

Nencki (Neues Handwörterbuch) empfindlichsten Reaction auf Eiweissstoffe kennen lernen, da hierbei wenigstens zugleich entschieden worden wäre, ob diese Reaction auch vielleicht den Fermenten zukömmt oder nicht.

Barth findet schliesslich auf Grund der dargelegten Eigenschaften und der ermittelten chemischen Zusammensetzung des Fermentes, dass es nicht den Albuminaten zugerechnet werden darf; dasselbe habe auch ich am Schlusse meiner vorläufigen Mittheilung aus ähnlichen Gründen direct ausgesprochen und nicht „geglaubt“, wie Hr. Barth angiebt. Ich glaube somit dargethan zu haben, dass die wenigen, in meiner vorläufigen Mittheilung enthaltenen Resultate durchaus nicht so „wesentlich“ verschieden sind von den betreffenden Angaben der ausführlichen M. Barth'schen Abhandlung, die sonst unsere Kenntnisse über das invertirende Hefenferment bedeutend erweitert hat.

Leoben in Steiermark, im April 1878.

272. E. v. Gerichten: Ueber Chlordinitrocymol, Bromdinitrocymol und das sogenannte feste Nitrocymol.

[Mittheilung aus dem Laborat. f. angewandte Chemie d. Universität Erlangen.]
(Eingegangen am 9. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bei vorsichtigem Eintragen von Chlorcymol (Schp. 214^o) in Salpetersäure von 1.5 spec. Gewicht bildet sich ein bei nachherigem Eingiessen der Reactionsmasse in Wasser ein als braunes Oel sich abscheidendes Nitroderivat, (wahrscheinlich ein Chlornitrocymol) von stark moschusähnlichem Geruche. Wendet man aber ein Gemenge von gleichen Theilen rauchender Salpetersäure und rauchender Schwefelsäure an, so scheiden sich aus dem nach dem Eingiessen in kaltes Wasser erhaltenen braunen Oele reichlich kleine Krystalle ab. Nach mehrmaligem Waschen mit Wasser und verdünnter Kalilauge wurde das Oel von den Krystallen abfiltrirt und letztere durch öfteres Umkrystallisiren aus heissem Alkohol gereinigt. Der Körper ist schwer löslich in kaltem, leicht in heissem Alkohol. Er bildet weissgelbe, monokline Prismen, die sich beim Stehen an der Luft allmählig braun färben unter Annahme eines moschusähnlichen Geruches. In Alkohol gelöst schmelzen sowohl die zuerst als die zuletzt auskrystallisirenden Antheile genau bei 108—109^o C. Rasch abgekühlt schmilzt er wieder bei genau derselben Temperatur und erstarrt zwischen 83—80^o C. Die Analyse ergab

		Verl. f. $C_{10}H_{11}(NO_2)_2Cl$
C	46.4 pCt.	46.42 pCt.
H	4.4 - 4.3	4.25 -
Cl	13.4 - 13.6	13.75 -

Der Körper ist demnach Dinitrochlorcymol und zwar ist dasselbe isomer mit dem von Ladenburg dargestellten Dinitrochlorcymol (Schp. 100—101^o) aus Dinitrothymol ¹⁾. Bei letzterem steht Cl in Orthostellung zu Propyl, bei ersterem in Ortho zu Methyl.

Dinitrobromcymol wurde ganz in derselben Weise aus Bromcymol (Schp. 228—229^o) erhalten, wie das analoge Dinitrochlorcymol. Es bildet schöne, gelblich weisse, monokline Prismen, die unter dem Mikroskope nicht zu unterscheiden sind von denen des eben beschriebenen Dinitrochlorcymols. An der Luft verhält es sich ganz wie das letztere. Sein Schmelzpunkt liegt merkwürdigerweise niedriger als der des analogen Chlorderivats. Er wurde sehr oft bei völlig reiner Substanz und zwar in verschiedenen Krystallisationen einer alkoholischen Lösung bestimmt und stets zu 97—98^o C. gefunden. Nach dem Erkalten zeigte der Körper wieder denselben Schmelzpunkt und erstarrte bei 79—77^o C. Eine N-Bestimmung wurde von Hrn. stud. chem. R. Luz ausgeführt und ergab 9.81 pCt., verlangt sind 9.24 pCt.; Br wurde gefunden 26.2, 25.9 pCt.; verlangt sind für C₁₀H₁₁(NO₂)₂Br 26.4 pCt. Br. — Das Dinitrochlorcymol soll zur Grundlage weiterer Untersuchungen, die besonders die Stellung der Nitrogruppen betreffen, gemacht werden und ich behalte mir für die nächste Zeit diesbezügliche Mittheilungen vor.

Im 12. Hefte des vorigen Jahrgangs dieser Berichte p. 1251 gab ich eine kurze Notiz über das auffallende Verhalten des festen Nitrocymols (Schp. 124^o) gegen kalte concentrirte Schwefelsäure. Fittica hatte behauptet, dass dabei eine Nitrocymolsulfonsäure entstände vom Schp. 177. Ich habe bei derselben Reaction niemals eine Sulfosäure erhalten können, sondern nur p-Toluylsäure (Schp. 177^o) und zwei andere Körper, ein Harz und eine sich mit Fe₂Cl₆ rothfärbende Säure. Ebenso auffallend verhält sich nun dieses sogenannte Nitrocymol beim Kochen mit gewöhnlicher Kalilauge. Es löst sich in letzterer unter Gelbfärbung der Flüssigkeit vollständig auf und aus der erkalteten Lösung scheiden sich auf Zusatz von Schwefelsäure reichlich Flöcken von p-Toluylsäure (Schp. 176—177^o) aus. Hr. stud. chem. R. Luz untersuchte das Bariumsalz der letztern und fand 33.5 pCt. Ba (auf wasserfreies Salz bezogen). Verlangt sind 33.6 pCt.; H₂O gefunden 7.84; für (C₆H₄CH₃.COO)₂Ba + 2H₂O verlangt 8.1 pCt. H₂O. — Aus dem Filtrate von der p-Toluylsäure lässt sich durch Ausschütteln mit Aether noch eine sich mit Fe₂Cl₆ rothfärbende Säure gewinnen, die leicht löslich ist in Wasser und unter dem Mikroskope dieselben Krystallformen zeigt wie die durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf das Nitrocymol entstandene noch nicht weiter untersuchte Säure. Beide scheinen völlig identisch zu

¹⁾ Diese Berichte X, 1220.

sein. Die Untersuchung derselben ist augenblicklich im Gange. — Dieses auffallende Verhalten des Nitrocymols (Schp. 124^o) veranlasste eine nochmalige Revision der Analysen desselben und es wurde gefunden C = 67.3, 67.5, 67.4 pCt., H = 4.5, 4.7, 4.6, 4.5 pCt. für Nitrocymol sind verlangt C = 67.1 pCt., H = 7.2 pCt.; während also der C-Gehalt auf ein Nitrocymol stimmt, was mich früher selber irreleitete, zeigt der H-Gehalt so bedeutende Abweichungen, dass wohl hier von einem „Nitrocymol“ nicht mehr die Rede sein kann. Dass mir kein Körper vorlag, der etwa nicht identisch wäre mit dem von Fittica so oft benützten Nitrocymole, scheint schon daraus hervorzugehen, dass Hr. Aug. Reuter in Rostock, der momentan mit einer Wiederholung der Fittica'schen Untersuchungen über Nitrocymole beschäftigt ist, auf meine Bitte hin das Verhalten seines Nitrocymols vom Schp. 124^o gegen kochende Kalilauge prüfte und ebenfalls die Löslichkeit desselben in letzterer und die Bildung einer bei 176^o schmelzenden Säure constatiren konnte. Was den N-Gehalt des Nitrocymols anbelangt, so fehlt mir augenblicklich das Material um denselben genügend controlliren zu können. Im Uebrigen ist Hr. Aug. Reuter schon seit längerer Zeit mit den Nitrocymolen beschäftigt und stehen diesbezügliche Mittheilungen wohl in naher Aussicht. Eines aber scheint mir schon jetzt sehr klar zu liegen, nämlich das, dass jene Arbeiten Fittica's, die von diesem vermeintlichen Nitrocymole vom Schp. 124^o ausgehend gegen die Kekulé'sche Benzoltheorie sprechende Thatsachen geliefert haben, durch den bedeutend verminderten H-Gehalt dieses merkwürdigen Körpers sehr an Bedeutung verlieren.

Erlangen, den 6. Mai 1878.

273. R. Nietzki: Ueber Anilinschwarz.

(Eingegangen am 16. Mai.)

Vor etwa 2 Jahren habe ich der Gesellschaft Mittheilung über eine Untersuchung des nach dem gewöhnlichen Verfahren mittelst Kaliumchlorat und Kupfer dargestellten Anilinschwarz gemacht.

Ich hatte damals aus den Analysen des Chlorhydrats die Formel $C_{18}H_{15}N_3HCl$ hergeleitet. Fast zur selben Zeit hatte Goppelsröder, unabhängig von mir das durch Electrolyse erhaltene Anilinschwarz untersucht und für das Chlorhydrat die Formel $C_{24}H_{20}N_4HCl$ aufgestellt. Goppelsröders Arbeit erschien zuerst in d. *Bullet. d. l. so. ind. d. Mulhouse*, und zwar etwas später als die Meinige, kam mir jedoch erst nach einigen Monaten in den *Compt. rend.* (81, S. 1392) zu Gesicht.

¹⁾ Diese Berichte IX, 616.