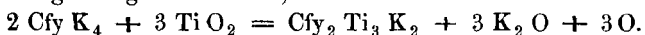


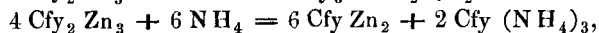
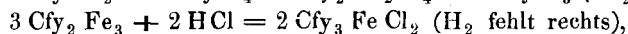
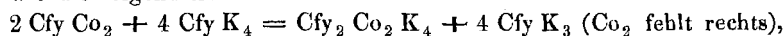
Ein grosser Fehler in der Arbeit Wyruboff's liegt übrigens in den Formeln der Verbindungen. Formeln wie $\text{Cfy Bi}_2, 5\text{H}_2\text{O}$;

$\text{Cfy Cu}_2\text{K}_3, 6\text{H}_2\text{O}$; $\text{Cfy Sn}_5, 18\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$; $\text{Cfy}_4\text{Sn}_9, 25\text{H}_2\text{O}$;
 $\text{Cfy}_2\text{Mo}_3\text{K}_4, 40\text{H}_2\text{O}$; $\text{Cfy Mo}_4, 20\text{H}_2\text{O}$; $\text{Cfy}_3\text{Ni}_6\text{K}_2, \text{Cfy K}_4, 13\text{H}_2\text{O}$;
 $\text{Cfy}_2\text{Nb}_{16}\text{K}, 67\text{H}_2\text{O}$; $\text{Cfy Nb}_{12}\text{K}_2, 39\text{H}_2\text{O}$; $\text{Cfy}_2\text{Ti}_3\text{K}_3, 11\text{H}_2\text{O}$;
 $\text{Cfy W}_3\text{K}_2, 20\text{H}_2\text{O}$; $3\text{Cfy U}_2, \text{Cfy K}_2, 12\text{H}_2\text{O}$ können auf keine Weise gedeutet werden. Gegen meine Formel einer Titanverbindung, $\text{Cfy}_2(\text{TiO})_3\text{K}_2$, wendet er ein, dass der Sauerstoffgehalt darin ganz hypothetisch ist; $\text{Cfy}_2\text{Ti}_3\text{K}_2$ wäre richtiger gewesen. Wie will aber Hr. Wyruboff die Bildung einer solchen Verbindung aus Ferrocyankalium und Titansäure erklären? Sie sollte dann von Oxydationserscheinungen begleitet werden, denn



Es hätte Hr. Wyruboff durch Wasserstoffbestimmungen beweisen sollen, dass in allen den oben genannten Verbindungen der Sauerstoffgehalt sich nur als Wasser vorfindet.

Ganz wie Hr. Wyruboff sich unmöglicher Formeln bedient, sträubt er sich auch nicht unmögliche Reaktionsformeln anzustellen, wie die folgenden:



(Ammon als NH_4 bezeichnet!)

Es ist sehr schade, dass Hr. Wyruboff durch Fehler, wie die oben genannten, das Verdienstvolle in seiner Abhandlung verdunkelt hat. Wenn man in einer Arbeit grosse Fehler vorfindet, so liegt immer der Gedanke nahe, dass auch das Uebrige von Fehlern nicht ganz frei ist.

Upsala, am 1. October 1876.

395. E. v. Gerichten: Ueber das Apiol.

(Mittheilung aus dem Laboratorium für angewandte Chemie der Universität Erlangen.)

(Eingegangen am 4. Octbr.; verlesen in der Sitzung von Hrn. E. Salkowski.)

Bei der Darstellung des Petersilienöls durch Destillation des Samens mit Wasser erhält man im Destillat ausser dem von mir weiter untersuchten Terpen¹⁾ einen allmählig in feinen Nadeln sich absetzenden Körper, den sogenannten Petersiliencampher oder das Apiol. Homolle u. Joret (Journ. d. Pharm. et d. Chim. XXVIII, p. 212) geben den Namen Apiol einem Gemenge verschiedener Körper, das

¹⁾ Diese Berichte IX, 258.

sie durch Extraction des Petersiliensamens mit Weingeist und Aether unter Anwendung von Bleiglätte als grünbraun gefärbtes Oel erhielten. Sie schlagen dieses sogenannte Apiol als Ersatzmittel der China in der Therapie vor. Es ist jedenfalls zulässig, den Namen Apiol für das krystallisirte ätherische Oel, den sogenannten Petersiliencampher, festzuhalten. Derselbe Körper lässt sich auch direct aus dem Samen durch Extraction mit Weingeist, Destillation und Digestion des Rückstandes mit Aether (Apiin bleibt ungelöst, in Lösung Apiol) erhalten¹⁾. Nach letzterer etwas modificirter Methode hatte Hr. Trommsdorff in Erfurt die Güte, mir ca. 20 Kilo Samen auf Apiol verarbeiten zu lassen. Das Apiol bildet sehr lange, weisse, spröde Nadeln von schwachem Petersiliengeruche. Es schmilzt bei 30° C.²⁾ und siedet bei ca. 300° C.; spec. Gew. = 1.015³⁾. Das Apiol löst sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Das geschmolzene Apiol braucht Wochen und Monate zum vollständigen Festwerden, durch Lösen in Weingeist aber erhält man leicht wieder die ursprünglichen Krystalle. Die Analysenresultate verschiedener Chemiker finden nach den Untersuchungen Lindenborn's³⁾ ihren einfachsten Ausdruck in der Formel $C_{12}H_{14}O_4$ (entsprechend C = 64.8 pCt., H = 6.3 pCt., O = 28.8 pCt.). Weitere Anhaltspunkte für die Annahme dieser Formel fehlen. Th. Martius⁴⁾ erhielt bei Einwirkung von Salpetersäure auf Apiol weder Oxalsäure noch Pikrinsäure, Rump dagegen beide Säuren, Lindenborn blos Oxalsäure, keine Pikrinsäure und ausserdem einen gelben, harzähnlichen Körper, der auf Platinblech erhitzt schwach verpufft und ein Nitrokörper zu sein scheint ohne saure Eigenschaften. Natrium wirkt auf das geschmolzene Apiol nicht ein. Concentrirte Schwefelsäure löst das Apiol mit blutrother Farbe (scharfe Reaction); Wasser scheidet aus dieser Lösung einen braunen Körper aus, der sich in Alkalien mit blaugrüner Farbe löst, die allmählig in Schmutzigbraun übergeht. Ein krystallisirbarer Körper war auf diesem Wege nicht zu erhalten (Lindenborn). Concentrirte wässrige Kalilauge wirkt nicht auf Apiol ein. Bei zwölfstündigem Erhitzen von Apiol mit alkoholischer Kalilösung am Rückflusskühler und darauf folgendem Verdünnen mit Wasser scheiden sich allmählig perlmutterglänzende, rhombische Blättchen ab. Diese werden durch Umkrystallisiren aus Weingeist gereinigt. Ein weiterer eigentlicher Spaltungskörper konnte nicht nachgewiesen werden. Der neue Körper schmilzt bei 53.5° C. und erstarrt wieder bei 46° C., löst sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Er wird von wässriger Kalilauge nicht angegriffen; bei vorsichtiger Oxydation mit Chromsäure

¹⁾ Rump, Buchn. Repert. 56, 21, 1836.

²⁾ Blanchet u. Sell, Ann. d. Pharm. VI, 301, 1833.

³⁾ Lindenborn, Inauguraldissert. Würzburg 1867.

⁴⁾ Ann. d. Pharm. IV, 267, 1832.

mischung erhält man schöne Nadeln eines nicht weiter untersuchten Körpers, mit übermangansaurem Kali scheiden sich über 100° schmelzende, ebenfalls nicht weiter untersuchte Blättchen ab. Mit Chloroform und concentrirter Schwefelsäure giebt der aus Apiol und alkoholischem Kali erhaltene Körper eine anfangs schön rothviolette, allmählig grün werdende Färbung. Die Analyse ergab: C = $\begin{cases} 64.9 \\ 65.6 \\ 65.8 \end{cases}$

H = $\begin{cases} 5.6 \\ 5.4 \\ 5.5 \end{cases}$. Eine Formel für diesen Körper zu geben, bin ich aus

Mangel an Anhaltspunkten für die Molekulargrösse des Apiols noch nicht im Stande. Mit verdünnter Salpetersäure gekocht, giebt dieser Körper unter energischer Reaction eine gelbe Lösung, aus welcher sich beim Verdünnen mit Wasser und Erkaltenlassen weissgelbe, krystallinische Flocken ausscheiden. In Lösung bleibt Oxalsäure. Aus der alkoholischen Lösung des ersteren Reactionsproductes krystallisiren schöne, lange, diamantglänzende, gelbe Nadeln, die in heissem Wasser fast unlöslich sind, sich leicht lösen in Alkohol und Aether. Sie schmelzen bei 114° C. und die geschmolzene Masse erstarrt sehr rasch wieder. In kochender Kalilauge lösen sie sich allmählig mit intensiv purpurrother Farbe und lassen sich schon durch Kohlensäure in gelben Flocken aus dieser Lösung wieder abscheiden. Nascirender Wasserstoff (Natriumamalgam) entfärbt die kalische Lösung. Mit der weiteren Untersuchung dieser Körper bin ich soeben beschäftigt und werde seiner Zeit der Gesellschaft darüber Mittheilung machen.

Erlangen, im September 1876.

396. J. Piccard und A. Humbert: Ueber eine Resorcindisulfosäure. (Eingegangen am 6. October; verl. in der Sitzung von Hrn. E. Salkowski.)

Bei der grossen Wichtigkeit, welche das Resorcin in neuerer Zeit erlangt hat, schien es uns von Interesse, seine Sulfoderivate, über welche nur Weniges bekannt ist, näher zu untersuchen. Ueber ein erstes gut definirtes Produkt wollen wir heut berichten.

Wird in warme englische Schwefelsäure festes Resorcin eingetragen, so löst es sich anfangs reichlich auf, und sehr bald darauf scheidet sich ein krystallinischer Körper wieder aus, welcher seiner Entstehung nach Verschiedenes sein könnte: unverändertes oder condensirtes Resorcin, ein Additionsproduct, ein Sulfon, eine Sulfosäure u. s. w.

Malin, von welchem die einzige uns bekannte Erwähnung dieses Körpers herrührt (Lieb. Ann. 1866. CXXXVIII. 81), scheint sich für die Annahme einer blossen Addition entschieden zu haben, indem er