

Ueber die Gegenwart des Harnstoffferments in der Luft von Hrn. Peter Miquel (Comptes rendus No. 6, 387). Während Hr. Pasteur, van Tighem und Andere die Umwandlung des Harnstoffs in kohlen-saures Ammoniak einem niederen Organismus zuschreiben, glauben Andere, dass der ammoniakalische Harn auch ohne Gegenwart eines Fermentes in Gährung übergehen könne. Nach Hrn. Musculus z. B. (1876) wäre das Ferment des Harnstoffs ein Mucus, welcher sich in der Blase befindet und die Eigenschaften der löslichen Fermente besitzt. Hr. Miquel wies bei tausendfacher Vergrößerung in dem Thau, welcher in der Nähe von Fabriken, die kohlen-saures Ammoniak producirten, oder von Orten, wo Harn verweste, wie Closets etc., gesammelt war, ein aus je 5 Zellen bestehendes, organisches Ferment nach.

Die HH. Schloesing und Muntz (Comptes rendus No. 13, 892) haben die Nitrification durch organisirte Fermente näher studirt. Sie untersuchten, welcher Classe niedriger Organismen die Nitrification zuzuschreiben sei. Zu diesem Zwecke wurden besonders diejenigen Pilze geprüft, welche nach Hrn. Pasteur die Eigenschaft besitzen, leicht Sauerstoff auf organisirte Körper zu übertragen, wie *Penicillium glaucum*, *Aspergillus niger*, *Mucor mucedo* und *recomosus*, *Mycoderma aceti* und  *vini*. Die Resultate blieben indess erfolglos. Die Pilze besitzen nicht die Fähigkeit, den Stickstoff zu oxydiren. Ein Theil des Stickstoffs der Salpetersäure oder des Ammoniaks wird beim Vegetationsprocess verbraucht; theilweise wird sogar freier Stickstoff ausgeschieden.

#### 78. H. Schiff, aus Turin, 2. Februar 1879.

Die Cumophenolcarbonsäure  $C_6H_3 \cdot C_3H_7 \cdot CO_2H \cdot OH$  wird nach E. Paternò und G. Mazzara (Gazz. chim.) erhalten, indem

man 20 g Cumophenol  $C_6H_4 \begin{matrix} \swarrow C_3H_7 \\ \searrow OH \end{matrix}$  bei 145—150° während 8 Stunden

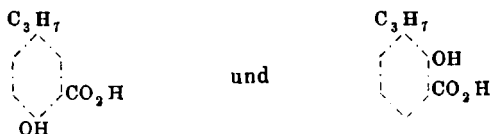
unter allmählichem Zufügen von Natriumstückchen einem Kohlen-säurestrom aussetzt. Man zersetzt die Masse durch verdünnte Salzsäure, trennt Säure und Cumophenol durch eine Lösung von Ammoniumcarbonat und fällt aus dieser Lösung die Säure wieder mit Salzsäure. Die Cumophenolcarbonsäure krystallisirt in perlgänzenden Tafeln, welche bei 120°.5 schmelzen, sich wenig in heissem Wasser, aber leicht in Alkohol und Aether lösen. Die wässrige Lösung färbt sich mit Eisenchlorid violettblau. Analysirt wurden die Säure, das Bariumsalz  $(C_{10}H_{11}O_3)_2Ba$ , das Bleisalz  $(C_{10}H_{11}O_3)_2Pb$  und das Silbersalz  $C_{10}H_{11}AgO_3$ , welche alle wasserfrei krystallisiren. Bei

Einwirkung von Phosphorchlorid entsteht keine gechlorte Säure, sondern ein Chlorid, welches mit Wasser wieder die ursprüngliche Säure liefert. Die Säure ist mit den verschiedenen Oxycuminsäuren isomer und enthält die Gruppen OH und  $C_3H_7$ , sehr wahrscheinlich in der Stellung 1:4, während das  $C_3H_7$  in dem Cuminsäurederivat als Isopropyl enthalten ist.

Zwei weitere isomere Normalpropylderivate sind von P. Spica (*Gazz. chim.*) dargestellt worden. Er stellt aus Normalpropylbenzol zwei isomere Sulfosäuren dar, aus diesen zwei isomere Propylphenole und verwandelt diese durch Natrium und Kohlensäure in die entsprechenden Propylphenolcarbonsäuren.

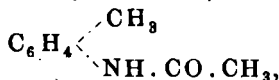
Parapropylphenol:	Orthopropylphenol:
Siedepunkt 330.6—232 <sup>o</sup> .6 corr.	224.6—226 <sup>o</sup> .6 corr.
$D_0^{\circ}$ = 1.0091	1.0150
$D_{100}^{\circ}$ = 0.9324	0.9370
Methyläther:	Methyläther:
Siedepunkt 214—215 <sup>o</sup> .5 corr.	207—209 <sup>o</sup> corr.
$D_0^{\circ}$ = 0.9636	0.9694
$D_{100}^{\circ}$ = 0.9125	0.9168
Acetylderivat:	
Siedepunkt 243—244 <sup>o</sup> corr.	
$D_0^{\circ}$ = 1.0290	
$D_{100}^{\circ}$ = 0.9423	
Carbonsäure:	Carbonsäure:
Schmelzpunkt 98 <sup>o</sup>	Schmelzpunkt 93—94 <sup>o</sup> .

Von beiden Carbonsäuren sind ausserdem mehrere Salze analysirt worden. — Spica discutirt die Constitutionsformeln beider Phenole und der daraus dargestellten Carbonsäuren und kommt zum Schluss, dass letztere mit grosser Wahrscheinlichkeit als



zu betrachten seien. Bezüglich der Darstellungsmethoden der verschiedenen Verbindungen und bezüglich des Vergleichs mit den übrigen Oxycuminsäuren verweise ich auf die Abhandlung selbst.

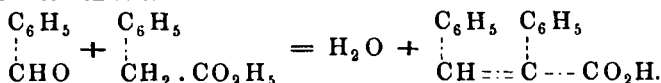
Nach R. Panebianco (*Gazz. chim.*) ist das Acetotoluid 1:4,



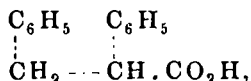
eine dimorphe Substanz. Bei langsamer Verdunstung der alkoholischen Lösung scheidet es sich in grösseren, monoklinen Krystallen aus, während es bei rascher Ausscheidung aus heissen oder aus kalten,

übersättigten Lösungen in trimetrischen, feinen Prismen und Nadeln krystallisirt. Beide zeigen denselben Schmelzpunkt 148—149°. Der Verfasser erinnert an den Dimorphismus des Hydrochinons und des Paranitrophenols, für welche ebenfalls die Stellung 1:4 angenommen wird.

A. Ogliodoro (Gazz. chim.) hat Phenylzimmtsäure dargestellt, indem er molekulare Mengen von phenylessigsäurem Natron und Benzaldehyd mit überschüssigem Acetanhydrid mehrere Stunden am Rückflusskühler erhitzte.



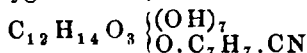
Die Säure krystallisirt in haarfeinen, wolligen Nadeln, welche bei 169° schmelzen. Das Bariumsalz enthält  $(\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_2)_2\text{Ba} + 4\text{H}_2\text{O}$ . Bleisalz und Silbersalz sind wasserfrei. Mit 3 pCt. Natriumamalgam behandelt, verwandelt sich die Säure in Dibenzylcarbonsäure,



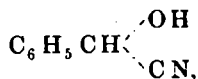
welche gegen 83° schmilzt und identisch ist mit der Säure, welche Wurtz bei Einwirkung von Natriumamalgam auf eine Mischung von Benzylchlorür und Chlorkohlensäureäther erhielt. Beide Säuren zeigen dieselbe Schmelzpunktdifferenz von 86°, welche auch zwischen Zimmtsäure (133°) und Hydrozimmtsäure (47°) beobachtet wird.

Aus dem alkoholischen Extrakt von *Teucrium fruticans* hat A. Ogliodoro einen bei 80—85° schmelzenden, fettähnlichen Kohlenwasserstoff und ein krystallisiertes Glycosid, das Teukrin, abgeschieden. Letzteres entspricht der Formel  $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{O}_{11}$  oder  $\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{O}_{11}$  und krystallisirt aus Eisessig in bei 228—230° schmelzenden Nadeln. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird neben Glycose als Spaltungsprodukt eine noch nicht genauer untersuchte Säure erhalten. Beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure entsteht neben Oxalsäure und Weinsäure eine Säure  $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3$ , welche aus heissem Wasser in kleinen, bei 180° schmelzenden Prismen krystallisirt. Es wird noch näher untersucht, ob letztere Säure etwa mit einer der bekannten Oxytoluylsäuren identisch sei.

Für die Constitution des Amygdalins habe ich früher (1870) eine Formel entwickelt, wonach dieses Glycosid, nicht als Amid, sondern als das Nitril der Amygdalinsäure, nämlich als



zu betrachten ist und bei der Spaltung zunächst in Glycose und Hydrocyanbenzaldehyd,



das Nitril der Mandelsäure, zerfällt. M. Fileti (Gazz. chim.) hat nun versucht, durch Wasserstoffaddition die diesen Nitrilen entsprechenden Amine darzustellen. Indem er unter den in der Abhandlung näher angegebenen Bedingungen Zink und Salzsäure auf verdünnte Lösung von Amygdalin oder von rohem Kirschlorbeeröl einwirken liess, hat er, unter Reduction des Hydroxyls, schliesslich in allen Fällen dasselbe Chlorhydrat  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$ , HCl erhalten, welches aus Alkohol in grossen, bei  $217^{\circ}$  schmelzenden Blättern krystallisirt und theilweise sublimirt. Auch das Chlorhydrat wurde analysirt. Die freie Base scheidet sich aus der ätherischen Lösung als Oel ab, welches allmählig zu einer blättrigen Masse erstarrt; sie schmilzt bei  $101-104^{\circ}$ . Die Ausbeute ist eine nur geringe, da bei Anwendung des Oels der grösste Theil in Hydrobenzoin verwandelt wird. Bei Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf ein Gemenge von Benzaldehyd und Cyanwasserstoff wurde nur salzsaures Methylamin erhalten. Auch gegen Chlor und Schwefelsäure verhalten sich die das Mandelsäurenitril enthaltenden rohen Oele verschieden von dem blossen Gemenge von Aldehyd und Cyanwasserstoff. Im letzteren Falle bildet Chlor nur Chlorammonium und Chlorbenzoylchlorür. Fileti glaubt, dass die verschiedenartigen Resultate, welche bei anscheinend derselben Reaction mit blausäurehaltigem Bittermandelöl von verschiedenen Chemikern erzielt wurden, in der verschiedenartigen Zusammensetzung und Constitution des Oeles und in der mehr oder minder fortgeschrittenen Spaltung des Nitrils ihre Erklärung finden könnten.

Nach G. Papisogli (Gazz. chim.) können sehr geringe Mengen von Kobalt durch die blutrothe Färbung entdeckt werden, welche in alkalischen Lösungen von Kaliumkobaltcyanür mittelst gelben Schwefelammoniums erzeugt wird. Die Gegenwart von Nickel thut der Schärfe der Reaction keinen Eintrag. Wird das Schwefelammonium über die Kobaltlösung geschichtet und die Färbung an der Trennungsfläche beobachtet, so kann die Färbung noch mit  $\frac{1}{2}$  cc Lösung, enthaltend  $\frac{1}{10}$  mgr Kobalt, beobachtet werden. Die Färbung verschwindet langsam in der Kälte, rascher beim Erwärmen.

F. Selmi (Accad. di Bologna) hat aus faulendem Eiereiweis eine nicht flüchtige, alkaloidartige Substanz ausziehen können, deren Chlorhydrat in farblosen Nadeln krystallisirt, und welche auf Frösche dem Curare ähnlich wirkt. Er hofft von dieser Substanz grössere Mengen erhalten und damit ein eingehenderes Studium vornehmen zu können.

Rob. Schiff (Gazz. chim.) hat beobachtet, dass bei Einwirkung von Acrolein auf Aldehydammoniak unter Freiwerden von Aldehyd Acrolammoniak gebildet wird. Lässt man Valeraldehyd auf eine Chloroformlösung von Aldehydammoniak wirken, so kann das ausgeschiedene Wasser (2 Mol.) direkt gemessen werden. Das Hauptprodukt der

Reaction sind zwischen 200° und 220° siedende, flüssige Basen, welche nicht hinlänglich rein erhalten werden konnten. Wahrscheinlich sind es Oxyaldine, wie ich sie früher bei Einwirkung von Aldehyd auf Aldehydammoniak erhalten habe.

Veranlasst durch die Mittheilung von E. Lippmann u. W. Strecker (diese Ber. XII, 74) über Amylidenanilin, welches sich bei Einwirkung von Valeraldehyd auf Anilin in der Kälte bildet, und aus welchem bei 0° ein krystallisirtes Chlorhydrat und ein Chloroplatinat erhalten werden kann, habe ich das dickflüssige Amid, welches ich früher bei derselben Reaction bei 100° erhalten habe, der gleichen Behandlung unterworfen. Die Verbindung hat sich seit 15 Jahren unverändert erhalten und sich nur etwas dunkler gelb gefärbt. Sie giebt auch mit auf 0° abgekühlter, concentrirter Salzsäure kein Chlorhydrat. Aus der bei starkem Schütteln entstehenden Emulsion, scheidet sich das Amid allmählig unverändert als ölige Schicht ab. In der bei Zusatz des gleichen Volums Weingeist entstehenden Lösung bewirkt Platinchlorid keine Fällung. Die Identität des beiderseits angewandten Valeraldehyds vorausgesetzt, sind also die in der Kälte und die bei 100° gebildeten Verbindungen völlig verschieden. Beide Substanzen wirken übrigens quantitativ genau nach gleichen Mol., unter Abscheidung eines Wassermoleküls, auf einander ein.

#### 79. R. Gerstl, aus London, den 13. Februar.

Die Sitzung der Chemischen Gesellschaft am 16. v. M. brachte uns die folgenden Mittheilungen:

W. H. Perkin, „Ueber die Wirkung von Isobuttersäureanhydrid auf aromatische Aldehyde<sup>1)</sup>.“ Ein Gemisch von Cuminaldehyd, wasserfreier Isobuttersäure und isobuttersaurem Natron wurde in zugeschmolzenen Röhren 24 Stunden auf etwa 150° erhitzt. Beim Oeffnen der Röhren entwich viel Kohlensäure. Das Produkt wurde mit Wasser gemengt in einer Retorte erhitzt, bis das Destillat von öligen Beimengungen nahezu frei war. Nach dem Abkühlen wurde der wässrige Theil vom öligen getrennt, der letztere mit einem Ueberschuss von Natronlösung gekocht, sodann angesäuert und die abgeschiedene, ölige Säure in leichtem Petroleum gelöst. Die aus dieser Lösung abgesetzten, schiefen Krystalle erwiesen sich in der Analyse als eine Verbindung von Cumenyl-, Croton- und Isobuttersäure. Bei Substitution von Benzaldehyd in der eben beschriebenen Reaction entstand Phenylcrotonsäure. Bei Anwendung von Isobuttersäure, welche durch wiederholtes, fractionirtes Destilliren gereinigt wurde und somit von

<sup>1)</sup> Diese Berichte X, 299, 1604.