartige Flüssigkeit zeigt nach einmaliger Destillation einen constanten Siedepunkt von 142—142° C. und ergab bei der Analyse auf die Formel $C_3 H_3 Br_2$ genau stimmende Resultate. Aus dem in den Destillationsgefäßen zurückbleibenden Zink wird durch Aether ein schmieriges, harzartiges Produkt ausgezogen; die zusammengebackte Zinkmasse kann nach dem Trocknen leicht wieder zu einem Pulver zerrieben werden und ist dann für eine neue Destillation von Glycerin wieder brauchbar. — Mit dem eingehenden Studium der ganzen Reaction, sowie mit Versuchen, ob diese Methode auch zur Darstellung anderer fetter Kohlenwasserstoffe geeignet ist, ist Hr. Westphal im hiesigen Laboratorium beschäftigt.

Freiburg, den 9. Mai 1876.

190. J. Janovsky: Zur Kenntniss des Valenzbegriffes.

(Eingegangen am 11. Mai.)

Im Decemberheft dieser Berichte habe ich im Anhange an die Arbeit über die Valenzbestimmung des Arsens ein mathematisches Calcül gegeben, das als Beweis der constanten Valenz dienen sollte. Dieser Beweis ist eine aus den Arbeiten Joule's und Bascha's gefolgerte Deduction. Herr Horstmann hat denselben im 2. Heft bestritten ohne auf eine Widerlegung, ausser der Berufung auf bekannte Thatsachen einzugehen.

Wenn ich es unternehme, die sich aus seiner Bemerkung ergebende Frage zu beantworten, so geschieht es nicht so sehr aus dem Grunde, seinem Einwurfe zu begegnen, sondern hauptsächlich um diesen Gegenstand, der für uns Chemiker wichtiger ist, als es ge-