

Ihre Bildung lässt sich dadurch erklären, dass in der Kalischmelze von einem Theile des Thymols Propylen abgespalten und zugleich das Methyl oxydirt wird.

Sie kann aber auch aus der schon gebildeten Oxyterephthalsäure entstehen, welche beim längeren starken Erhitzen mit  $\text{KHO}$  wenigstens zum Theile in Oxybenzoësäure übergeht, wie ich mich durch einen besonderen Versuch überzeugt habe.

In dem durch Bleizucker entstehenden Niederschlage sind mindestens zwei Körper enthalten, die ich bisher noch nicht vollständig trennen konnte, weshalb ich auch über die in meiner vorläufigen Notiz Thymolsäure genannte Verbindung, deren Formel ich damals mit Vorbehalt gab, noch nichts Genaueres mittheilen kann. Die Untersuchung darüber setze ich fort. — Die Oxytoluylsäure, welche Jacobsen aus Thymol erhalten hat, habe ich nie, wenigstens nicht in deutlich nachweisbarer Menge erhalten können. Oft habe ich den ursprünglichen Aetherauszug der angesäuerten Schmelze, ebenso wie die aus dem Bleiniederschlage erhaltenen Substanzen, die ja die Oxytoluylsäure enthalten mussten mit gespannten Wasserdämpfen destillirt, aber nie mehr als Spuren fester Säuren im Destillate erhalten, die mit Eisenschlorid allerdings eine rothe Farbenreaction, aber sonst keine für die betreffende Oxytoluylsäure charakteristischen Eigenschaften zeigte. Ich bemerke noch, dass ich mindestens 3000 g Thymol in verschiedenen Partien verarbeitet und jedes Mal die oben beschriebene Oxycuminsäure, sowie auch die anderen Säuren erhalten habe. Die Ausbeute betrug circa 20 pCt. an krystallisirten Rohprodukten und ebensoviel wurde an Thymol aus den Filtrerrückständen zurück gewonnen.

Wien, I. Universitäts-Laboratorium.

#### 411. G. Goldschmidt: Ueber Idrialin.

Vorläufige Mittheilung.

[Der kaiserl. Academie der Wissenschaften in Wien vorgelegt am 18. Juli 1878.]  
(Eingegangen am 3. August.)

Schon vor längerer Zeit habe ich mit kleinen Proben des im Quecksilbererz von Idria vorkommenden Idrialits Versuche unternommen, die dahin gerichtet waren, womöglich die Natur der diesem Minerale zu Grunde liegenden organischen Verbindung aufzuklären. Vor kurzem bin ich nun in den Besitz so grosser Mengen dieses kostbaren Körpers gelangt, dass ich wohl hoffen darf, das angestellte Ziel zu erreichen. Die bisher erzielten Resultate weisen darauf hin, dass das Idrialin bezüglich seiner chemischen Constitution unter den unter-

suchten Körpern ziemlich vereinzelt dasteht, und die Verhältnisse sind jedenfalls so complicirt, dass deren Untersuchung noch längere Zeit in Anspruch nehmen dürfte.

Die grosse Schnelligkeit, mit welcher chemische Arbeiten in jetziger Zeit publicirt werden und das häufige Zutreffen, dass gleiche Untersuchungen an verschiedenen Orten gleichzeitig in Angriff genommen werden, werden es einmal motivirt erscheinen lassen, wenn ich, um dieses Untersuchungsgebiet mir sicher zu wahren, die bisherigen Ergebnisse meiner Arbeit, trotzdem sie noch sehr lückenhaft sind, in Folgendem mittheile.

Das Idrialin wurde aus dem Minerale durch Destillation im Wasserstoff- oder Kohlensäurestrom oder durch Lösungsmittel (Amylalkohol, Terpentinöl oder Xylol) gewonnen. Zur Reinigung wurde es wiederholt aus siedendem Xylol, indem es am leichtesten löslich ist, umkrySTALLISIRT. Die auf verschiedenem Wege erhaltene Substanz gab bei einer Reihe von Analysen, die mit derselben ausgeführt wurden, sehr nahe unter einander stimmende Zahlen, welche auch genau mit den von einander wenig differirenden Analysen Bödecker's<sup>1)</sup> übereinstimmen; auch die noch älteren Analysen Dumas'<sup>2)</sup> und Laurent's<sup>3)</sup> geben, worauf schon einmal<sup>4)</sup> hingewiesen wurde, sehr ähnliche Werthe, wenn man sie nach den neuen Atomgewichten umrechnet.

Ausserdem existiren noch Analysen von Schrötter<sup>5)</sup>, die aber mit dem rohen Minerale ausgeführt und bei denen die für Kohlenstoff und Wasserstoff analytisch gefundenen Zahlen auf 100 bezogen wurden; diese Letzteren sind also für die Entscheidung der Frage, ob das Idrialin ein kohlenwasserstoff- oder ein sauerstoffhaltiger Körper, unbrauchbar. Die folgende Zusammenstellung lässt es aber unzweifelhaft erscheinen, dass letzteres der Fall ist.

	Dumas	Laurents	Bödecker (Mittel)	Goldschmiedt (Mittel)
C	91.8	91.7	91.7	91.71
H	5.1	5.3	5.3	5.32

Es ist demnach nicht einzusehen, wesshalb in mehreren neuen Lehrbüchern der organischen Chemie das Idrialin ohne Weiteres den aromatischen Kohlenwasserstoffen angereicht wird. Dass das Idrialin wirklich sauerstoffhaltig, dürfte also hierdurch für erwiesen gelten, umso mehr, als ich mich von der Abwesenheit von Stickstoff und Schwefel überzeugt habe. Die von Bödecker aufgestellte Formel  $C_{42}H_{28}O$  stimmt recht gut für die gefundenen Zahlen, besser noch aber die Formel  $C_{40}H_{28}O$ , die ich auch deshalb für wahrscheinlicher

1) Ann. Chem. Pharm. LII, 100.

2) Annales de Chim. et Phys. 50, 193.

3) Ebendasselbst 66, 143.

4) Gerhardt, Lehrbuch d. org. Chemie IV, 327.

5) Baumgartner's Zeitschr. für Physik u. verw. Wissenschaft.

halten muss, weil die für mehrere Substitutionsprodukte gefundene Zusammensetzung leichter mit derselben in befriedigende Uebereinstimmung zu bringen ist.

Die Angabe Dumas', das Idrialin zersetze sich zum grössten Theile ( $\frac{2}{17}$ ) bei der Destillation, fand ich nur mit Einschränkung bestätigt.

Man kann das reine Idrialin ohne erheblichen Verlust in einem indifferenten Gasstrome destilliren, wobei nur ein sehr geringer kohlig-rückstand hinterbleibt. Es war also die Hoffnung berechtigt, eine Dampfdichtebestimmung mit so kleinen Mengen Substanz, wie sie bei der V. Meyer'schen Methode in Anwendung kommen, werde einen annähernden Aufschluss über die Molekulargrösse des Idrialins geben; der Versuch misslang, weil die Temperatur des kochenden Schwefels zur vollständigen Verdampfung dieses Körpers, dessen Siedepunkt also jedenfalls über  $444^{\circ}$  C. liegt, nicht ausreicht. Eine zweite Bestimmung im Schwefeldampfe bei einem Drucke von nur 82.9 mm Quecksilber, nach demselben Verfahren ausgeführt, welches Sommaruga zur Bestimmung der Molekulargrösse des Indigo kürzlich mit Erfolg eingeschlagen hat, ergab kein brauchbares Resultat. Gegen chemische Reagentien ist das Idrialin sehr widerstandsfähig; eine grosse Zahl von Versuchen, durch Einwirkung der verschiedensten Stoffe Derivate oder Spaltungsprodukte zu erhalten, misslang vollständig.

Ich beschränke mich darauf, hier diejenigen, die ein positives Resultat lieferten, mitzutheilen. Eine Bromverbindung des Idrialins von der Zusammensetzung  $C_{40}H_{22}Br_6O$  entsteht, wenn man eine kochende Lösung desselben in Eisessig so lange mit Brom versetzt, als Entfärbung stattfindet. Eine an Brom reichere Verbindung bildet sich beim Zusammenbringen von Brom mit Idrialin unter Wasser. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel  $C_{40}H_{19}Br_9O$ . Einen Aufschluss über die Natur des Idrialins zu geben, verspricht dessen Oxydationsprodukt, welches bei Behandlung desselben mit Chromsäure in kochender Lösung von Eisessig entsteht. Neben einem sauerstoffreicheren harzigen, in Alkohol leichter löslichen Körper bildet sich hierbei eine rothe, unter dem Mikroskop undeutlich krystallinische Verbindung, welche nach mehreren Analysen  $C_{40}H_{20}O_5$  ist. Aus derselben lässt sich durch Destillation über Zinkstaub Idrialin regeneriren. Sie ist ausgezeichnet durch die prachtvolle violette, sehr intensive Farbe ihrer Lösung in concentrirter Schwefelsäure. Besonders merkwürdig erscheint folgendes Verhalten. Erhitzt man diese Verbindung im Wasserstoffstrom im Oel- oder Paraffinbade, so geht bei circa  $280^{\circ}$  ein beinahe farbloses, im Retortenhalse sofort strahligh krystallinisch erstarrendes Oel über.

Die Krystalle wurden nach dem Pressen zwischen Fliesspapier und Umkrystallisiren aus Alkohol analysirt und hatten sehr nahe die Zusammensetzung der Stearinsäure; auch ihr Schmelzpunkt wies auf diese Säure hin. Die Substanz gab mit Natronlauge verseift eine lösliche, schäumende Seife, die durch Kochsalz ausgesalzen werden konnte.

Als Rückstand in der Retorte bleibt eine schwarze, glänzende, spröde Masse, deren nähere Untersuchung vielleicht die Möglichkeit bieten wird, diese auffallende Beobachtung der Bildung eines Fettkörpers aus einer so wasserstoffarmen Substanz zu erklären.

Vorläufig muss auf die Discussion derselben verzichtet werden.

Ich will noch erwähnen, dass ich einmal aus dem Oxydationsprodukte neben dem eben beschriebenen einen in Alkohol etwas schwerer löslichen Körper isoliren konnte, der sich dadurch von dem ersteren unterscheidet, dass schon kleine Mengen desselben concentrirte Schwefelsäure intensiv smaragdgrün färben; er hat dieselbe procentische Zusammensetzung.

Ob er ebenfalls unter entsprechenden Umständen Stearinsäure liefert, soll Gegenstand weiteren Studiums werden.

Bei dieser Gelegenheit erlaube ich mir die Mittheilung, dass ich die Untersuchung des von mir im „Stupp“ von Idria entdeckten Kohlenwasserstoffes, dem ich den Namen Idryl beilegte, fortsetze. Fittig<sup>1)</sup> hat denselben später im Steinkohlentheer aufgefunden und ihn Fluoranthen genannt. Die Priorität meiner Entdeckung möchte ich hiermit gegenüber den Aeusserungen Atterberg's gewahrt haben.

Wien, Univ.-Laborat. des Prof. v. Barth.

#### 412. Fr. Kessel: Beitrag zur Kenntniss der Doppelsalze des unterschwefligsauren Kupferoxyduls.

II. Mittheilung.

(Eingegangen am 5. August.)

Ich habe im Laufe der verflossenen Zeit meine Untersuchungen über oben genannten Gegenstand fortgesetzt und bin dabei zu einigen nicht uninteressanten Resultaten gelangt, welche ich mir im Folgenden erlaube der Gesellschaft mitzuthemen.

In meiner früheren Mittheilung<sup>3)</sup> habe ich darauf hingewiesen, dass die Zusammensetzung des gelben Salzes ( $\text{Cu}_2\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot \text{CuS}$ )

<sup>1)</sup> Diese Berichte X, 2141.

<sup>2)</sup> Ebendasselbst XI, 1224.

<sup>3)</sup> Ebendasselbst X, 1677, 2000.