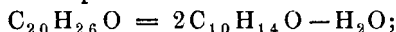


Correspondenzen.

353. A. Pinner: Auszüge aus den in den neuesten deutschen Zeitschriften erschienenen chemischen Abhandlungen.

In Liebigs Annalen (Bd. 192, 1, 2,) fasst Hr. E. Wroblewski seine Untersuchungen über die Constitution der Benzolderivate, durch welche er zu dem Schluss geführt wird, dass je zwei unter einander identische Ortho-, zwei Meta- und ein Paradisubstitutionsprodukt des Benzols existiren, zusammen. Hr. Wroblewski hat diese Resultate bereits in vorläufigen Mittheilungen in den Berichten (Bd. VII—X) veröffentlicht.

Hr. K. Kraut theilt mit, dass er durch Kochen von Cuminalkohol mit Zinkstaub am Rückflusskühler ein Cymol erhalten habe, welches sich als vollkommen identisch mit dem gewöhnlichen Cymol erwies. Ferner erwähnt Hr. Kraut, dass er in manchem Cuminöl Aethylalkohol aufgefunden habe; dass namentlich altes Cuminöl nach dem Abdestilliren des Cymols und Cuminols einen dickflüssigen Rückstand hinterlässt, welcher an kochende Kalilauge etwas Cuminsäure abgiebt und ein Condensationsprodukt des Cuminalkohols zu sein scheint



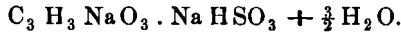
dass ferner Cymolschwefelsäure am besten, wie Müller empfiehlt, mit warmer nicht rauchender Schwefelsäure zu bereiten sei und dass endlich das cymolschwefelsaure Barium leicht schon bei 100° wasserfrei wird.

Die HH. F. Beilstein und A. Kurbatow beschreiben eingehend die in den Berichten (X, 270) kurz erwähnten Chlorderivate des Benzols. Ebenso sind den Mitgliedern die Hauptthatsachen der Untersuchung des Hrn. Stempnewski über die Darstellung des Glycols, sowie der des Hrn. Th. Wilm über das Verhalten von Chlorkohlensäureäther gegen Kaliumcyanat durch die Petersburger Correspondenz (X, 975 und 1740) bekannt.

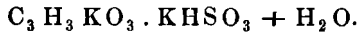
Hr. E. Erlenmeyer macht einige Bemerkungen über die Darstellung des Aethylens, des Aethylenbromids und des Glycols. Er empfiehlt jetzt nach seinem früher angegebenen Verfahren bei der Aethyldarstellung eine Mischung von 1 Thl. Weingeist und 2 Thl. Schwefelsäure nachfließen zu lassen. Die Bromirung des Aethylens betreffend hält er seine früheren Angaben aufrecht. Das Glycol (und Monacetin) stellt er nach dem Vorgange von Atkinson dar und beschreibt genau das dabei zu beobachtende Verfahren. Zugleich bespricht er die Methoden von Demole und von Zeller u. Hüfner.

Im Journal für praktische Chemie (No. 6 und 7) beschreibt Hr. C. Clewing Verbindungen der Pyrotraubensäure mit schwefligsauren

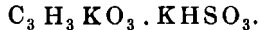
Alkalien und Erden, die er dargestellt hat, um daraus einen Schluss auf die Constitution der Pyrotraubensäure zu ziehen. Reine Brenztraubensäure verbindet sich mit neutralem schwefligsauren Natron zu $C_3H_3NaO_3 \cdot NaHSO_3 + H_2O$, welche Verbindung bei gewöhnlicher Temperatur innerhalb 24 Stunden auskrystallisirt. Aus einer zwischen $130-160^0$ siedenden unreinen Pyrotraubensäure erhielt er nach längerer Zeit grosse Krystalle von der Zusammensetzung



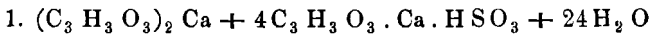
Aus der conc. Mischung von neutralem Kaliumsulfit mit überschüssiger Säure erhielt er stark lichtbrechende Octaëder $C_3H_4O_3 \cdot KHSO_3$, die beim Kochen ihrer wässerigen Lösung unter SO_2 -Entwicklung sich zersetzen und in einen dicken Syrup sich verwandeln. Aus der Mutterlauge krystallisirt nach längerer Zeit das Salz



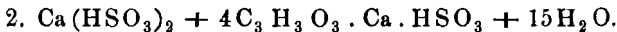
Ein dem ersten Kaliumsalz entsprechendes Natriumsalz erhielt er mittelst saurem schwefligsauren Natrons $C_4H_4O_3 \cdot NaHSO_3$. Mit saurem schwefligsauren Kalium bildet die Pyrotraubensäure in conc. Lösung das Salz $C_3H_4O_3 \cdot KHSO_3$, in verdünnter Lösung



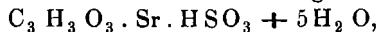
Ein sehr beständiges Kalksalz erhielt Hr. Clewing durch Einleiten von SO_2 in ein Gemisch von pyrotraubensaurem und kohlenausem Kalk bis zur Lösung und Verdunstenlassen in feinen Nadeln von der Zusammensetzung $(C_3H_3O_3)_2Ca + Ca(HSO_3)_2 + 3H_2O$. Aus verdünnter Lösung erhielt er zwei Salze



und



Das Strontiumsalz hatte die Zusammensetzung



das Bariumsalz, welches ursprünglich als dicker Syrup hinterblieb, und erst durch Kochen mit Wasser krystallisirt erhalten wurde, hatte die Zusammensetzung $C_3H_3O_3 \cdot Ba \cdot HSO_3$. Alle diese Salze sind ziemlich beständig.

Hr. J. W. Gunning hat durch Versuche constatirt, dass bei fäulnissfähigen inficirten Stoffen die Fäulniss nur bei Gegenwart von Sauerstoff eintritt. Er hat mit zugeschmolzenen Glasapparaten operirt und dieselben theils luftleer, theils mit Wasserstoff oder Stickstoff gefüllt angewendet.

Hr. H. Ost hat durch neuere Versuche seine frühere Angabe bestätigt gefunden, dass die von ihm beschriebene Oxytrimesinsäure, welche eine rothe Eisenreaction giebt, rein und nicht, wie Hr. C. L. Reimer behauptet, ein Gemenge von Oxytrimesinsäure mit β -Phenoldicarbonsäure gewesen sei und der letzteren diese Reaction verdanke.

Ein Gehalt an Dicarbonsäure sei leicht nachweisbar und chemisch reine Oxytrimesinsäure rufe die Rothfärbung auch hervor.

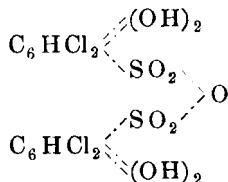
Hr. N. F. Merrill hat gefunden, dass Trimethylphenylammoniumjodid beim Erhitzen in einem trockenen Salzsäuregasstrom sich leicht spaltet in salzsaures Dimethylanilin und Jodmethyl.

Hr. R. Herrmann theilt seine Untersuchungen über die Atomvolumen und spec. Gewichte organischer Verbindungen mit.

Hr. R. Fresenius giebt eine eingehende Beschreibung einer Analyse der warmen Quellen zu Schlangenbad.

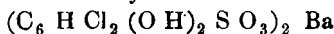
Hr. G. Reinhard hat Sulfurylchlorid auf Resorin und Aethylenalkohol einwirken lassen. Aus Resorcin, welches in absolutem Aether gelöst war, und zu welchem das Sulfurylchlorid in berechneter Menge tropfenweise zuffloss, erhielt er Monochlorresorcin, welches in den gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht löslich ist, bei 89° schmilzt, doch schon bei 75° zu sublimiren beginnt und bei $255 - 256^{\circ}$ siedet. Von Salpetersäure wird es unter Entwicklung von Chlor und salpetriger Säure zersetzt und bildet eine harzige klebrige Substanz. Mit Eisenchlorid giebt es eine blauviolette Lösung, die beim Erwärmen sich bräunt. Es reducirt ammoniakalische Silberlösung. Es giebt ein Kaliumsalz $C_6H_3Cl(OK)_2$. Durch Schmelzen mit Kali konnte ein Trihydroxyderivat nicht dargestellt werden. Mit Brom liefert es Monochloridibromresorcin, welches in feinen seidenglänzenden, bei 105° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Mit Chlorbenzoyl wurde die Benzoylverbindung erhalten, die unlöslich in Wasser, löslich in Weingeist und Aether ist und bei 98° schmilzt.

Mit der doppelten Menge Sulfurylchlorid wurde das Bichlorresorcin dargestellt. Es ist sehr leicht löslich, krystallisirt aus Wasser in leicht verwitternden rhombischen Prismen, schmilzt bei 77° und siedet bei 249° . In seinen Reactionen verhält es sich wie das Monochlorresorcin. Mit Brom giebt es Dichlormonobromresorcin, seidenglänzende, bei 100° schmelzende Nadeln, mit Benzoylchlorid die Benzoylverbindung, farrenkrautartig gruppirte, bei 127° schmelzende, mikroskopische Prismen. Mit Sulfuryloxychlorid giebt es eine eigenthümliche Verbindung $C_{12}H_6Cl_4S_2O_9$, welche Hr. Reinhard als



auffasst, eine in Wasser, Weingeist und Aether unlösliche Substanz, die sich dagegen in Kalilauge und Kaliumcarbonat leicht löst und durch Säuren nicht wieder fällbar ist. Durch Lösen in Kaliumcar-

bonat, Zersetzen mit Salzsäure und Ausziehen der zur Trockene verdampften Lösung mit absolutem Weingeist erhielt Hr. Reinhard die freie Sulfosäure $C_6 H Cl_2 (S O_3 H) (O H)_2$ als weisses, in Wasser und Weingeist lösliches Pulver, das durch Sulfuryloxychlorid wieder in das Anhydrid und Wasser zurückverwandelt wird. Durch Kochen des Anhydrids mit Barytwasser wurde das Barytsalz



gewonnen. Dasselbe Salz entsteht auch durch Versetzen der Lösung des Anhydrids in Kaliumcarbonat mit Chlorbarium.

Das Trichlorresorcin entsteht erst nach längerem Erwärmen des Dichlorresorcins mit Sulfurylchlorid am Rückflusskühler und bildet feine, weisse, seidenglänzende Nadeln, die leicht in Weingeist und Aether, schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser sich lösen, bei 83° schmelzen und unter bedeutender Zersetzung sublimiren. Durch Einleiten von Chlor in eine wässrige Resorcinlösung entsteht unter geeigneten Verhältnissen ebenfalls ein Trichlorresorcin, welches bei 73° schmilzt, welches jedoch in allen seinen Reactionen sich gleich verhält dem auf ersterem Wege gewonnenen, so dass Hr. Reinhard beide für identisch hält und die Verschiedenheit der Schmelzpunkte einer Verunreinigung derselben zuschreibt. Mit Eisenchlorid giebt es eine tief weinrothe Färbung. Sulfurylchlorid wirkt auf das Trichlorresorcin erst bei 160° im geschlossenen Rohr ein, es konnte jedoch das erwartete Tetrachlorresorcin nicht in reinem Zustande dargestellt werden. Die Benzoylverbindung $C_6 H Cl_3 (O C_7 H_5 O)_2$ entsteht erst beim Erwärmen des Trichlorresorcins mit Benzoylchlorid und schmilzt bei 133° .

Auf das Glycol wirkt Sulfurylchlorid in der Art ein, dass sich $C_2 H_4 \left\{ \begin{array}{l} OSO_2 Cl \\ OH \end{array} \right.$ bildet, das durch kaltes Wasser nicht verändert wird, durch heisses Wasser dagegen in Salzsäure, Schwefelsäure und Glycol zerlegt wird. Durch Kaliumcarbonat entsteht ein leicht zersetzliches Kaliumsalz $C_2 H_4 \left\{ \begin{array}{l} OSO_3 K \\ OH \end{array} \right.$.

Hr. Kolbe hat an sich selbst Versuche angestellt, ob der anhaltende Genuss kleiner Mengen Salicylsäure nachtheilige Folgen habe. Er trinkt seit einem halben Jahre jeden Tag etwa 1 Liter Wasser, welches $\frac{1}{10}$ pCt. Salicylsäure gelöst enthält und hat bis jetzt nicht die geringsten üblen Folgen verspürt.

Im Archiv der Pharmacie (Juni) giebt Hr. Werner an, Amylalkohol im Chloroform aufgefunden zu haben und glaubt die Ursache des häufiger vorkommenden Erbrechen beim Anästhesiren dieser Verunreinigung zuschreiben zu sollen.

Hr. E. Buri theilt Versuche über das ätherische Oel von Thymus Serpyllum mit. Er fand darin als Säure Essigsäure nebst einer ge-

ringen Menge einer höheren Fettsäure, dem Geruch nach wahrscheinlich Buttersäure, ferner zwei phenolartige Oele, von denen sich das eine, 3 pCt. der Gesamtmenge des ätherischen Oels betragend, aus der alkalischen Flüssigkeit mit Aether sich ausschütteln liess, das andere in viel geringerer Menge darin vorkommende erst nach dem Ansäuern. Das erstere ist ein dem Thymol ähnlicher Körper (aber erstarrt selbst bei -10° noch nicht), das Kalium- und Bleisalz der Sulfosäure zeigten sich amorph und gaben mit Eisenchlorid eine tiefblaue Färbung. Das Kaliumsalz der Sulfosäure lieferte mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure destillirt ein gelbes, in Wasser wenig lösliches, bei 45° schmelzendes Chinon.

354. H. Schiff, aus Turin, den 21. Juni 1878.

Für Thialdin und Carbothialdin sind im Laufe der letzten Jahre verschiedenartige Constitutionsformeln vorgeschlagen worden. Zur Entscheidung zwischen denselben hat J. Guareschi (*Accad. dei Lincei*, Ser. 3, Vol. 2) angefangen die Oxydationsprodukte dieser Körper zu studiren und er bedient sich dazu verdünnter wässriger Lösungen von Kaliumpermanganat. Letzteres oxydirt 2 procentige Lösungen von Carbothialdin vollständig und unter Wärmeentwicklung. Der Schwefel wird gänzlich in Schwefelsäure und in Kaliumsulfat umgewandelt und ausserdem entsteht reichlich Blausäure, Kohlensäure und Essigsäure. — Eine mit Eisenchlorid versetzte Lösung von Carbothialdin bildet in der Kälte nach kurzer Zeit, in der Wärme aber sogleich Eisensulfocyanat. — Da nun Sulfoharnstoff und seine Substitutionsderivate dieses Verhalten nicht zeigen so scheint hierdurch angedeutet, dass das Carbothialdin nicht als Sulfoharnstoffderivat betrachtet werden kann. Ein solches würde bei Behandlung mit Salzsäure wieder Sulfoharnstoff liefern, während das Carbothialdin unter diesen Umständen Schwefelkohlenstoff entstehen lässt. Wird eine überschüssige Salzsäure enthaltende Lösung von Carbothialdin mit Eisenchlorid versetzt, so setzt die Lösung sehr bald ein weisses Krystallpulver ab, während die Flüssigkeit Aldehydgeruch annimmt und reichlich Eisenchlorür enthält. Das Krystallpulver besteht aus der von Zeise als Hydranzotin beschriebenen Verbindung



wovon 70 pCt. der theoretischen Menge erhalten wird. Auf Zersetzung von Sulfocarbaminsäure könne auch die Bildung der Sulfo-cyansäure und der Blausäure zurückgeführt werden. Guareschi betrachtet hiernach das Carbothialdin mit E. Mulder als Sulfocarbamat eines Diäthylidenammoniums, nach der Formel:

