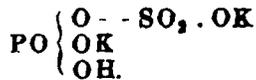


kann die Erscheinung nicht treffender wiedergeben, als wenn ich die Spirale mit der Zone der Flamme einer Kerze vergleiche, welche einem schwachen Luftströme ausgesetzt ist.

Bromdampf verhält sich ähnlich.

Academie, Sitzung vom 6. Mai.

Hr. Prinvault, Schüler Fremy's, hat durch Erhitzen von pyrophosphorsaurem Kalium mit Schwefelsäure das Salz einer Sulfophosphorsäure erhalten, und stellt dafür die Formel  $PO_3, 2(SO_3, KO)HO$  (alte Atomgewichte) auf. Die wahre Constitution dieses Salzes wird jedenfalls durch folgende Formel angedrückt



Reines Wasser zersetzt dasselbe in Phosphorsäure und schwefelsaures Kalium; aus phosphorsäurehaltigem Wasser kann es umkrystallisirt werden und stellt alsdann glänzende Blättchen dar, welche  $\frac{1}{2}H_2O$  enthalten. Das Wasser entweicht bei  $200^{\circ}$ ; stärker erhitzt liefert es Schwefelsäure und pyrophosphorsaures Kalium. Behandelt man saures Kaliumphosphat mit Schwefelsäure, so entsteht dasselbe Salz. Die entsprechende Säure bildet einen unkrystallisirbaren Syrup, der Albumin nicht coagulirt.

Beim Erhitzen von phosphorsaurem Kalium mit Borsäure scheint ein Phosphorborat zu entstehen.

Hr. Yvon theilte ein Verfahren zur Kupferbestimmung mit, welches dem oben angeführten sehr gleicht. Nur ist nach ihm, was übrigens sehr wahrscheinlich war, die Gegenwart von Zink durchaus nicht ohne Einfluss und muss in diesem Falle das Kupfer von dem Zink getrennt werden.

In Folge der letzten Mittheilung der HH. Dusart und Bardy baten die HH. Girard und G. de Laire die Academie um Erneuerung einer Commission zur Wiederholung ihrer Versuche. Die HH. Dumas, Wurtz und Cahours wurden gewählt und so wird wohl derartigen Arbeiten, wie die der HH. Dusart und Bardy, ein Ende gesetzt werden.

116. H. Schiff, aus Florenz am 15. Mai.

Die inzwischen erschienenen zwei Hefte der *Gazzetta chimica* enthalten zunächst einige weitere Mittheilungen von E. Paterno über die Benzyl-derivate des Phenols und Anisols, worin namentlich bestimmter nachgewiesen wird, dass das durch Einwirkung von Jodwasserstoff auf Benzylanisol erhaltene Benzylphenol mit dem direct

dargestellten identisch ist. — Aus den Berichten der Academie von Neapel werden Auszüge mitgetheilt aus Veröffentlichungen von De Luca über den Fäulnißprocess von Pflanzentheilen unter Wasser, über die Gase aus den Fumarolen der Solfatara von Pozzuoli und eine daselbst gefundene Concretion, im Wesentlichen Gyps und Ammoniakalaun. In den gelben Efflorescenzen von älteren Vesuvlaven hat De Luca kein Eisen, wohl aber Kupfer gefunden. — Palmeri hat in an der Kratermündung sich ansammelnden Sublimationen spectroscopisch Lithium und Thallium nachgewiesen.

Cannizzaro und Koerner haben den Anisalkohol mit dem isomeren Methylsaligenin verglichen. Der Anisalkohol wurde durch Einwirkung von weingeistigem Kali auf Anisaldehyd bei mittlerer Temperatur dargestellt. Die fest gewordene Masse wird durch Wassereinsatz verflüssigt, der Alkohol abdestillirt, worauf man 3 bis 4 Stunden einen Dampfstrom durchstreichen läßt. Derselbe dient nur zur Reinigung, da der Anisalkohol nicht mit dem Wasserdampf übergeht. Aus der erkalteten Flüssigkeit wird der Alkohol durch Aether ausgezogen. — Zur Bereitung des Methylsaligenins setzt man zur Lösung von Saligenin in Holzgeist die zur Bildung von  $C^6H^4 \begin{matrix} OK \\ | \\ CH^2OH \end{matrix}$  berechnete Menge von Kali und läßt dann mit Jodmethyl kochen. Das gebildete  $C^6H^4 \begin{matrix} O. CH^2 \\ | \\ CH^2. OH \end{matrix}$  wird ebenso ausgezogen wie der Anisalkohol, nur muss man zur Bindung von nicht umgewandeltem Saligenin etwas Kali zufügen. Methylsaligenin ist bei mittlerer Temperatur eine ölige Flüssigkeit, welche in einem Gemisch von Aether und Kohlensäure nur schwierig glasig erstarrt. Anisalkohol ist krystallinisch und schmilzt bei 25°. Ferner wurde gefunden:

	Anisalkohol.	Methylsaligenin.
Siedepunkt	258°,8 bei 760 <sup>mm</sup>	247°,5 bei 765 <sup>mm</sup>
Spec. Gewicht	1,1093 bei 26°.	1,1200 bei 23°.
	1,0507 bei 100°.	1,0532 bei 100°.

Ausserdem hat Blaserna die Brechungsindices für verschiedene Theile des Spektrums und für verschiedene Temperaturen bestimmt und dieselben für Methylsaligenin etwas höher gefunden als für Anisalkohol.

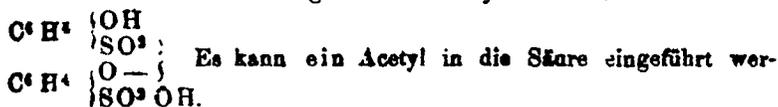
Pelloggio empfiehlt wiederholt die Electrolyse von mit Kleister und Salzsäure zu versetzenden jodhaltigen Flüssigkeiten zur Erkennung höchst geringer Mengen von Jodüren. In thierischen Flüssigkeiten ist die Reaction weniger empfindlich. — Beim Oeffnen der aus dem 9. Jahrhundert stammenden Grabesurne des S. Ambrosius in Mailand fand sich ein mit erdigen Substanzen vermischter Absatz von Farbstoffen, wahrscheinlich von den Gewändern herrührend. Frapolti,

Lepetit und Padulli fanden denselben aus Indigo und Gummilack bestehend. — Zum Nachweis des Fuchsin in damit gefärbten Getränken empfiehlt Romei das Ausschütteln mit Amylalkohol, bei Weinen nach Behandlung mit Bleiessig zur Fällung des Weinfarbstoffs. — Den Absatz aus einem Anfangs März dieses Jahres in Sicilien gefallenen sog. Blutregens fand Silvestri in Catania bestehend aus:

Rothem Eisenoxyd	75,1.
Calciumcarbonat	11,7.
Organischer Substanz	13,2.

Auch das Regenwasser enthielt im Liter 0,7 Gr. Salze gelöst. Nach A. Grimaldi (Sassari) zersetzen grüne Pflanzentheile die in Wasser gelöste Kieselsäure im Sonnenlichte unter Sauerstoffentwicklung. — A. Sobrero (Turin) untersuchte verschiedene Sorten piemontesischer Maulbeerblätter, auf ihren Wasser- und Aschen-Gehalt. — E. Bechi (Florenz) veröffentlichte Analysen der einzelnen Theile von gesunden und kranken Kartoffeln sowie der Erde, auf welcher sie wachsen. In den gesunden Kartoffeln findet er bedeutenden Mehrgehalt von Kalisalzen.

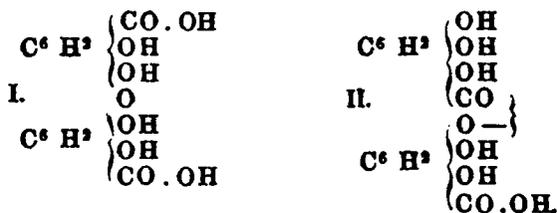
Ihr Correspondent hat im Anschluss an seine Versuche über Einwirkung von  $\text{POCl}_3$  auf Salicylsäure, dasselbe auf die Sulfophenylsäure (Para und Meta) einwirken lassen und dabei ein Anhydrid derselben erhalten. Nach Beendigung der Salzsäureentwicklung und nach dem Abdestilliren des  $\text{POCl}_3$  bleibt eine in Wasser leicht lösliche Masse. Dieselbe wird durch Zusatz von etwa  $\frac{1}{10}$  conc. Salzsäure fast vollständig gefällt. Nach mehreren Fällungen erhält man ein weissessstärkemehlartiges Pulver von der Zusammensetzung  $\text{C}^{12}\text{H}^{10}\text{S}^2\text{O}^7$ . Ein genaueres Studium der Sättigungscapacität, der chemischen Reactionen und der Einwirkung des Acetanhydrids führt zur Formel:



Es ist dies das erste Beispiel eines Anhydrids einer Sulfosäure. Merkwürdig ist, dass diese Verbindung fast alle Reactionen der Gerbsäure zeigt, mit Ausnahme der Eisenreaction, welche hell violettroth ist. Fällung der Eiweiskörper, der Alkaloide, gallertartige Fällung der Metallsalze, Ausscheidung aus der wässrigen Lösung durch Säuren und Salze, Entfärbung der Jodtinktur u. s. w. Ausser der Gerbsäure und diesem Anhydrid kenne ich keine Verbindung von ähnlichem Verhalten. — Ich bin im Augenblick damit beschäftigt eine Sulfopyrogallussäure darzustellen, welche durch  $\text{POCl}_3$  in die wirkliche Sulfogerbsäure übergeführt werden müsste.

Die Untersuchung über die Natur der Gerbsäure hat einen gewissen Abschluss erhalten dadurch, dass es mir gelungen ist aus

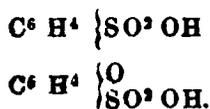
natürlichem Tannin zuckerfreie Digallussäure in namhafter Menge darzustellen und zwar durch Umwandlung in Acetylderivate und Trennung der löslichen Zuckerderivate von der schwer löslichen Acetylgerbsäure. Diese Acetylgerbsäure, sowie diejenige aus mit Arsensäure umgewandelter Gallussäure, enthalten indessen fünf Acetyle, während ich früher in die mit  $\text{POCl}^3$  dargestellte Digallussäure nur vier Acetyle einführen konnte. Ich dachte zunächst an eine Isomerie:



Ich habe darauf hin die Umwandlung mittelst  $\text{POCl}^3$  nochmals in allen ihren Phasen untersucht und es gelang mir die Widersprüche in befriedigender Weise zu lösen.

Das gelbe Produkt der Einwirkung von überschüssigem  $\text{POCl}^3$  auf Gallussäure ist eine Verbindung eigenthümlicher Art, nämlich Digallussäure  $\text{C}^{14}\text{H}^{10}\text{O}^9$  mit  $\text{POCl}$  (Residuum von  $\text{POCl}^3$ ) an der Stelle von  $\text{H}^2$ . Die Verbindung  $\text{C}^{14}\text{H}^8\text{O}^9\text{POCl}$  habe ich nahezu rein erhalten und analysirt. Mit Acetanhydrid behandelt liefert sie ein Triacetylderivat eines Anhydrids der Digallussäure; aber nach vorheriger Behandlung mit wenig Wasser ein Gemenge dieses Triacetylderivats mit dem Pentacetylderivat der Digallussäure. Ein solches Mischprodukt giebt in der That keine Eisenreaction, wie ich dies früher angab und enthält 32 bis 37 pCt. Acetyl, welche Zahlen mich früher zur Annahme einer Tetracetylgerbsäure und für die Gerbsäure zur Formel I des alkoholischen Anhydrids der Gallussäure führten. Nach den jetzt vorliegenden neueren Resultaten ist aber die Gerbsäure nach Formel II als ätherisches Anhydrid zu betrachten und dem entsprechend ist auch für die Ellagsäure ätherische Bindung anzunehmen. Für die Ruffgallussäure habe ich Ursache an meiner früheren Formel festzuhalten. Die Verbindung  $\text{C}^{14}\text{H}^8\text{O}^9 \cdot \text{POCl}$ , welche den Schlüssel zur Lösung der Widersprüche abgab, wurde auch direct aus Digallussäure und  $\text{POCl}^3$  bereitet und zeigte gegen Acetanhydrid genau dasselbe Verhalten.

Vielleicht bringt ätherische Anhydridbildung auch bei anderen Phenolsäuren die für Gerbsäure und für Sulfophenylanhydrid charakteristischen Eigenschaften hervor. Es existirt eine Verbindung, welche als alkoholisches Sulfophenylanhydrid aufgefasst werden kann, nämlich das Disulfoderivat des Phenyläthers:



Es wäre den verschiedenen Forschern, welche diese Verbindung in Händen hatten, gewiss aufgefallen, wenn sie die merkwürdigen Eigenschaften des ätherischen Anhydrids besäße.

Im Frühjahr 1871 haben sich die Herren Longuinine und Guareschi in meinem Laboratorium damit beschäftigt, Cymol durch Wasserstoffaddition in ein Tereben überzuführen. Es diente hierzu Cymol, welches ich selbst aus Cuminöl dargestellt hatte und es wurden nach mehrmaliger Fraktionirung nur die zwischen 175 und 180° siedenden Antheile benutzt. Das Cymol wurde in etwa sechs Vol. wässrigen Weingeists unter Zusatz von Aether gelöst und mehrere Wochen der Einwirkung von öfters erneuertem Natriumamalgam ausgesetzt, wobei zeitweise kleine Mengen Salzsäure zugefügt wurden. Bei nachheriger Fraktionirung ging in der That ein nicht unbedeutender Antheil unterhalb 170° über und durch öftere Fraktionirung konnte ein constant zwischen 159 und 161° siedender Theil abgesondert werden. Derselbe lieferte mit Alkohol und Salpetersäure Terpin, mit Salzsäure ein flüssiges Chlorhydrat, welches erst nach längerer Zeit Krystalle absetzte und hatte auch Geruch und Geschmack des Terpentinöls. Diese Resultate waren bereits Anfangs April 1871 erhalten worden, ich habe aber von deren Veröffentlichung abgerathen, weil Longuinine und Guareschi sich mit der blossen Fraktionirung des Cymols begnügt hatten und nicht dachten nachzuweisen, dass keinerlei Substanz von den Reactionen des Terpentinöls in jenem Cymol enthalten sei. Herr Longuinine hatte es deshalb übernommen die Versuche zu wiederholen. Da dies bis heute nicht geschehen konnte und da von zwei verschiedenen Seiten Terpentinöl in Cymol umgewandelt wurde, so mache ich diese kurze Anzeige der Resultate von L. u. G., derselben eine weitere Bestätigung vorbehaltend. — In diesen letzten Tagen habe ich noch das spec. Gewicht des Terebens zu 0,868 bei 16° bestimmt, habe gefunden, dass es sich gegen Jod wie anderes Terpentinöl verhält, dass es dem Urin den bekannten Veilchengeruch ertheilt und dass es linksdrehend ist, während der kleine Rest an Cymol inaktiv befunden wurde. Sollte Letzteres sich mit anderen Cymolpräparaten bestätigen lassen, so wäre es natürlich von grösster Wichtigkeit. In Anbetracht derselben möchte ich Chemiker, welche reines Cymol besitzen, ersuchen zur Entscheidung dieser Frage mitzuwirken resp. ihr Cymol der Einwirkung des Natriumamalgams zu unterwerfen, da mir die Umwandlung des Cymols in aktives Terpentinöl durch diesen einen Versuch keineswegs endgültig festgestellt erscheint.