

entsteht eine gelbbraune Flüssigkeit, aus welcher jedoch selbst bei längerem Stehen nichts auskrystallisirt. Durch Ausschütteln mit Aether und Verdunsten der Letztern, erhält man das Chinhydron jedoch als ein Conglomerat von feinen, fast schwarzen Nadeln, welche, im durchfallenden Lichte violett, im reflectirten einen gelblichen Metallschimmer zeigen. Die Verbindung, deren Schmelzpunkt bei 52°C . liegt, löst sich ziemlich leicht mit braungelber Farbe in Wasser. Die ätherische Lösung ist hellgelb gefärbt.

Leiden, Universitäts-Laboratorium.

213. Ernst Schmidt: Mittheilungen.

(Eingegangen am 27. April.)

1. Zur Kenntniss der flüchtigen Säuren des Crotonöls von J. Berendes.

Als Säuren des Crotonöls waren früher von Schlippe ¹⁾ neben Stearin-, Palmitin-, Laurin-, Myristicinsäure, die Croton-, Angelica- und Oelsäuren bezeichnet worden, während Geuther und Fröhlich ²⁾ in der Mutterlange der Crotonseife die Gegenwart von Essigsäure, Buttersäure, Valeriansäure und Tiglinsäure dartheten. In Bezug auf letzteren Körper sprachen sie die Vermuthung aus, dass es möglich sei, dass er mit der von Frankland und Duppa ³⁾ dargestellten Methylocrotonsäure identisch sei.

Um letztere Frage zu entscheiden habe ich Hrn. Johannes Berendes veranlasst beide Säuren darzustellen und sie in ihren Eigenschaften zu vergleichen und bin ich nach nachstehender Zusammenstellung zu der Ueberzeugung gelangt, dass beide Körper in der That identisch sind.

Beide Säuren scheiden sich aus wässriger Lösung bei freiwilliger Verdunstung in farblosen, tafelförmigen Krystallen von eigenthümlichem, benzoëartigem Geruch ab. Die Krystallform, Winkel, sowie die optischen Eigenschaften lassen keine Verschiedenheiten erkennen. — Der Schmelzpunkt beider Körper liegt bei 64° , der Siedepunkt bei $196\text{--}197^{\circ}$ (uncorr.).

Die Kalksalze krystallisiren in blättrigen, zu Warzen gruppirten Massen, welche 3 Mol. Krystallwasser enthalten, die über Schwefelsäure nicht abgegeben werden.

Die Barytsalze enthalten 4 Mol. Krystallwasser, welche schon bei gewöhnlicher Temperatur theilweise entweichen. Die Krystall-

¹⁾ *Annal. d. Chem.* 105, 1.

²⁾ *Zeitschr. f. Chem.* 6, 549.

³⁾ *Annal. d. Chem.* 136, 9.

form ist ähnlich dem Kalksalz, und sind die Blättchen häufig besser ausgebildet.

Die Silbersalze sind krystallinische, weisse Niederschläge. Die Aethyläther siedend beide bei $154-156^{\circ}$. Besondere Verschiedenheiten im Geruch waren nicht zu bemerken.

Kalihydrat lieferte beim Schmelzen mit beiden Säuren Propionsäure und Essigsäure.

Nascirender Wasserstoff (Natriumamalgam) zeigte nach 8 Tagen noch keine Einwirkung.

Brom liefert, unter Wasser mit jenen Säuren zusammengebracht, unter Erwärmung schwere ölige Flüssigkeiten, welche unter Wasser sich wochenlang unverändert erhalten. Bringt man jedoch die Mischung nach der Einwirkung über Schwefelsäure, so erstarren die Tropfen zu einer strahlig krystallinischen Masse, welche nach der Analyse als Dibromvaleriansäure (Dibrommethyläthyleessigsäure) zu betrachten ist. Methylcrotonsäure und Tiglinsäure zeigen hierbei ein ganz analoges Verhalten; der Schmelzpunkt der aus beiden erhaltenen Bromverbindungen wurde bei $82-83^{\circ}$ gefunden. Fittig¹⁾ fand $83-83.5^{\circ}$ für die aus der Tiglinsäure des römischen Kamillenöls in Schwefelkohlenstoff bereitete Bromverbindung; Jaffé²⁾ 77° , (aus Angelicasäure). Neben diesen festen Produkten entstehen jedoch in beiden Fällen noch kleine Mengen öliger Flüssigkeit, deren Natur vorläufig nicht untersucht wurde. — Rauchende Jodwasserstoffsäure liefert ebenfalls dieselben Produkte, welche durch die Analyse als Monojodvaleriansäuren (Monojodmethyläthyleessigsäure) von Schmelzpunkten 86.5° erkannt wurden.

Jodwasserstoffsäure und amorpher Phosphor führt beide Säuren beim Erhitzen auf 160° in Methyläthyleessigsäure vom Siedepunkte $173-175^{\circ}$ über, welche übereinstimmend mit den Angaben von Wislicenus³⁾ ein unkrystallisirbares Barytsalz lieferten.

Von den höher als die Tiglinsäure siedenden Verbindungen, — das Thermometer steigt allmählig bis über 250° , — ist zunächst eine bei 204° siedende Flüssigkeit untersucht worden, welche bei den Analysen Zahlen lieferte, die scharf mit der Formel $C_6H_{10}O_2$ übereinstimmen. Es muss jedoch unentschieden bleiben, ob jene Säure mit der Pyroterebinsäure oder der Hydrosorbinsäure zu identificiren ist.

Auch die noch höher siedenden Antheile der flüchtigen Säuren des Crotonöls enthaltene weitere Glieder der Oelsäure und nicht der Fettsäurereihe, jedoch wurden hiervon nur so kleine Mengen erhalten, dass auf eine weitere Untersuchung verzichtet werden musste.

¹⁾ Diese Berichte X, 516.

²⁾ Annal. d. Chem. 135, 291.

³⁾ Diese Berichte VIII, 1036.

Von Säuren der Fettsäurereihe wurden Ameisensäure, Essigsäure und Isobuttersäure (durch das Kalksalz gekennzeichnet) isolirt. Die Analyse des bei 174—175° siedenden Antheils gab in Gestalt des Kalk- und Silbersalzes Zahlen, welche sowohl mit der Formel $C_5H_{10}O_2$, als auch mit $C_5H_8O_2$ übereinstimmten. Eine nähere Untersuchung des in langen Nadeln krystallisirenden Kalksalzes lehrte jedoch, dass in demselben eine molekulare Vereinigung von 1 Mol. valeriansaurem und 1 Mol. tiglin-saurem Calcium vorlag, entsprechend also jenen Salzen, welche neuerdings verschiedentlich beobachtet wurden. Dass die betreffende Valeriansäure als Isopropylsigsäure zu charakterisiren ist, scheint daraus hervorzugehen, dass beim Zusammenbringen von reiner Isopropylsigsäure (aus Isobutylcyanid) mit Tiglinsäure dasselbe Kalksalz in gleicher Krystallform und gleichem Wassergehalt (25—26 pCt.) erhalten wurde.

Eingehendere Mittheilungen über diese Untersuchungen wird Hr. Berendes anderen Ortes machen.

II. Prüfung des Bienenwachses auf Harz.

Bei der in der Neuzeit mehr und mehr überhand nehmenden Verfälschung des gelben Bienenwachses mit Fichtenharz, dürfte es nicht ohne Interesse sein auf eine Modification der Donath'schen Methode ¹⁾ aufmerksam zu machen, welche gestattet, selbst die relativ kleinsten Mengen von Fichtenharz in dem Wachs mit Schnelligkeit und Sicherheit zu entdecken. Die Ausführung ist folgende: 5 Grm. des zu untersuchenden Wachses werden in einem Kolben mit der vier- bis fünf-fachen Menge roher Salpetersäure (spec. Gew. 1.32—1.33) zum Sieden erhitzt und eine Minute lang darin erhalten; hierauf fügt man ein gleiches Volum kaltes Wasser und unter Umschütteln dann so viel Ammoniak hinzu, bis die Flüssigkeit stark danach riecht. Giesst man hierauf die alkalische Flüssigkeit von dem ausgeschiedenen Wachs in ein cylindrisches Gefäss, so besitzt dieselbe bei reinem Wachs nur eine gelbe Farbe, bei Wachs, welches mit Harz verfälscht ist, in Folge der entstandenen Nitroprodukte, dagegen eine mehr oder minder intensive rothbraune Färbung. Da die Methode eine colorimetrische ist, so wird es sich empfehlen gleichzeitig ein notorisch reines Wachs, welches ja in kleinen Quantitäten zum Vergleich leicht zu beschaffen und hierzu aufzubewahren ist, in analoger Weise zu behandeln und wird man dann schon bei dem Kochen mit Salpetersäure beobachten, dass bei harzhaltigem Wachs die Einwirkung eine ungleich heftigere ist als bei dem harzfreien.

Ein Zusatz von 1 pCt. Colophonium liess sich so noch mit grosser Schärfe erkennen.

¹⁾ Jahresb. d. Fortschr. d. Ch. u. Pharm. 1872, 408.

III. Krystallform des Brucins.

Gelegentlich meiner Untersuchungen über die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Alkaloïde, war ich in den Besitz schön ausgebildeter Brucinkristalle gekommen. Da krystallographische Bestimmungen über diese Pflanzenbase nicht vorlagen, übergab ich dieselben Herrn Lüdecke zur Messung, welcher mir hierüber gütigst Folgendes mittheilte:



Das Brucin krystallisirt in nebenstehenden Täfelchen; die Flächen c und a stehen senkrecht zu b; da c und a cylindrisch gekrümmt sind, so konnten die Winkel nicht sehr scharf bestimmt werden, doch fand sich

$$c : b = 89^{\circ} : 91^{\circ} \text{ und}$$

$$a : b = 88^{\circ} : 91^{\circ}.$$

c bildet mit a einen Winkel von $132^{\circ}, 32\frac{1}{2}'$ (Mittel aus 23 Messungen); da c und a scharfe, aber in die Länge gezogenen Bilder, wegen ihrer cylindrischen Krümmung gaben, so ist diese Messung genau.

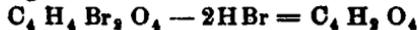
Die Auslöschung d bildet einen kleinen Winkel mit der Kante a/b; es dürfte daher das Brucin im monoklinen System krystallisiren.

Halle a. S., im April 1877, Universitäts-Laboratorium.

214. E. Randrowski: Ueber Acetylendicarbonsäure.

(Eingegangen am 27. April)

In seinen schönen Untersuchungen über organische Säuren¹⁾ führt Kékulé als Zersetzungsprodukte der Dibrombernsteinsäure resp. dibrombernsteinsaurer Salze an: Monobromäpfelsäure, Monobrommaleinsäure und Weinsäure. Dagegen gelang es ihm nicht, die vierte der möglichen Zersetzungsweisen der Dibrombernsteinsäure, nämlich die nach der Gleichung



zu realisiren.

Die Säure von der Formel $C_4 H_2 O_4$ würde mehrfaches Interesse darbieten und zwar 1) als eine Säure von höchst merkwürdiger Zusammensetzung. Die Eigenschaften, chemisches Verhalten etc. einer solchen Säure könnte ein ganz interessantes Kapitel in der Geschichte der ungesättigten Verbindungen abgeben. 2) Es war zu hoffen, dass beide Dibrombernsteinsäuren dieselbe Acetylendicarbonsäure liefern werden, was jedenfalls einen gewichtigen Grund zu den schon vorhandenen über die Constitution der Dibrombernsteinsäuren resp. Fumar-

¹⁾ Ann. Chem. u. Pharm., Supptbd. I, 359.