

Die Entstehung derselben aus der Platotetranitrosylsäure erhellet aus der Gleichung:



Das Kaliumsalz wurde durch Sättigung der Säure mit Kaliumcarbonat erhalten und krystallisirt in kleinen, schiefen, länglich vierseitigen Tafeln, welche sich im warmen Wasser ziemlich leicht lösen, aber beim Erkalten der Lösung sogleich wieder auskrystallisiren. Das Salz ist perlmutterglänzend, chromgelb, luftbeständig und verliert bei 100° nur sein Wasser.

A n a l y s e:

1) 0.5085 Gr. gepressten Salzes verloren 0.017 Gr. Wasser bei 100° und gaben nach Abtreiben mit Schwefelsäure einen Glührückstand von 0.408 Gr., woraus Wasser 0.145 Gr. Kaliumsulfat = 0.0651 Gr. Kalium löste und 0.263 Gr. Platin hinterliess.

2) 0.274 Gr. Salz gaben bei der Stickstoffbestimmung nach Dumas' Verfahren 18.5 Cc. Stickstoff bei 11.5° und 0.7735 M.

In Procenten:

	Gefunden.		Berechnet nach der Formel:	
	I.	II.	$\text{K}_4 \cdot 8 \text{NO}_2 \cdot \text{Pt}_3 \text{O} + 2 \text{H}_2 \text{O}$	
Kaliumsulfat + Platin	80.26	—	$2 \text{K}_2 \text{SO}_4 + \text{Pt}_3$	942.4 80.52
Kalium	12.80	—	K_4	156.4 13.36
Platin	51.72	—	Pt_3	594.0 50.75
Stickstoff	—	8.18	N_8	112.0 9.57
Sauerstoff	—	—	O_{17}	272.0 23.24
Wasser	3.34	—	$2 \text{H}_2 \text{O}$	36.0 3.08
				1170.4 100.00.

Bisher habe ich nur die freie Säure und ihr Kaliumsalz untersuchen können; da ich aber nunmehr beinahe $\frac{1}{2}$ Kilo Bariumplatonitrit vorrätbig habe, so bin ich im Stande die Untersuchung unmittelbar weiter auszudehnen.

Upsala, Universitäts-Laboratorium, 11. Mai 1877.

240. H. B. Heill: Ueber einige Produkte der Destillation des Holzes bei niedriger Temperatur.

(Vorläufige Mittheilung.)

Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. G. Krämer.

Als ich im December vorigen Jahres eine in Brooklyn N. J. gelegene Holzessigfabrik besuchte, in welcher das Holz bei einer durch Thermometer sorgfältig unter 200° gehaltenen Temperatur destillirt wurde, bemerkte ich, dass bei der Rectification des Rohproductes ein schweres, in Wasser wenig lösliches Oel mit den Wasserdämpfen übergeng, und durch die Liberalität des Hrn. Dr. Squibb, des Super-

intendenten der Fabrik, habe ich eine reichliche Menge desselben zur Untersuchung erhalten. Die ersten Resultate dieser Untersuchung erlaube ich mir der Gesellschaft jetzt mitzutheilen, da ein eingehendes Studium längere Zeit in Anspruch nehmen muss. Ich werde meine Studien auch auf andere bei niedriger Temperatur erhaltenen Produkte ausdehnen, um einen Vergleich mit den auf gewöhnlicher Weise erhaltenen zu ermöglichen, da ich eine Collision mit Hrn. Krämer nach einer mir freundlichst mitgetheilten Meinung nicht zu befürchten habe.

Das mir zur Untersuchung gegebene Oel war röthlich gelb und von eigenthümlichem Geruch. Mit Chlorcalcium getrocknet der Destillation unterworfen, fing es bei etwa 100° zu sieden an, das Thermometer stieg aber sogleich auf 160° , blieb zwischen 160 — 170° stehen, bis die Hauptmenge übergegangen war und stieg alsdann wieder rasch bis zu 200° hinauf. Nach einigemal wiederholtem Fractioniren liess sich eine etwa 60 pCt. des angewandten Oeles betragende, zwischen 160 — 165° siedende Fraction abscheiden, von welcher der grösste Theil bei 162° siedete. Die fast farblose, das Licht stark brechende, nach Bittermandelöl riechende Flüssigkeit liess sich ohne Schwierigkeit als Furfurol erkennen, dessen Identität durch Ueberführen in Furfuramid, Furfurin, Brenzschleimsäure u. s. w. mit charakteristischen Eigenschaften leicht zu constatiren war.

Die von verschiedenen Seiten im hiesigen Laboratorium angefangenen Arbeiten über die Derivate des Furfurols werden nach der in diesen Berichten (X, 355) veröffentlichten Mittheilung von Baeyer natürlich nur in jener Richtung fortgesetzt, die uns noch frei steht.

Das Auftreten von Furfurol unter den Produkten der Destillation des Holzes ist nicht neu. Völkel¹⁾ hat es im rohen Holzessig gefunden, doch scheinbar in sehr geringer Menge. Leider bin ich noch nicht im Stande, die Quantität des bei dieser niedrigen Temperatur gebildeten Furfurols auch nur annähernd zu schätzen, sie muss jedoch ziemlich beträchtlich sein, um sich aus dem wässerigen Destillat freiwillig auszuschcheiden.

Das rohe Oel nahm, mit verdünnter Natronlauge geschüttelt, sogleich eine hochgelbe Farbe an, trübte sich bald und liess, nach längerem Stehen einen gelben Niederschlag fallen, der, in siedendem Alkohol aufgenommen, beim Erkalten in schönen Nadeln krystallisirte. Die bei der Destillation gewonnenen Fractionen zeigten dasselbe Verhalten, bei den niedrigeren Fractionen war jedoch ein Anhäufen der gelben Farbe gebenden Körpers zu bemerken. Ich versuchte deshalb diesen Körper durch Destillation abzuscheiden, fand aber nach langem Fractioniren eine Trennung von dem Furfurol auf diesem

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 86, 66.

Wege unmöglich. Zwar enthielt zuletzt eine von 156—160^o gesammelte Fraction grössere Mengen desselben, bei weiterer Destillation wurde er jedoch unter Verkohlung zersetzt. Ebensovienig ist es mir bis jetzt gelungen, ihn durch Natriumbisulfit-Lösung oder verschiedene Lösungsmittel von dem Furfurol zu trennen. Ich musste also einstweilen auf seine Abscheidung verzichten und mich mit der von ihm sich ableitenden Substanz begnügen.

Für die Reindarstellung dieses gelben Körpers habe ich es zweckmässig gefunden, das rohe Oel ohne es weiter zu trocknen durch einige Destillationen von den hoch siedenden Antheilen theilweise zu befreien. Das unter 175^o aufgefangene Destillat, ungefähr 85 pCt. des angewandten Oeles betragend, wird alsdann unter Abkühlen mit Natronlauge (1 : 4) geschüttelt, nach kurzer Zeit von der Lauge getrennt, mit wenig Wasser nachgewaschen und im Dampfstrom destillirt. Nachdem alles Flüchtige übergegangen ist, bleibt ein rothes Oel im Kolben zurück, das beim Erkalten meistens fest wird. Behandelt man dessen Rückstand mit kaltem Alkohol, so löst sich das durch die Zersetzung des Furfurols entstandene rothe Oel unter Zurücklassen von Krystallen des gelben Körpers, die einigemal aus siedendem Alkohol umkrystallisirt werden.

Die Eigenschaften dieses Körpers sind folgende. Lange, orangefarbene Nadeln, die bei 162^o schmelzen, bei höherer Temperatur nicht unzersetzt flüchtig, im langsamen Luftstrom leicht sublimirbar, in Kalilauge (verdünnter wie concentrirter) unlöslich; in concentrirter Schwefelsäure mit prächtig purpurner, in concentrirter Salzsäure mit purpurrother, in Eisessig mit gelber Farbe löslich. In Aether und Schwefelkohlenstoff ist er ziemlich schwer löslich, sehr wenig in kaltem, leicht in kochendem Alkohol. Von feducirenden Mitteln wird er scheinbar nicht verändert. Nach den Eigenschaften, sowie der Art und Weise seiner Entstehung kann es kaum zweifelhaft erscheinen, dass diese Körper das von Seaulan ¹⁾ entdeckte, von Apjohn und Gregory ²⁾ näher untersuchte Pyroxanthin ist.

Die Verbrennung mit Sauerstoff und Kupferoxyd gab auch Zahlen, die nur unwesentlich von denen abweichen, die Apjohn und Gregory erhalten haben.

Ueber die Natur dieses schönen Körpers, sowie die flüchtige Verbindung, aus er welcher erhalten wird, müssen spätere Versuche entscheiden.

Aus der von dem Furfurol getrennten Natronlauge ist es mir gelungen, ausser etwas Brenzschleimsäure nur eine kleine Menge eines noch nicht näher untersuchten Oeles abzuscheiden, das stark nach

¹⁾ Gmelin's Hausbuch VII, 156.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 21, 148.

geräucherten Fischen riecht, und sich leicht mit Wasserdämpfen verflüchtigt. Den höher siedenden Portionen habe ich auch bis jetzt nur wenig Aufmerksamkeit schenken können. Beim Fractioniren steigt das Thermometer bis über 275^o, ohne irgendwo merklich anzuhalten. Ich hoffe bald der Gesellschaft weitere Mittheilungen machen zu können.

Harvard College, 8. April 1877.

241. R. Otto: Zur Darstellung des Benzolsulfhydrats aus Benzolsulfinsäure. Neue Methode der Ueberführung des Benzoldisulfids in Benzolsulfhydrat.

Aus dem Laboratorium des Polytechnikums (Collegium Carolinum)
zu Braunschweig.

(Verlesen in der Sitzung von Hrn. C. Scheibler.)

Die von Voigt angegebene Methode der Darstellung des Benzolsulfhydrats¹⁾, welche bekanntlich auf der Reduction des Chloranhydrids der Benzolsulfonsäure mittelst Zink und verdünnter Schwefelsäure beruht, liefert, worauf ich wiederholt aufmerksam gemacht habe²⁾, nur eine mässige Ausbeute.

Nicht allein, dass das Chloranhydrid wegen seiner Unlöslichkeit der Einwirkung des nascirenden Wasserstoffs schwer zugänglich ist und, indem es die Zinkstückchen umlagert, die Wasserstoffentwicklung beeinträchtigt, entzieht sich der bei der Destillation noch unzersetzt vorhandene Theil der Verbindung der Reduction, weil er dabei in Sulfonsäure und diese durch nascirenden Wasserstoff nicht in Sulfhydrat übergeführt wird.

Nachdem ich gemeinschaftlich mit Schiller gefunden hatte,³⁾ dass sich das Chloranhydrid der Benzolsulfonsäure leicht und glatt durch Einwirkung von Zinkstaub in das Zinksalz der Sulfinsäure (benzolschwefligsaures Zink) umwandeln lässt, habe ich den Vorschlag gemacht, bei der Darstellung des Sulfhydrats von diesem Salze oder dem daraus dargestellten Natriumsalze auszugehen. Ich empfahl, das rohe Zinksalz oder die Lösung des Natriumsalzes in kleinen Antheilen in ein Gemisch von Zink und Salzsäure einzutragen, für gute Abkühlung zu sorgen, weil sonst in Folge der Einwirkung der noch nicht reducirten Sulfinsäure auf das entstandene Sulfhydrat sich Benzoldisulfid bilde⁴⁾ und, wenn keine Absorption von Wasserstoff mehr

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 119, 142.

²⁾ Ebend. 149, 118 und diese Ber. IX, 1587.

³⁾ Diese Ber. IX, 1587.

⁴⁾ Vergl. diese Ber. IX, 1588. R. Schiller und R. Otto: Erklärung der Entstehung des Benzol- und Paratoluolsulfhydrats bei der Reduction der Chloranhydride des Benzols resp. Toluols mittelst Zink und Schwefelsäure u. s. w.