

## Organische Chemie.

**Ueber Cymolsulfosäuren** von P. Spica (*Gazz. chim.* 1881, 198 bis 214). Siehe diese Berichte XIV, 652.

**Ueber die Stickstoffderivate des Camphers** von R. Schiff und P. Maissen (*Gazz. chim.* 1881, 171—178) s. R. Schiff *Diese Berichte* XIV, 1375.

**Ueber die Eigenschaften der Bromatome im Bromcampher** von R. Schiff (*Gazz. chim.* 1881, 178—180. Siehe *diese Berichte* XIV, 1377.

**Verwandlung der Kohlenstoff-Chloride in Bromide** von G. Gustavson. (*J. d. russ. phys. chem. Gesellsch.* 1881, (I) 286). Die Kohlenstoffchloride  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{C}_2\text{Cl}_4$  und  $\text{C}_2\text{Cl}_6$  gehen bei der Einwirkung von Aluminiumbromid leicht in die entsprechenden Bromide über. Die Reaktion beginnt schon bei gewöhnlicher Temperatur, geht aber nur langsam vor sich, weil das Bromaluminium sich mit einer Schicht von Chloraluminium bedeckt, das in Chlorkohlenstoff unlöslich ist. Wird aber das Gemenge in einem zugeschmolzenen Rohre bis zu  $100^\circ$  erhitzt, so verläuft die Reaktion sehr schnell. So wurden z. B. aus 8.8 g  $\text{Al}_2\text{Br}_6$  und 3.8 g  $\text{CCl}_4$ , die nur  $\frac{1}{2}$  Stunde lang im Rohre erwärmt waren 7.28 g  $\text{CBr}_4$ , d. h. 88.7 pCt. erhalten. Bei längerem Erwärmen erreicht die Ausbeute an  $\text{CBr}_4$  92 pCt., weniger befriedigend ist dieselbe bei der Darstellung von  $\text{C}_2\text{Br}_4$  und  $\text{C}_2\text{Br}_6$ . Nach Beendigung der Reaktion kann das gebildete Bromid entweder mit Schwefelkohlenstoff ausgezogen werden, in welchem Chloraluminium unlöslich ist, oder das Gemenge kann durch Wasser zersetzt werden, worauf das Bromid auf einem Filter gesammelt, gewaschen, zwischen Löschpapier getrocknet und durch Umkrystallisiren aus Schwefelkohlenstoff gereinigt wird. Bei der Darstellung von  $\text{CBr}_4$  kann die Anwendung von Aluminiumbromid umgangen werden. Zu diesem Zwecke ist es am besten in einen grossen, dünnwandigen Probircylinder Chlorkohlenstoff mit einer die Theorie etwas überschreitenden Menge von Brom zu bringen und dann vorsichtig, unter rechtzeitigem Abkühlen oder schwachem Erwärmen, Stücken von Aluminium hineinzwerfen. Merkwürdiger Weise wird unter diesen Bedingungen aus allen drei Kohlenstoffchloriden immer dasselbe Bromid, nämlich  $\text{C}_2\text{Br}_6$ , erhalten.

Jawein.

**Fabrikmässige Darstellung krystallisirbarer Ameisensäure** von Lorin (*Compt. rend.* 92, 1420). Im Jahre 1865 hat Hr. Lorin zur fabrikmässigen Darstellung 56procentiger Ameisensäure ein Verfahren angegeben, welches darin bestand, dass man entwässertes Glycerin zunächst mit der äquivalenten Menge krystallisirter Oxalsäure erhitzt und sobald die Kohlensäureentwicklung aufhört neue Mengen Oxalsäure

hinzufügt, wobei zuerst verdünntere, dann concentrirtere Ameisensäure überdestillirt. Das Glycerin kann in dieser Weise Monate hindurch benutzt werden. Verfasser giebt jetzt an, dass, wenn man statt der wasserhaltigen Oxalsäure entwässerte Säuren verwendet und dieselbe in kurzen Intervallen, wenn die Reaktion erst zum Theil vollendet ist, hinzufügt, man eine 95—98procentige Ameisensäure sogleich gewinnt. Man verliert nur etwa 1 pCt. von der berechneten Ausbeute. Die so gewonnene Ameisensäure wird völlig entwässert, wenn man sie nach und nach mit gepulvertem Borsäureanhydrid versetzt und nach einigem Stehen die klare Flüssigkeit decantirt und destillirt.

Pinner.

**Ueber die Einwirkung des normalen Butyrylchlorids auf normales Zinkpropyl** von A. Schtscherbakow. (*J. d. russ. phys. chem. Gesellsch.* 1881, (1) 343). Die Reaktion zwischen Butyrylchlorid und Zinkpropyl wurde unter den für die Darstellung tertiärer Alkohole ausgearbeiteten Bedingungen herbeigeführt. Beim Zugiessen des Butyrylchlorids (1 Molekül) zu dem in einem geräumigen Kolben befindlichen Zinkpropyl (2 Moleküle) war trotz guter Abkühlung des Kolbens ein starkes Zischen vernehmbar. Die Flüssigkeit nahm eine gelbliche Farbe an, wurde auch bei längerem Stehen immer dickflüssiger, doch selbst nach Verlauf von 3 Monaten erschienen keine Krystalle. Zum Zersetzen des Gemenges wurde mit Schwefelsäure angesäuertes Wasser benutzt. Die hierbei erhaltene Oelschicht destillirte nach dem Trocknen mit Pottasche bei 150—160°. In der Voraussetzung, dass man es vielleicht mit einem Alkoholhydrate zu thun hatte, wurde das Oel mit Natrium behandelt, dann das gebildete Alkoholat mit Wasser zersetzt und über entwässerten Baryt destillirt. Der Alkohol zeigte einen an Kampher erinnernden Geruch und siedete bei 153—154°. Er erwies sich nicht als tertiärer, wie erwartet worden war, sondern als der sekundäre Heptylalkohol, Dipropylcarbinol ( $C_7H_{16}$ ),  $CH.OH$ . Bei der Oxydation mit doppeltchromsaurem Kalium und Schwefelsäure geht er in das entsprechende Dipropylketon mit dem Siedepunkt 141—142.5° über. (Nach den Angaben von Kurtz besitzt dieses Keton einen etwas höheren Siedepunkt und das Dipropylcarbinol siedet bei 149—150°.) Aus der Bildung des Dipropylcarbinols lässt sich der allgemeine Schluss ziehen, dass die Reaktion der Säurechloranhydride mit den zinkorganischen Verbindungen höherer Alkoholradikale nicht analog ist derjenigen mit den Zinkverbindungen der niederen Alkoholradikale.

Jawein.

**Ueber Darstellung und Eigenschaften des Zinkpropyls** von A. Schtscherbakow (*J. d. russ. phys. chem. Gesellsch.* 1881, (1) 349). Ungefähr 140 g trocknes Propyljodid wurden in einen Kolben gegossen, in welchem sich 2—2½ mal mehr, durch Schwefelsäure stark angeätzte Zinkhobelspäähne befanden. Nach dem Zufügen von 5 g

Zinknatrium wurde der Kolben mit einem Rückflusskühler verbunden und 4—5 Tage lang ohne Unterbrechung auf dem Wasserbade erwärmt, worauf dann das Zinkpropyl abdestillirt wurde, was zwischen 180 und 230° vor sich geht. Die mittlere Ausbeute an Zinkpropyl beträgt 43.08 pCt. Der Verlust wird durch mehrere Ursachen bewirkt. Erstens, entweicht schon beim Erwärmen auf dem Wasserbade eine bedeutende Menge von Gasen, dann zersetzt sich ein Theil der Zinkverbindung bei der Destillation, und zwar desto mehr, je ungleichmässiger die Erhitzung. Drittens durch das Aufhören des Wasserstoffstromes während des Destillirens, infolge von öfters vorkommendem Verstopfen der Röhre. Endlich bleibt beständig etwas Zinkpropyl in dem Kolben zurück. Bei möglichster Einschränkung der angeführten Verlustquellen lässt sich die Ausbeute auf 50 pCt. steigern. Das Zinkpropyl ist eine schwere, durchsichtige und leicht bewegliche Flüssigkeit von unangenehmem Geruche und ziemlich beständigem Siedepunkt von 148°.

Jawein

**Ueber ein Hexylglycerin** von W. Markownikow und J. Kablukow (*J. d. russ. phys. chem. Gesellsch.* 1881, (1) 353). Als Ausgangspunkt diente das nach Crow durch Reduktion des Allylacetons dargestellte Butallylmethylcarbinol  $\text{CH}_2 : \text{CH} \cdot \text{CH}^2 \cdot \text{CH}_2 \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_3$ . Dasselbe wurde mit einem Ueberschuss von Essigsäureanhydrid einen Tag lang bis zu schwachem Sieden erwärmt und dann mit Sodalösung gewaschen. Der erhaltene Aether, der bei 157—158° siedete, wurde mit Eisessig verdünnt, dann unter Abkühlung Brom bis zur Färbung und etwas Essigsäureanhydrid zugesetzt, und endlich mit einem Ueberschuss von essigsäurem Silber in einem zugeschmolzenen Kolben bis zu 120° erwärmt. Als nach Verlauf von 66 Stunden in der Flüssigkeit kein Halogen mehr nachgewiesen werden konnte, wurde der Inhalt des Kolbens vom Jodsilber abfiltrirt, der grösste Theil der Essigsäure abdestillirt und der Rest mit Soda gewaschen. Zur endgiltigen Reinigung musste das gebildete Triacetin unter vermindertem Druck (100 mm) überdestillirt werden. Dasselbe ist eine dicke, fast farblose Flüssigkeit, die unter Atmosphärendruck bei 280—285° siedet. Seiner Bildung nach zu urtheilen, kommt dem Triacetin die Struktur  $\text{CH}_2(\text{OC}_2\text{H}_5\text{O}) \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5\text{O}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5\text{O}) \cdot \text{CH}_3$  zu. In das entsprechende Glycerin wird es am besten durch Verseifen mit Bleioxyd übergeführt. Zu diesem Zwecke wird es mit einem Ueberschuss von Wasser und Bleioxyd so lange am Rückflusskühler gekocht, bis es sich vollständig auflöst, worauf dann, nach Entfernung des Bleis durch Schwefelwasserstoff und längerem Erwärmen auf dem Wasserbade, das erhaltene Glycerin über Schwefelsäure im luftverdünnten Raume getrocknet wird. Unter einem Drucke von 10 mm siedet das Glycerin bei 181°. Es ist sehr dickflüssig, farblos, unlöslich in Aether, aber löslich in einem Gemisch von Aether und Alkohol,

und besitzt einen bittersüssen Geschmack. Da ihm die Struktur  $\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$  zukommt, so ist es ein primärsecundäres <sup>1722</sup>lglycerin. Beim Erwärmen einer wässrigen Lösung desselben mit rauchender Jodwasserstoffsäure wird ein Hexylen erhalten, welches aller Wahrscheinlichkeit nach identisch ist mit dem Hexylen aus Mannit und Dulcit. Jawoin.

**Ueber das Hexylen aus Mannit** von Jul. Domac (*Monatsch. für Chem.* II, 309—322). Verfasser hat das aus Mannit zu erhaltende Hexylen untersucht, um endgiltig seine einheitliche Natur und seine Constitution festzustellen. Zunächst giebt er eine verbesserte Methode zur Darstellung des Hexyljodids. 75 g Jod werden in einer tubulirten Retorte mit 130 ccm Wasser übergossen und unter gelindem Erwärmen so lange gewöhnlicher Phosphor hinzugesetzt, bis die Flüssigkeit völlig farblos geworden, dann 25 g Mannit zugefügt und, während ein rascher Kohlensäurestrom durch den Tubus geleitet wird, destillirt, so lange Hexyljodid übergeht. Nach dem Erkalten werden zu dem Rückstand weitere 25 g Mannit gesetzt, die in die Vorlage übergegangene Jodwasserstoffsäure hinzugegeben und wieder destillirt. Wenn während der Destillation Braunfärbung durch Ausscheidung von Jod eintreten sollte, so wird sofort etwas Phosphor hinzugesetzt, damit derselbe fortdauernd im Ueberschuss vorhanden ist. Die Ausbeute beträgt 85—95 pCt. Das Hexyljodid wurde durch weingeistige Kalilauge in Hexylen übergeführt. Lässt man Hexylen mit bei 0° gesättigter Salzsäure einige Wochen stehen, so geht es vollständig in ein bei 123.5° siedendes Hexylchlorid vom specifischen Gewicht 0.871 bei 24° über (vergl. Morgan, Ann. 177, 304 über das Verhalten der verschiedenen Hexylene der Salzsäure gegenüber). Ferner wird das Hexylen bei der Oxydation mit den verschiedensten Oxydationsmitteln (Chromsäure, Kaliumbichromat und Schwefelsäure, Kaliumpermanganat in saurer und alkalischer Lösung, Salpetersäure) lediglich zu Essigsäure und Normalbuttersäure (neben Kohlensäure) oxydirt, während Chapmann und Thorp ausser Essigsäure und Kohlensäure Propionsäure erhalten zu haben angegeben. Endlich wird das Hexylen beim Schütteln mit unterchloriger Säure in Hexylchlorhydrin, eine schwere, farblose, nicht destillirbare Flüssigkeit verwandelt, welche bei der Reduktion mit Eisenfeile und Essigsäure, Hexylalkohol vom Siedepunkt 136—138° liefert. Der Hexylalkohol seinerseits giebt als Oxydationsprodukte wieder ausschliesslich Essigsäure und Buttersäure. Gestützt auf diese Thatsachen betrachtet Verfasser das Mannithexylen als einheitlich und  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2$  constituirte. Pinner.

**Ueber Daldanalkohol** von A. Wurtz (*Compt. rend.* 92, 1371). Das durch Wasserabspaltung aus 2 Molekülen Aldol sich bildende Daldan  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_3$ , welches, wie Wurtz früher gezeigt hat, zugleich

Aldehyd, secundärer Alkohol und Aether ist, geht bei der Behandlung mit Natriumamalgam, wenn man dafür Sorge trägt, dass die Lösung stets schwach sauer bleibt, in Dialdanalkohol  $C_6H_{16}O_3$  über, welcher durch Eindampfen der neutralisirten Lösung zur Syrupconsistenz, Ausziehen des Rückstandes mit absolutem Alkohol und Destillation des nach Verjagung des Alkohols bleibenden Syrups im Vacuum wobei der Alkohol unter 10 mm Druck bei  $160-172^\circ$  übergeht, gereinigt wird. Man erhält ihn zunächst als dicke Masse, die sich innerhalb 14 Tagen in einen Krystallkuchen verwandelt. Er ist zerfliesslich, in jedem Verhältnisse mischbar mit Wasser und Weingeist, sehr löslich in Aether, erweicht bei  $49^\circ$ , ist bei  $53^\circ$  geschmolzen und siedet bei  $162-165^\circ$  unter einem Druck von 10 mm. Mit Essigsäureanhydrid 6 Stunden lang erhitzt, liefert er das Diacetat  $C_8H_{14}O_3 \cdot (C_2H_3O)_2$ , eine etwas dicke, unter dem Druck von 20 mm bei  $158$  bis  $160^\circ$  siedende Masse. Von Salpetersäure wird der Alkohol heftig angegriffen, durch Phosphorpentachlorid in ein dickes farbloses Chlorid übergeführt. Er reducirt nicht ammoniakalische Silberlösung und verbindet sich nicht mit Brom. Seine Constitution ist nach Wurtz wahrscheinlich  $CH_3 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$ .



Pinner.

**Ueber die Einwirkung von Cyanammon auf Glyoxal** von N. Ljubawin (*J. d. russ. phys. chem. Gesellsch.* 1881, (1) 329). Bei der Einwirkung von Cyanammon auf Glyoxal und Zersetzung der Reaktionsprodukte durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird eine krystallinische Substanz erhalten, welche ein blaues Kupfersalz von der Zusammensetzung  $CuC_4H_6N_2O_4 + H_2O$  giebt. Nach den Eigenschaften dieses Salzes zu urtheilen unterscheidet sich die aus Glyoxal und Cyanammon erhaltene Diamidobernsteinsäure von der aus dem Dibrombernsteinsäureäther von Claus und Helpenstein dargestellten (*diese Berichte* XIV, 624). Zwischen letzterer Amidosäure und den bis jetzt bekannten Glycinen besteht ein scharfer Unterschied, da sich die Säure von Claus und Helpenstein durch ihre Löslichkeit in Aether, durch die Fähigkeit beim Kochen mit Alkalien Ammoniak auszuscheiden und durch ein grünes Kupfersalz charakterisirt.

Jawein.

**Ueber die Darstellung von Glyoxal durch Einwirkung von Salpetersäure auf Aldehyd** von N. Ljubawin (*J. d. russ. phys. chem. Gesellsch.* 1881, (1) 329). Bei der Einwirkung von Salpetersäure verwandelt sich der Aldehyd zuerst in Paraldehyd, welcher dann weiter oxydirt wird, wobei die Ausbeute an Glyoxal um  $\frac{1}{3}$  grösser ist, als wenn der Aldehyd direkt oxydirt wird. In den bei der Bildung von Glyoxal entweichenden Gasen, die am dritten Tage, nachdem die Salpetersäure und der Aldehyd in die Glaseylinder gebracht

worden waren, aufgefangen wurden, fanden sich an durch festes Aetzkali absorbirbaren Gasen (Kohlensäure, Aldehyddämpfe und Wasser) 19.5 pCt., 62.8 pCt. Stickstoffoxydul und 17.7 pCt. Stickstoff. Ungefähr 25 pCt. Aldehyd gehen in Glyoxal und 20 pCt. in Essigsäure über. Ausserdem bilden sich geringe Mengen von Oxal- und Ameisensäure. Jawoin.

**Untersuchungen über die tertiären Monamine: 1) Einwirkung von Triäthylamin auf gebromte Propylen** von E. Reboul (*Compt. rend.* 92, 1422). Verfasser hat eine ausgedehnte Untersuchung, deren erster Theil vorliegt, über die Einwirkung der tertiären Aminbasen auf die Halogenderivate der Alkohole unternommen. Hofmann hat bei seinen diesbezüglichen Arbeiten stets die Derivate der primären Alkohole verwendet, während Reboul sein Augenmerk hauptsächlich auf diejenigen Haloïdverbindungen gerichtet hat, welche ausser dem Halogen kein oder nur 1 Wasserstoff an demselben Kohlenstoff enthalten. Er hat zunächst die drei gebromten Propylene  $C_3H_5Br$  auf ihr Verhalten dem Triäthylamin gegenüber geprüft. Die Verbindung  $CH_3 \cdot CH=CHBr$  (Siedep.  $60^\circ$ ) liefert mit Triäthylamin auf  $100^\circ$  erhitzt bromwasserstoffsäures Triäthylamin und Allylen. Dieselben Produkte entstehen aus  $CH_3 \cdot CBr=CH_2$  (Siedep.  $48^\circ$ ) und  $(C_2H_5)_3N$  bei  $100^\circ$ . Dagegen vereinigt sich Bromallyl  $CH_2=CH \cdot CH_2Br$  unter sehr heftiger Wärmeentwicklung mit Triäthylamin zu Triäthylallylammoniumbromid, welches bei der trockenen Destillation in sehr complexer Weise sich zersetzt. Chlorallyl liefert erst bei  $100^\circ$  das substituirte Ammoniumchlorid. Isopropyljodid, also ein secundäres Jodid, liefert mit Triäthylamin keine quartäre Ammoniumverbindung, sondern Propylen und Triäthylaminjodhydrat. Pinner.

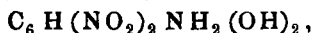
**Ueber die Reduktion des Zimmtalkohols** von F. Hatton und W. R. Hodgkinson (*Chem. societ.* 1881, I, 319). Das Einwirkungsprodukt von Natriumamalgam auf Zimmtalkohol in Gegenwart von viel Wasser besteht fast nur aus  $\beta$ -Phenylpropylalkohol. Digerirt man aber den Zimmtalkohol mit 15 procentigem Amalgam und nur ganz wenig Wasser mehrere Tage bei  $100^\circ$ , so zerfällt er unter Aufnahme von 2 Atomen Wasserstoff in Styrol und Methylalkohol.

Schotteu.

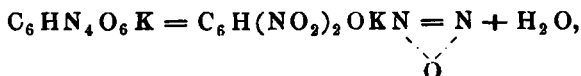
**Ueber Dinitro- und Trinitroresorcin** von R. Benedikt und A. Hübel (*Monatsh. für Chemie* 2, 323—330). Verfasser haben das Dinitrosoresorcin, welches selbst durch verdünnte Salpetersäure sofort in Trinitrosoresorcin, durch Kaliumpermanganat und Ferricyankalium völlig verbrannt wird (vergl. Fitz, *diese Berichte* VIII, 631), nach der Methode von Weselsky und Benedikt durch salpetrige Säure in Dinitroresorcin übergeführt. Man leitet in mit 10 Theilen Aether aufgeschlämmtes fein gepulvertes Dinitrosoresorcin salpetrige Säure, bis völlige Lösung erfolgt ist, schüttelt die Lösung zur Entfernung von

Salpetersäure u. s. w. wiederholt mit Wasser aus, destillirt den grössten Theil des Aethers ab, lässt den Rückstand verdunsten, wäscht die erhaltene Krystallmasse mit kaltem Wasser aus und krystallisirt sie aus verdünntem Weingeist um. Das Dinitroresorcin bildet hellgelbe Blättchen, schmilzt bei  $142^{\circ}$ , ist theilweise sublimirbar und verpufft bei stärkerem Erhitzen. Das Kaliumsalz bildet orangegelbe, leicht lösliche Prismen, das Ammoniumsalz rothgelbe, sammetglänzende Drusen, das Baryumsalz  $C_6H_2(NO_2)_2O_2Ba$  kleine gelbe, zu Drusen vereinigte Nadeln. Durch weingeistiges Schwefelammonium wird das Dinitroresorcin in Nitroamidoresorcin übergeführt. Hierbei scheidet sich das Ammoniumsalz gemengt mit Schwefel ab und wird nach dem Umkrystallisiren aus Wasser durch die eben erforderliche Menge Schwefelsäure zersetzt. Das Nitroamidoresorcin krystallisirt aus verdünntem Weingeist in schwarzbraunen, schwer in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslichen Krystallen, schmilzt bei ca.  $170^{\circ}$  und löst sich leicht in Säuren und Alkalien. Seine Alkalisalze reduciren schon in der Kälte ammoniakalische Silberlösung und geben mit Bleisalzen einen rothbraunen flockigen, mit Barytsalzen einen schwarzen krystallinischen Niederschlag. Das Ammoniumsalz verliert schon an der Luft Ammoniak. Das Sulfat bildet feine, bräunliche, in Wasser leicht lösliche Nadeln, die bei  $100^{\circ}$  sich zersetzen.

In gleicher Weise wurde aus der Styphninsäure durch Erwärmen mit weingeistigem Ammonium das Dinitroamidoresorcin



die (Styphnaminsäure), dargestellt. Dieselbe bildet kupferrothe glänzende Blättchen, ist fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in Weingeist und leicht löslich in Alkalien. In verdünnten Säuren ist sie erst beim Kochen löslich. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich farblos auf, scheidet sich aber beim Verdünnen der Lösung in freiem Zustande aus. Beim Erhitzen zersetzt sie sich und schmilzt bei ca.  $190^{\circ}$ . Sowohl aus dem Mono- wie aus dem Dinitroamidoresorcin entsteht durch überschüssiges Kaliumnitrit und verdünnte Schwefelsäure das Kaliumsalz des Dinitrodiazoresorcins,



welches äusserst explosiv ist und aus welchem durch concentrirte Schwefelsäure das in gelben, asymmetrischen, beim Erhitzen verpuffenden Krystallen anschliessende freie Dinitrodiazoresorcin erhalten werden kann. Beim Erwärmen mit Kalilauge liefert das Dinitrodiazoresorcin zwei durch Umkrystallisiren aus Alkohol zu trennende Körper, von denen der eine in grösserer Menge entstehende in glänzenden Körnern krystallisirt und das Kaliumsalz des Tetranitrodioresor-

cins  $C_6H(NO_2)_2(OH)_2$  ---  $C_6H(NO_2)_2(OH)_2$  zu sein scheint. Das durch Schwefelsäure in Freiheit gesetzte Tetranitrodi-resorcin ist wenig gefärbt, fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leicht in Aether und Eisessig und schmilzt bei  $268^\circ$ . Es lässt sich nicht weiter nitriren. Das Dikaliumsalz  $C_{12}H_4N_4O_{12}K_2$  krystallisirt in rothen glänzenden, das Tetrakaliumsalz in dunkelgrünen metallglänzenden Nadeln. Der neben Tetranitrodi-resorcin entstehende Körper scheint ein Dinitroresorcin zu sein; er bildet hellbraune glänzende Blättchen, schmilzt bei  $210^\circ$ , ist sublimirbar, sehr schwer in kochendem Wasser, leichter in Alkohol löslich und wird ebenfalls selbst durch kochende concentrirte Salpetersäure nicht verändert.

Pinner.

**Ueber resorcinsulfosaure Salze** von Heinr. Fischer (*Monatsh. f. Chem.* 2, 331 — 344). Durch Eintragen von 1 Theil Resorcin in 4 Theile englische Schwefelsäure hat Verfasser Resorcindisulfosäure dargestellt. Nach 15 Minuten erwärmt sich die Flüssigkeit von selbst und erstarrt nach kurzer Zeit zu einem Krystallbrei, der durch Trocknen auf Thonplatten von Schwefelsäure befreit und in das Barytsalz übergeführt wurde. Die freie Säure ist hygroscopisch. Das Barytsalz  $C_6H_2(OH)_2(SO_3)_2Ba + 3\frac{1}{2}H_2O$  bildet fast farblose schiefe Prismen. Durch Bariumhydrat wird es in das schwer lösliche basische Salz  $C_6H_2O_2Ba(SO_3)_2Ba + 4H_2O$  übergeführt. Das Kaliumsalz  $C_6H_2(OH)_2(SO_3K)_2$  krystallisirt aus warmer Lösung mit  $1H_2O$  in schiefen Prismen, aus kalter Lösung mit  $4H_2O$  in verwitternden Krystallen. Das Natriumsalz  $C_6H_2(OH)_2(SO_3Na)_2 + H_2O$  krystallisirt stets in schief prismatischen Zwillingen, das Kupfersalz  $C_6H_2(OH)_2(SO_3)_2Cu + 10aq$  in asymmetrischen Krystallen, die bei  $170^\circ$  sich zersetzen, ohne die letzten Reste des Wassers zu verlieren. Das Bleisalz  $C_6H_2O_2Pb(SO_3)_2Pb + 4aq$  scheidet sich auf Zusatz von Bleizucker zum Kaliumsalz in farblosen Schuppen aus.

Durch seine Versuche hat Verf. bestätigt, dass durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Resorcin nur die von Piccard und Humbert (*diese Berichte* IX, 1479) beschriebene Resorcindisulfosäure zu erhalten ist.

Schmilzt man das Kaliumsalz der Disulfosäure mit 4 Theilen Aetzkali bis zur starken Wasserstoffentwicklung, so findet sich in der Schmelze neben unveränderter Disulfosäure Resorcinmonosulfosäure. Die Trennung beider wird nach dem Ansäuern der Schmelze mit Essigsäure durch Baryumhydrat bewirkt (es scheidet sich barytbasches disulfosaures Baryt aus), alsdann wird nach Entfernung des überschüssigen Baryts durch Kohlensäure, durch Bleicssig die Monosulfosäure als basisches Bleisalz gefällt. Aus dem Bleisalz wurde wieder die freie Säure und aus dieser mittelst Pottasche das Kaliumsalz



$C_6H_3(OH)_2SO_3K + 2H_2O$  in gelblichen, an trockener Luft verwitternden, monosymmetrischen Krystallen gewonnen. Wird dagegen das Schmelzen des disulfosauren Salzes mit Kali fortgesetzt, bis die Masse gelbbraun geworden, so erhält man Phloroglucin.

Digerirt man resorcindisulfosaures Kali mit 2 Molekülen Jod und etwa der 10 fachen Menge 50 procentigen Weingeistes in geschlossener Flasche im Wasserbade, so entsteht jodresorcindisulfosaures Kali  $C_6HJ(OH)_2(SO_3K)_2$  in langen fast farblosen Nadeln. In analoger Weise lässt sich jodresorcinmonosulfosaures Kali  $C_6H_2J(OH)_2SO_3K + 3H_2O$  gewinnen.

Versetzt man resorcindisulfosaures Kali mit Kaliumnitritlösung und etwas Essigsäure, so krystallisirt unter langsamer Gasentwicklung ein dunkelviolettes Salz, welches Stickstoff, Schwefel und Kalium enthält und dem durch Salzsäure ein Theil des Kaliums entzogen wird. Verfasser giebt für diese Salze keine Formeln. Pinner.

**Ueber Gährungsprodukte der Weinsäure** von F. König (*Gazz. chim.* 1881, 180—187). Durch Vergährung einer Lösung von weinsteinsaurem Ammoniak mittels Bakterien bei Gegenwart der nothwendigen Nährsalze erhielt der Verfasser je nach der Temperatur in verschiedenem Mengenverhältniss: Bernsteinsäure, Essigsäure, Ameisensäure und Kohlensäure neben grossen Mengen nicht bestimmbarer Substanzen. Das neutrale weinsaure Calcium lieferte unter denselben Verhältnissen bei 20—25° Kohlensäure, Ameisensäure, Propionsäure, wenig Buttersäure, viel Essigsäure, aber keine Bernsteinsäure. Mylus.

**Ueber das ätherische Oel des Hanf** von L. Valente (*Gazz. chim.* 1881, 196—198). Das in diesen Berichten XIII, 2431 erwähnte ätherische Oel aus *Cannabis sativa* hat die der Formel  $C_{15}H_{24}$  entsprechende Dampfdichte. Sein Rotationsvermögen ist  $[\alpha]_D = -10.81$ . Aus dem ätherischen Oel der *Cannabis indica* wurde derselbe Kohlenwasserstoff erhalten. Mylus.

**Ueber Cinchonidin und Homocinchonidin** von Zd. H. Skraup (*Monatsh. f. Chem.* 2, 345—350). Bekanntlich unterscheidet Hesse diese beiden Basen und giebt an, dass das von Skraup früher untersuchte Cinchonidin Homocinchonidin gewesen sei. Verfasser hat nun von Hesse erhaltenes Cinchonidin untersucht und gefunden, dass es sich deshalb von dessen sogenanntem Homocinchonidin in seiner Krystallform unterscheidet, weil es nicht ganz rein sei und eine geringe Menge (1—2 pCt.) Chinin enthält. Man kann reines sogenanntes Homocinchonidin durch Versetzen mit Chinin in denselben Formen krystallisirt erhalten, welche Hesse für sein Cinchonidin angiebt. Der Verfasser schlägt nun vor, weil das Hesse'sche Cinchonidin nur durch seine Verunreinigung vom sogenannten Homocinchonidin

sich unterscheidet, die Bezeichnung Homocinchonidin ganz fallen zu lassen. Pinner.

**Produkte der trocknen Destillation der Terpenylsäure** von C. Amthor (*Arch. Pharm.* XV, 356—369). Bei der trocknen Destillation der Terpenylsäure hatte Krafft (*diese Berichte* X, 522) die Teracrylsäure,  $C_7H_{12}O_2$ , erhalten, neben anderen nicht näher untersuchten Körpern. Letztere sind nun untersucht worden. Dieselben waren: Ein braunes Oel, unlöslich in Wasser und Alkali, ein in Wasser lösliches Lacton,  $C_7H_{12}O_2$ , vom Siedepunkt  $202-204^\circ$ , ein in Wasser unlösliches Lacton, und eine in Wasser lösliche nicht weiter untersuchte Säure. Diese Körper wurden folgendermassen isolirt: Das bei der Destillation der Terpenylsäure erhaltene indifferente Oel wurde mit Wasser geschüttelt, das Filtrat mit Dampf destillirt und das Destillat mit Aether ausgeschüttelt, um das Lacton 1 zu erhalten. Durch Kochen mit Barytwasser wurde dem wasserunlöslichen Rückstande das Lacton 2 (als Säure) entzogen und durch Salzsäure und Aether abgeschieden. Von ihm ist angegeben, dass es bei  $-16^\circ$  nicht erstarrt. Das bei  $202-204^\circ$  siedende wasserlösliche Lacton verwandelt sich beim Kochen mit Barytwasser in das Barytsalz einer Oxyheptylsäure,  $(C_7H_{13}O_3)_2Ba$ . Aus der Säure im freien Zustande entsteht bei der Destillation sofort wieder das Lacton vom obigen Siedepunkt und 0.9818 specifischem Gewicht bei  $+4^\circ$ . Es erstarrt nicht bei  $-16^\circ$ , löst sich ausser in Wasser in Alkohol und Aether und wird durch kohlenensaures Kali aus der wässrigen Lösung abgeschieden. Von der zugehörigen Säure  $C_7H_{14}O_3$  wurden das Kalksalz (amorph und leicht löslich), das Silbersalz (lange glänzende schwer lösliche Nadeln) und das Zinksalz (leicht lösliches Gummi) dargestellt. Bei der Oxydation mit Salpetersäure giebt das Lacton Oxalsäure.

Ueber die Teracrylsäure wurden noch folgende Beobachtungen gemacht. Durch Destillation entsteht aus ihr kein Lacton, sondern eine isomere Säure. Ihr Aethyläther siedet zwischen  $189$  und  $191^\circ$ . Durch Bromwasserstoff geht sie in ein bei  $202-204^\circ$  siedendes Lacton über. Brom verwandelt sie in  $C_7H_{11}BrO_2$ , ohne dass ein Bromanlagerungsprodukt gebildet wird. Mylus.

**Guanin** kann nach Drechsel (*Journ. pr. Chem.* 24, 44) in kleinen Krystallen erhalten werden, wenn man es, aus salzsaurer Lösung durch Ammon frisch gefällt und ausgewaschen, mit starkem Ammoniak auf  $30-35^\circ$  erwärmt und aus der entstandenen Lösung das Ammoniak an der Luft abdunsten lässt. Mylus.

**Ueber Usninsäure und einige ihrer Zersetzungsproducte** von J. Stenhouse und Ch. Groves (*Chem. soc.* 1881, I, 234). Die rohe Usninsäure von *Usnea barbata* wird durch Ueberführen in das basische Kalksalz und dann in das Natronsalz gereinigt. Wird

das letztere mehrere Stunden mit einer verdünnten Lösung von Natriumbicarbonat bei Luftabschluss gekocht und wird dann mit Schwefelsäure neutralisirt, so fällt ein flockiger Körper, der sich aus Spiritus umkrystallisiren lässt. Derselbe ist möglicher Weise identisch mit dem, welchen Paternó (*Gazz. chim.* 6, 113) durch die Einwirkung von Kali erhielt. Löst man Usninsäure in dem dreifachen Gewicht concentrirter Schwefelsäure und erwärmt drei Stunden lang auf 50–60°, giesst dann in Wasser und krystallisirt den hierbei fallenden Niederschlag aus Alkohol um, so erhält man kleine gelbliche Prismen vom Schmelzpunkt 213.5°, fast unlöslich in Benzol, Schwefelkohlenstoff und Aether, schwer löslich in heissem Alkohol. Die neue Säure, die den Namen Usnolinsäure erhält, hat die Formel  $C_{27}H_{24}O_{10}$ . Verdoppelt man diese und giebt der Usninsäure statt der jetzt angenommenen,  $C_{18}H_{18}O_7$ , die Formel  $C_{34}H_{30}O_{21}$ , so wäre die Usnolinsäure aus der Usninsäure durch Entziehung von 1 Molekül Wasser entstanden.

Schotten.

**Ueber die süß schmeckende Substanz in *Smilax glycyphylla*** von A. Wright und E. H. Rennie (*Chem. soc.* 1881, I, 237). Blätter und Stengel der in Australien gegen Scorbut angewendeten *Smilax glycyphylla* wurden mit Wasser ausgekocht, aus dem Extract mittels Alkohol Eiweisssubstanzen gefällt und das Filtrat nach dem Abdestilliren des Alkohols mit Aether ausgezogen. Die nach dem Verdunsten des Aethers zurückbleibenden Krystalle wurden in Wasser gelöst, aus der Lösung durch Bleiacetat Unreinigkeiten gefällt und das Filtrat neuerdings mit Aether extrahirt. Für die so gewonnenen Krystalle, welche den süßen Geschmack des Extracts besitzen, ergab die Analyse nach dem Trocknen bei 100° die Formel  $C_{13}H_{14}O_6$ .

Aus diesem Körper liess sich durch schmelzendes Kali oder durch Salzsäure im geschlossenen Rohr eine, bei 127° schmelzende, Säure abspalten, deren Elementaranalyse zu der Formel einer Aethyl- oder Dimethyloxybenzoësäure führte.

Schotten.

**Ueber Kauri-Gummi von Neu-Seeland** von E. H. Rennie (*Chem. soc.* 1881, I, 240). Aus dem Harz von *Dammara Australis* lässt sich durch Destilliren mit Wasserdämpfen ein Oel gewinnen, welches rectificirt bei 158° siedet. Es hat den Geruch des Terpentins, ist farblos, hat bei 18° das specifische Gewicht 0.863 und dreht in einer Röhre von 300mm Länge das polarisirte Licht drei bis vier Grad nach links. Es hat die Formel  $C_{10}H_{16}$ . Mit Phosphorpentasulfid und dann mit Schwefelsäure und mit Natrium behandelt, liefert es Cymol.

Schotten.

**Einige neue Azofarbstoffe** von J. H. Stebbins (*Amer. chem. soc.* 1880, 446–448). Der Verfasser theilt mit, dass er folgende Farbstoffe dargestellt hat: Azo.m.Nitrobenzol- $\beta$ .Disulfonaphtol, p.Azosulfoxynaphtalin- $\alpha$ .Sulfoxyphenol, p.Azodimethylsulfoxybenzol-

$\alpha$ .Naphtol, p. Diazosulfoxyxylol -  $\beta$ . Naphtol, m. Azonitrobenzol-  
 $\alpha$ .Naphtol, p. Azosulfoxyxylol -  $\beta$ . Phenanthrol, p. Azosulfoxyxylol-  
 $\alpha$ . Dibromnaphtol, Azodinitrooxybenzol-p. Amidosulfoxynaphtalin und  
 p. Azosulfoxynaphtalin- $\beta$ . Naphtoldisulfosäure. Alle diese Farbstoffe  
 färben Nüancen von Gelb und Roth. Eingehend beschrieben ist keiner  
 derselben. Mylius.

**Ueber Alkaloid-Nitroprusside** von E. G. Davy (*Mon. scient.* 1881, 585). Der Verfasser hat gefunden, dass die Alkaloide mit der Nitroferidcyanwasserstoffsäure neutrale und saure Salze bilden. Einige dieser Salze sind sehr schwer löslich (das Strychninsalz in 847, das Brucinsalz in 736, das Chininsalz in 2500 Theilen Wasser) während die meisten sehr leicht löslich sind. Mylius.

**Ueber ätherische Oele** von Geissler (*Pharm. Centralh.* 1881, 223). Der Verfasser macht aufmerksam auf das Patent-Citronenöl und Pommeranzenöl von H. Hensel, die den charakteristischen Geruch des rohen Pommeranzen- und Citronenöls bedingenden Bestandtheile, welche von den Forschern bisher übersehen worden sind. Beide werden von Natrium angegriffen. Der sauerstoffhaltige Bestandtheil des Citronenöls hat ein Volumgewicht von 0,9003 und dreht bei 220mm langer Röhre  $+ 4.3^{\circ}$ , das Patent-Pommeranzenöl hat ein Volumgewicht von 0.9090 und dreht bei 220mm Rohrlänge  $+ 32^{\circ}$ . Beide Oele sieden bei  $215-220^{\circ}$ . Mylius.

**Ueber das ätherische Oel des Quendels** von P. Febve (*Compt. rend.* 92, 1290). Durch Fractioniren lässt sich das Quendelöl in einen farblosen unter  $200^{\circ}$  destillirenden und einen stark gefärbten oberhalb  $200^{\circ}$  siedenden Theil zerlegen. Ersterer besteht fast ganz aus einem bei  $175-177^{\circ}$  siedenden Cymol  $C_{10}H_{14}$  vom specifischen Gewicht 0.873 bei  $0^{\circ}$ , welches in rauchender Schwefelsäure ohne Wärmeentwicklung zu einer Sulfosäure sich löst. Der schwerer flüchtige Theil ist ein Gemenge von Kohlenwasserstoffen mit einem durch Natronlauge zu isolirenden Phenol von der Zusammensetzung  $C_{10}H_{14}O$ , das bei  $233-235^{\circ}$  siedet, in einer Kältemischung von Schnee und Kochsalz nicht erstarrt, das specifische Gewicht 0.988 bei  $0^{\circ}$  besitzt und mit Chloracetyl ein bei  $244-245^{\circ}$  siedendes Acetat  $C_{10}H_{13}O \cdot C_2H_3O$  liefert (vergl. E. Jahns *d. Ber.* XIII, 1141). Pinuer.

**Ueber das Drehungsvermögen des künstlichen Codeins** von E. Grimaux (*Compt. rend.* 92, 1228). Um weitere Beweise für die völlige Identität des natürlich vorkommenden und des synthetisch dargestellten Codeins beizubringen, hat Verfasser das Rotationsvermögen der Basen bestimmt und es bei beiden negativ und in gleicher Stärke gefunden:  $[\alpha]_D = -130.34$  und  $-133.18$ . Pinuer.

**Ueber die giftigen Bestandtheile, das ätherische und das fette Oel von *Illicium religiosum*** von J. F. Eykmann (*Pharm.*

*Zeitschr. f. Russl.* 1881, 334—342, 349—357, 365—372). Die Früchte von *Illicium religiosum* (japanisch Sikimi) kommen zuweilen unter den Früchten des *Illicium anisatum* als eine in Folge ihrer Giftigkeit gefährliche Verfälschung vor. Da zunächst an den Früchten selbst für deren Untersuchung kein Material zu erhalten war, so wurden frische Blätter des Baumes mit Wasser destillirt, wodurch ätherisches Oel im Betrage von 0.44 pCt., vom specifischen Gewicht 1.006 bei 16.5° und einer Rotation  $[\alpha]_D = -8.6^\circ$  gewonnen wurde. Es besteht aus einem Terpen von 173—176° Siedepunkt und 0.855 specifischem Gewicht, welches mit Salzsäuregas nicht fest wird und eine Rotation von  $-22.5^\circ$  besitzt und 25 pCt. flüssigem Anethol, welches bei 174° schmelzende Nitranissäure lieferte. — Der Samen der Sikimi-Früchte, dessen Gehalt an fettem Oel 52.02 pCt. betrug, wurde mit Petroleumäther entfettet, und mit essigsaurem Spiritus (1 pCt.) ausgezogen, das Extract mit Chloroform ausgeschüttelt und dessen Verdampfungsrückstand mit Wasser ausgezogen. Diese Lösung mit Petroleumäther gereinigt und endlich nach dem Uebersättigen mit Kalium-Carbonat mit Chloroform ausgeschüttelt lieferte, nach dessen Verdampfung, eine amorphe Substanz, aus welcher durch Stehenlassen mit Salzsäure Krystalle von 175° Schmelzpunkt entstanden. Ob diese Substanz, Sikimin genannt, welche die giftigen Eigenschaften der Sikimifrüchte verursacht, eine Base ist, lässt die Abhandlung unentschieden.

Mylius.

## Physiologische Chemie.

**Untersuchungen über die Ausscheidungswege des Stickstoffs aus dem thierischen Organismus** von Max Gruber (*Zeitschr. f. Biologie* 16, 367—410).

I. Ueber die Methoden der Stickstoffbestimmung von Dumas und Will-Varrentrapp. Gegen Seegen und Nowak (*Sitzber. Akad. Wien* III, 71; *diese Berichte* XII, 1703) vertheidigt Gruber die Brauchbarkeit der Will-Varrentrapp'schen Stickstoffbestimmungsmethode für Fleisch und Erbsen. Er vergleicht die nach Dumas mit den Modificationen von Schneider (Nowak, *Sitzber. Akad. Wien* II, 64) erhaltenen Zahlen mit den nach Will-Varrentrapp meist ohne Anwendung der nach Gruber bei schneller Verbrennung nur in speciellen Fällen nöthigen Makris'schen Vorsichtsmaassregeln (*Ann. Chem.* 184, 371) erhaltenen.

II. Neuer Versuch über die Ausscheidungswege des Stickstoffs beim Fleischfresser. Bei einem 17.5 kg schweren Hund, welcher täglich neben 200 g Wasser 600 g Rindfleisch erhielt,