

holische Lösung eingedampft, hierauf in Wasser gegossen um das gebildete Jodkalium zu entfernen, die weisse Masse in Alkohol gelöst, so krystallisirt nach längerer Zeit der Aether aus, der durch oftmaliges Umkrystallisiren von den harzartigen Beimengungen getrennt werden kann.

Aus Alkohol krystallisirt derselbe in kleinen, zu Büscheln vereinigten Nadeln, die bei 72° schmelzen. Bei 100° getrocknet, entweicht der Krystallalkohol, und es bleibt eine dickflüssige Masse zurück, die nach einiger Zeit porzellanartig wird.

Die vom Alkohol befreite Masse gab folgende Zahlen:

0.0713 Gr. Substanz gaben 0.2125 Gr. CO_2 und 0.066 Gr. H_2O .

	Berechnet für $\text{C}_{26}\text{H}_{38}\text{O}_2$.	Gefunden.
C	81.67	81.27
H	9.94	10.28

Der Aether ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Aceton, Petroleumäther und Methylalkohol.

Die Versuche, ein krystallisiertes Nitroprodukt zu erhalten, führten zu keinem Resultat, ebensowenig gelang es ein gut charakterisiertes Bromderivat zu erhalten.

Oxydation des Dithymoläthans.

Wird Dithymoläthan mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure oxydirt, so erhält man ein gelbes Oel, welches mit Wasser dämpfen flüchtig ist und in der Vorlage zu gelben Krystallen erstarrt, die alle Eigenschaften des Thymochinons¹⁾ besitzen. Wird das Diacetyldithymoläthan mit Braunstein und Schwefelsäure oxydirt, so erhält man ebenfalls Thymochinon. Mit Chromsäure und Eisessig wird nur eine schmierige Substanz erhalten, die den Thymolgeruch zeigte.

65. O. R. Jackson u. H. B. Hill: Ueber die Mucobromsäure.

Vorläufige Mittheilung.

(Eingegangen am 7. Februar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

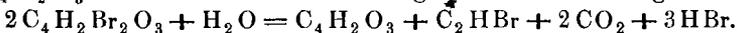
Vor einigen Monaten hat der Eine von uns in dem Nachlauf eines unter eigenthümlichen Umständen dargestellten Holzgeistes eine reichliche Menge Furfurols aufgefunden. Kurz darauf ist die erste Mittheilung Baeyer's²⁾ erschienen, in Folge deren die von unserer

¹⁾ Jäger (Inauguraldissertation, Bonn 1875), hat bei dieser Reaction ein Produkt erhalten, welches sich wie Thymochinon verhielt, aber bei 143° anstatt 45° schmolz und höchstwahrscheinlich aus theilweise polymerisirten Thymochinon bestand, vergl. Liebermann, diese Ber. X, 2177.

²⁾ Diese Berichte X, 355.

Seite angefangenen Arbeiten aufgegeben wurden ¹⁾. Da uns eine beliebig grosse Menge Furfurols zur Verfügung stand, wandten wir uns an den Hrn. Prof. Baeyer mit der Frage, ob wir unser Material nicht irgendwie verwerthen könnten, ohne ihm zu nahe zu treten, und erhielten zur Antwort die überaus gütige Aufforderung, die Mucobromsäure von Schmelz und Beilstein einem näheren Studium zu unterwerfen. Die ersten Resultate dieser Untersuchung erlauben wir uns der Gesellschaft hiermit vorzulegen.

Nach Schmelz und Beilstein ²⁾ spaltet sich die Mucobromsäure beim Kochen mit Barythydrat in Kohlensäure, Monobromacetylen, und eine Säure, deren Barytsalz in kaltem Wasser sehr schwer löslich ist. Diese Säure nennen sie Muconsäure, geben ihr die Formel $C_4H_2O_3$ und drücken ihre Entstehung durch die Gleichung aus:



Um diese Zersetzung genauer verfolgen zu können, haben wir sie auf folgende Weise ausgeführt. Eine gewogene Menge Mucobromsäure, die nach der von Limpricht ³⁾ gegebenen Methode dargestellt war, wurde in einen mit aufsteigendem Kühler versehenen Kolben gebracht und in wenig Wasser gelöst. Das obere Ende des Kühlers war mit einigen Waschflaschen verbunden, die mit einer aus reinem Kupfersulfat und metallischem Kupfer dargestellten ammoniakalischen Kupferoxydullösung gefüllt waren. Nachdem die in dem Apparat befindliche Luft durch reinen Wasserstoff verdrängt war, liessen wir eine gemessene Quantität titrirter Barytlösung einfliessen, erhitzen zum Sieden und verdrängten nach beendeter Einwirkung die gebildeten gasförmigen Produkte wiederum durch Wasserstoff. Wir bestimmten alsdann die Mengen der verschiedenen Produkte: a) des ausgeschiedenen kohlen sauren Baryts; b) des schwerlöslichen Barytsalzes, durch Abdampfen der von überschüssigem Barythydrat durch Kohlensäure befreiten Lösung gewonnen, c) des in den Waschflaschen als Bromammonium befindlichen Broms, d) das Volum des aus der gut ausgewaschenen rothen Kupferverbindung beim Erhitzen mit Chlorwasserstoffsäure sich entwickelnden Kohlenwasserstoffs. Nachdem wir den Versuch einige Male wiederholten mit je $2\frac{1}{4}$, $4\frac{1}{4}$ und 6 Molekülen BaO_2H_2 auf ein Molekül $C_4H_2Br_2O_3$, fanden wir, dass bei steigenden Mengen Barythydrat die Ausbeute an schwer löslichem Barytsalz zunahm, während die erhaltenen Mengen von Brom, von Kohlenwasserstoff und von kohlen saurem Baryt in etwa demselben Verhältniss abnahmen. Es finden also unter diesen Umständen zwei von einander unabhängige Zersetzungen statt; durch die eine wird das schwerlösliche Barytsalz, durch die andere der gebromte Kohlenwasserstoff

¹⁾ Diese Berichte X, 936.

²⁾ Ann. Chem. u. Pharm., III, Suppl. 280.

³⁾ Ann. Chem. u. Pharm. CLXV, 293.

gebildet. Wir konnten jedoch selbst bei grossem Ueberschuss von Barythydrat die Bildung von gebromtem Kohlenwasserstoff nicht ganz verhindern.

Da es uns zuerst von Wichtigkeit war, die Muconsäure näher kennen zu lernen, so haben wir das schwer lösliche Barytsalz unter Anwendung von 5 bis 6 Molekülen Barythydrat auf die oben beschriebene Weise dargestellt.

Bei langsamen Abdampfen der Lösung auf dem Wasserbade erhielten wir dünne Krusten, genau nach den Angaben von Schmelz und Beilstein, die kaum krystallinische Structur besaßen; beim raschen Einkochen dagegen über freiem Feuer schied sich das Salz zum grössten Theil in Form zarter, atlasglänzender Nadeln aus.

Die wässrige Lösung des Barytsalzes gab mit Bleizucker einen weissen, bald schön krystallinisch werdenden Niederschlag, unter dem Mikroskop als aus kleinen, rhombischen Täfelchen bestehend, leicht zu erkennen. Auf Zusatz von Silbernitrat fällt das Silbersalz in Gestalt kleiner, kurzer Nadeln nieder. Zur Analyse wählten wir das Bleisalz.

Die Analyse der bei 110° getrockneten Substanz ergab:

	Gefunden.	Berechnet für	
		C ₃ H ₂ O ₄ Pb	C ₄ O ₃ Pb.
Pb	67.22	66.99	68.32
C	11.18	11.65	15.84
H	0.88	0.65	—

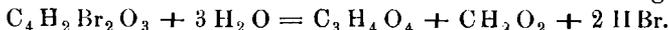
Die erhaltenen Zahlen stimmen also mit der Zusammensetzung des malonsauren Bleies überein.

Aus dem Bleisalz haben wir mittelst Schwefelwasserstoff die freie Säure gewonnen. Sie ist in Wasser leicht löslich, krystallisirt daraus in rhombischen, blätterigen Tafeln. Den Schmelzpunkt der aus Wasser umkrystallisirten Säure fanden wir, bei 131.5—132°, mit der Angabe von Heintzel ¹⁾ übereinstimmend.

Es ist zu bemerken, dass Schmelz und Beilstein die Formel C₄H₂O₃, auf zwei Wasserbestimmungen und eine Barytbestimmung gestützt, aufgestellt haben, und dass die Zahl, welche sie erhalten haben, nicht so sehr von dem Barytgehalt des wasserfreien malonsauren Baryts abweicht. — 68.6 statt der berechneten 67.8.

In den Mutterlaugen haben wir neben Brombarium ameisensauren Baryt leicht nachweisen können. Beim Erhitzen einer mit Silbernitrat versetzten, vom Bromsilber abfiltrirten Lösung erhielten wir sogleich eine starke Silberausscheidung.

Die Zersetzung der Mucobromsäure durch überschüssigen Baryt findet also ihren wahrscheinlichsten Ausdruck in der Gleichung:



¹⁾ Ann. Chem. u. Pharm. CXXXIX, 132.

Wir haben jedoch nur etwa die Hälfte des von dieser Gleichung verlangten malonsauren Baryts erhalten können und müssen jedenfalls die zweite, den gebromten Kohlenwasserstoff gebende Reaction genauer studiren, ehe wir uns bestimmter aussprechen.

Cambridge, Mass., Harvard College, 20. Januar 1878.

66. Victor Griessmayer: Bestimmung des Glycerins und Hopfenharzes im Biere.

(Eingegangen am 7. Febr.; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

300 Cc. Bier werden langsam im Wasserbade auf $\frac{1}{3} = 100$ Cc. eingedampft.

Man bringt den Rest in einen $\frac{1}{2}$ Literkolben mit engem Halse und dazu das doppelte Volumen Petroleumäther (200 Cc.). Man verschliesst nun den Kolben mit Daumen oder Stopfen und schüttelt 3—4 mal immer 5 Minuten ordentlich durch, lässt circa 3 Stunden absetzen und bringt nun die ganze Flüssigkeit in einen geräumigen Scheidetrichter. Hier bleibt sie ungefähr 3—4 Stunden. Dann lässt man die untere braune Flüssigkeit wieder in den $\frac{1}{2}$ Literkolben laufen. Die obere gelatinöse Masse nebst dem überschüssigen Petroleumäther bringt man in eine tarirte Glasschale und überlässt sie zunächst sich selbst.

Die Flüssigkeit im $\frac{1}{2}$ Literkolben wird wiederum mit neuen Mengen (200 Cc.) Petroleumäther behandelt wie oben, dann wieder in den Scheidetrichter gebracht, und nach 4—5 Stunden die untere, nun von Hopfenbestandtheilen befreite Flüssigkeit in den $\frac{1}{2}$ Literkolben abgelassen und sofort mit Barytwasser oder besser mit Bariumalkoholat alkalisch gemacht.

Aus der Glasschale, in welcher sich mittlerweile der überschüssige Petroleumäther vom ausgeschiedenen Hopfenharz scharf getrennt hat, wird ersterer abgossen und nunmehr die im Scheidetrichter restirende Masse hineingebracht.

Nach einigem Stehen giesst man die Flüssigkeit (Petroleumäther und Spülwasser) ab, bringt die Schale auf's Wasserbad und beendet die Trocknung über Schwefelsäure. Man wägt, zieht die Tara ab und findet so den Gehalt des Bieres an Hopfenharzen. Die im $\frac{1}{2}$ Literkolben befindliche alkalische Flüssigkeit wird nun in analoger Weise mit dem doppelten Volum einer Mischung von 2 Theilen absolutem Alkohol und 3 Theilen Aethyläther geschüttelt und geschieden. Die wasserhelle ätherische Flüssigkeit bringt man in ein Glaskölbchen und sofort in's Wasserbad, bis aller Aether verdunstet ist. Inzwischen wird die restirende Flüssigkeit nochmals mit derselben Menge obiger Aether-Alkohol-Mischung behandelt und die nach dem Ablas-