

**Künstliche Herstellung eines wasserhaltigen Silicats** von A. de Schulten (*Bull. soc. chim.* **37**, 449—451). Giesst man in concentrirte Kaliumsilicatlösung bis zur beginnenden Fällung Kalkwasser, erhitzt darnach im geschlossenen Rohr auf 180—200° mehrere Tage, bis die anfänglich beim Erkalten sich abscheidende gelatinöse Masse mehr und mehr Krystallen Platz gemacht hat, so lassen sich durch wiederholtes Abschlämmen feine Nadeln von gleichzeitig entstandenen Plättchen isoliren. Die Nadeln haben die Zusammensetzung  $(K_2Na_2Ca)O, 3SiO_2, 2H_2O$  ( $K_2O : Na_2O : CaO = 1 : 2 : 10$ ).

Gabriel.

**Ueber die Umwandlung des Ozons in Sauerstoff durch Hitze** von Ira Remsen (*Americ. Chem. Journ.* **4**, 50—53). Wenn Ozon ( $O_3$ ) durch Erhitzen in Sauerstoff ( $O_2$ ) übergeht, so sollten in einem Zwischenstadium der Zersetzung freie Sauerstoffatome, d. h. Sauerstoff im äusserst aktiven Zustande mit den Eigenschaften des nascirenden Sauerstoffes auftreten. Nun lässt sich aktiver Sauerstoff nach E. Baumann (*diese Berichte* XIV, 2746) an seiner Fähigkeit, Kohlenoxyd zu oxydiren erkennen: es wurde deshalb Ozon mit Kohlenoxyd gemischt durch U-röhren geleitet, welche bis auf 300° erhitzt waren; allein trotz vollständiger Zersetzung des Ozons war keine Spur Kohlensäure entstanden, mithin aktiver Sauerstoff nicht gebildet worden. Ebenso wenig wird Kohlenoxyd oxydirt, wenn man es durch Wasserstoff-superoxydlösung leitet, welche sich durch Erhitzung in voller Zersetzung befindet.

Gabriel.

**Bemerkungen über die Anwendung der Zink-Kohlenbecher in der Elektrolyse** von Berthelot (*Compt. rend.* **94**, 1558) Verfasser macht darauf aufmerksam, dass die thermischen Erscheinungen bei den Zink-Kohlebatterien nicht verglichen werden können mit denjenigen der Zink-Platinbatterien, dass hierbei ausser der Wärmeentwicklung durch den Angriff der Säure auf das Zink anderweitige Reaktionen, wie die Absorption von Wasserdampf und von Sauerstoff durch die Kohle und der Einfluss der fremden Beimengungen der Kohle, die Beobachtungen unsicher machen.

Pinner.

## Organische Chemie.

**Dibromjodacrylsäure und Chlorbromjodacrylsäure** von Charles C. Mabery und Rachel Lloyd (*Americ. chem. Journ.* **4**, 92—100; vgl. *diese Berichte* XIV, 2070). Dibromjodacrylsäure,  $C_3HBr_2JO_2$ , entsteht zu etwa 70 pCt. der theoretischen Menge, wenn man Brompropionsäure und Monobromjod in Aether gelöst eine Stunde auf dem Wasserbad erhitzt und die nach dem Verdunsten des Aethers

hinterbleibende Masse aus heissem Wasser umkrystallisirt. Sie ist leicht in Aether, Alkohol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform, schwach in kaltem Wasser löslich, schmilzt bei 139—140°, sublimirt langsam bei höherer Temperatur, löst sich zu 3.40 pCt. in 20° warmem Wasser und bildet monokline Krystalle; letztere zeigen die Flächen 001, 010, 110, 121 (111). Klinodiagonale (a) : Orthodiagonale (b) : Vertikalaxe (c) = 0.617 : 1 : 0.581. Axenwinkel = 52° 11',5. Das Baryumsalz bildet rhombische Prismen, ist in heissem Wasser sehr leicht, in kaltem weniger löslich und enthält 3¼ Moleküle Krystallwasser, die bei 80° entweichen; Wasser von 20° nimmt etwa 14.42 pCt. des Salzes auf. Das Calciumsalz tritt in Nadelbüscheln auf und ist lufttrocken wasserfrei. Das Kaliumsalz stellt zerfliessliche, rhombische Platten dar und ist bei 80° wasserfrei. Das Silbersalz gewinnt man in hexagonalen Platten, die ohne Zersetzung aus Wasser umkrystallisirt werden können und ziemlich lichtbeständig sind. Mit Brom im geschlossenen Rohr auf 100° erhitzt geht die Dibromjodacrylsäure in Tribromacrylsäure (Schmp. 115—118°) über, welche mit der früher (*diese Berichte* XIV, 1682) beschriebenen auch krystallographisch völlig übereinstimmt.

Chlorbromjodacrylsäure,  $C_3HClBrJO_2$ , entsteht in analoger Weise wie die Dibromjodacrylsäure durch Vereinigung von Monochlorjod mit Brompropionsäure. Die aus der Aetherlösung anschliessenden Nadeln werden zwischen Filtrirpapier abgepresst und aus heissem Wasser umkrystallisirt. Die Säure löst sich leicht in Aether und Alkohol, etwas weniger in Schwefelkohlenstoff und Chloroform, schmilzt aus Wasser krystallisirt bei 110°, aus Schwefelkohlenstoff bei 115—116°, sublimirt bei höherer Temperatur und löst sich zu 4.66 pCt. in 20° warmem Wasser. Die Krystalle sind monoklin und zeigen die Flächen 001, 010, 110, 121, 111, 201; a : b : c = 0.594 : 1 : 0.572. Axenwinkel = 52° 47'. Die Säure ist also mit der erst genannten isomorph. Das Baryumsalz, Prismen bildend, enthält 3½ Moleküle Krystallwasser, ist in heissem Wasser sehr löslich; 20° warmes Wasser nimmt 20.27 pCt. auf. Das Calciumsalz krystallisirt in verzweigten Nadeln mit 1 Molekül Wasser, das Kaliumsalz ist sehr zerfliesslich und wird, wie die beiden anderen, bei 80° wasserfrei. Das Silbersalz tritt in rhombischen Nadeln auf, welche von kaltem Wasser nur wenig aufgenommen werden.

Gabriel.

**Chlortribrompropionsäure** von Charles F. Mabery und H. C. Weber (*Americ. chem. journ.* 4, 104—106; vgl. *diese Berichte* XIV, 2071). Die Säure wird zu etwa 70 pCt. der theoretischen Ausbeute erhalten, wenn man Chlorbromacrylsäure mit einem geringen Ueberschuss über die berechnete Menge Broms 2 Stunden freiwillig verdunsten lässt, das Reaktionsprodukt zwischen Papier presst und

aus Schwefelkohlenstoff unkrystallisirt. Die Säure löst sich leicht in Alkohol und Aether, weniger in kaltem als in heissem Schwefelkohlenstoff und Chloroform; aus beiden letzteren Mitteln krystallisirt sie in monoklinen, bei 102—103° schmelzenden Prismen. Ihr Baryumsalz, dünne schiefe Prismen, löste sich zu 18.74 pCt. in 20° warmem Wasser. Das Calciumsalz tritt in Nadelbüscheln auf. Das Kaliumsalz ist eine leicht wasserlösliche, in rhombischen Prismen auftretende Verbindung mit 1 Molekül Krystallwasser, welches sie über Schwefelsäure verliert. Bei dem Versuch, ein Silbersalz zu bereiten, schied sich selbst in der Kälte Chlorsilber ab. Auch die wässrige Lösung des Baryumsalzes zersetzt sich, allerdings langsam und während des Kochens. Ob bei der Destillation der Säure mit überschüssigem Baryumhydrat sich, wie es scheint, Tribromäthylen resp. Tribromacrylsäure bildet, bleibt zu untersuchen.

Gabriel.

**Ueber die Oxydation von Substitutionsprodukten aromatischer Kohlenwasserstoffe** von Ira Remsen. **XI. Oxydation von *m*-Toluolsulfamid** von Chase Palmer (*Americ. Chem. Journ.* 4, 142—144). *m*-Toluolsulfamid, vom Schmp. 91—92°, nach Hübner und Müller (*Jahresber.* 1870, 746; 1871, 669) bereitet, wurde in der Menge von 5 g mit 20 g Kaliumpermanganat in 500 ccm Wasser 20 Stunden bis zum Aufhören der Reaktion gekocht, dann der geringe Ueberschuss des Chamäleons mit schwefliger Säure zerstört, von den Manganoxyden abfiltrirt und mit Salzsäure versetzt. Es schieden sich Platten aus, welche nach der Krystallisation aus heissem Wasser bei 235° schmolzen, und deren Baryumsalz die Formel  $[NH_2 \cdot SO_2 C_6 H_4 \cdot CO_2]_2 Ba + 4 H_2 O$  aufwies. Es liegt mithin Limpricht und Uslar's (*Ann. Chem. Pharm.* 106, 27; Engelhardt, *Journ. pr. Chem.* 75, 363) Sulfobenzaminsäure vor, die indess zweckmässiger als *m*-Sulfaminbenzoësäure zu bezeichnen ist. Dieselbe Substanz entsteht, wenn man das Amid (5 g) mit Kaliumbichromat (15 g) und 20 g concentrirter Schwefelsäure, die mit ihrem 3 fachen Volumen Wasser versetzt ist, etwa 1 Stunde auf dem Wasserbad erhitzt. — Das *m*-Toluolsulfamid stellt sich mithin in seinem Verhalten der *p*-Verbindung an die Seite, welche ebenfalls durch saure Oxydationsmittel leicht, durch alkalische schwer angegriffen wird, während das Umgekehrte bei der *o*-Verbindung der Fall ist.

Gabriel.

**Vorläufige Mittheilung über *o*-Jodbenzylbromid und seine Derivate** von Charles F. Mabery und Franklin C. Robinson (*Americ. Chem. Journ.* 4, 101—103). Um zunächst *o*-Jodtoluol zu erhalten, wird *o*-Toluidin (10 g) mit 2 Molekülen Schwefelsäure gemischt, auf 0° erkaltet und allmählich eine Lösung von 1 Molekül Natriumnitrit zugefügt. Auf weiteren Zusatz von Jodwasserstoffsäure (Siedepunkt 127°) in geringem Ueberschuss scheidet sich *o*-Jodtoluol als

schweres Oel ab, welches mit Natron, Essigsäure und Wasser gewaschen, dann getrocknet 14 g beträgt und bei der Fraktionirung 10 g Jodtoluol vom Siedepunkt 211° ergibt. Zur Ueberführung in *o*-Jodbenzylbromid wird es am Rückflusskühler auf 190—200° erhitzt und mit 10 g Brom im Maasse, wie dies absorbirt wird, versetzt. Das ölige Reaktionsprodukt wäscht man mit Natronlauge und destillirt es im Dampf von concentrirter Bromwasserstoffsäure (vgl. *diese Berichte* XIII, 1218); es erstarrt nach dem Kühlen mit Schnee, wird zwischen Papier abgepresst und aus Ligroin umkrystallisirt. Das *o*-Jodbenzylbromid löst sich leicht in Aether, heissem Alkohol, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform, nur spärlich in kaltem Ligroin, kaum oder gar nicht in Wasser. Es bildet flache, lange oder derbe, kurze Prismen, sein Dampf greift die Schleimhäute an und es ist flüchtiger als die Paraverbindung. Bei 52—53° schmelzend sublimirt es bei höherer Temperatur. Mit verdünnter Salpetersäure oxydirt geht es in *o*-Jodbenzoësäure, Schmp. 150—155°, über (vgl. *diese Berichte* VII, 1007). Mit einer alkoholischen Lösung von Cyankalium giebt es ein öliges Nitril, welches mit rauchender Salzsäure 4 Stunden auf 125° erhitzt *o*-Jodphenylelessigsäure in feinen verfilzten Nadeln liefert; selbige ist in heissem Wasser und den üblichen Lösungsmitteln leicht löslich und schmilzt bei 95—96° (vielleicht noch nicht genügend rein). Das Silbersalz ist ein in Wasser schwer löslicher Niederschlag. Durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf *o*-Jodbenzylbromid, Eindampfen der wässrigen Lösung des Reaktionsproduktes auf dem Wasserbad, Zusatz von Natronhydrat und Extraktion mit Aether lässt sich eine, sehr bald Kohlensäure anziehende Base gewinnen, deren Platinsalz die Formel  $(C_7H_6JN H_3)_2 Pt Cl_6$  zeigt, so dass also *o*-Jodbenzylamin vorliegt.

Gabriel.

**Ueber die Benzylxyphenyl- $\alpha$ -Propionsäure und die Benzyl-*p*-Methyloxyphenyl- $\alpha$ -Propionsäure** von G. Mazzara (*Gazz. chim.* 1882, 261—266). Um die für seine Versuche nothwendige  $\alpha$ -Chlorpropionsäure zu erhalten, hat der Verfasser, zum Vortheil der Ausbeute, die Vorschrift von Buchanan in der Weise abgeändert, dass er das Einwirkungsprodukt von milchsauerm Kalk auf Phosphorpentachlorid nach der ersten Destillation nicht rectificirt, sondern direkt mit Wasser zersetzt und dann mit Aether die gebildete  $\alpha$ -Chlorpropionsäure ausschüttelt. Durch Einwirkung der letztern auf Benzylphenolnatrium wurde Benzylphenol- $\alpha$ -Propionsäure,  $C_6H_4(C H_2 \cdot C_6H_5) O \cdot C_2H_4COOH$ , erhalten, welche in Alkohol und Aether leicht, in Wasser schwerer löslich ist, in Blättchen krystallisirt, bei 100—102° schmilzt, ein unter heissem Wasser schmelzendes, schwer lösliches Bleisalz, ein bei 100° schmelzendes, schwer lösliches Barytsalz mit 1 Molekül Krystallwasser und ein in seinen Eigenschaften ähnliches aber wasserfreies Silbersalz liefert. Benzyl-*p*-Methyloxyphenyl- $\alpha$ -Propionsäure

(Benzylkresol-Propionsäure) wurde auf ähnlichem Wege unter Anwendung von Benzylkresol dargestellt. Sie ist schwer rein zu erhalten, weil sie sich aus ihren Lösungen in Aether und Alkohol anfänglich flüssig ausscheidet, um erst später zu Nadeln zu erstarren, welche dann aus heissem Wasser umkrystallisirt werden können. Sie schmilzt bei  $115^{\circ}$  und bildet denen der vorigen ähnliche Salze.

Mylius.

**Ueber Isobutylanilin** von C. Giannetti (*Gazz. chim.* 1882, 266—272). Isobutylanilin riecht geraniumartig, hat das Volumengewicht 0.9262 bei  $+ 15^{\circ}$ , siedet bei  $242^{\circ}$  (uncorr.), löst sich in 12500 Theilen Wasser, giebt mit Chlorkalk anfangs keine Färbung, allgemach aber Bräunung und mit Natriumhypobromit weinrothe Farbe. Sein chlorwasserstoffsäures, bromwasserstoffsäures und jodwasserstoffsäures Salz sind ebenfalls dargestellt, analysirt und genau beschrieben worden.

Mylius.

**Ueber einige Derivate des Carbazols** von G. L. Ciamician und P. Silber (*Gazz. chim.* 1882, 272—280). Durch zweistündiges Schmelzen bei  $270^{\circ}$  von Carbazol mit Kali in einer kleinen Tubulatrete unter Durchleiten von Kohlensäure durch die schmelzende Masse, Auflösen, Abfiltriren vom unangegriffenen Carbazol, Ausfällen mit Säure u. s. w. wird Carbazolsäure erhalten. Zur Reinigung wird dieselbe Säure zunächst mit wenig Alkohol durchknetet, erwärmt, nach dem Erkalten die Lösung abgesogen und dies 10—15 mal wiederholt, wobei 75 pCt. der rohen Säure verloren gehen, und dann bei  $150$ — $160^{\circ}$  sublimirt, wodurch die meisten noch vorhandenen Beimengungen zerstört werden. Von nun noch vorhandenem Carbazol wird sie durch Kaliumcarbonat befreit. So gereinigt, bildet die Carbazolsäure farblose, blau fluorescirende Schuppen und Prismen von  $271$ — $272^{\circ}$  Schmelzpunkt, welche fast nicht in Wasser, wenig in kaltem, leichter in heissem, leicht in Aether löslich sind, durch häufiges Sublimiren in Kohlensäure und Carbazol zerfallen und  $C_{13}H_9O_2N$  zusammengesetzt sind. Das Silbersalz,  $C_{13}H_8AgO_2N$  und das krystallinische Barytsalz,  $(C_{13}H_8O_2N)Ba$ , sind schwerlöslich in Wasser. Versuche, auf anderem Wege dieselbe Säure zu gewinnen, misslangen. — Durch Erwärmen von Brom und Acetylcarbazol in Schwefelkohlenstofflösung am Rückflusskühler wurde Bromacetylcarbazol,  $C_{12}H_7BrN \cdot C_2H_3O$ , farblose Blättchen von  $128^{\circ}$  Schmelzpunkt, erhalten, welche mit alkoholischer Kalilauge gekocht Bromcarbazol,  $C_{12}H_8BrN$ , vom Schmelzpunkt  $199^{\circ}$  lieferten. — Durch Eintragen von 25 g Acetylcarbazol in 300 g rauchende Salpetersäure und Erwärmen im Wasserbade nach stattgehabter freiwilliger Reaction, so lange noch rothe Dämpfe auftreten, entstehen 4 isomere Tetranitrocarbazole, welche durch Eisessig getrennt werden können. Das  $\alpha$ -Tetranitrocarbazol,  $C_{12}H_5(NO_2)_4N$ , welches bei

308° unter Zersetzung schmilzt und sich durch Kalilauge anfangs gelb, dann erst roth färbt, bleibt ungelöst, wenn man die beim Nitriren freiwillig entstehenden Krystalle mit der zur Lösung fast hinreichenden Menge heisser Essigsäure behandelt. Aus der Lösung scheiden sich beim Erkalten hexagonale gelbliche Tafeln von  $\beta$ -Tetranitrocarbazon aus, welche sich durch Kalilauge sogleich roth färben und bei 230° noch nicht schmelzen. Nach Abdestilliren eines Theils Essigsäure werden aus der rückständigen Lösung rhombische Tafeln von  $\gamma$ -Tetranitrocarbazon erhalten, welche an der Luft an Gewicht verlieren und matt werden. Dieselben schmelzen unter Zersetzung bei 285° und werden mit Kalilauge sogleich roth.  $\delta$ -Tetranitrocarbazon wird durch Fällung der über den freiwillig ausgeschiedenen Krystallen stehenden Salpetersäure mit Wasser und Krystallisiren des Niederschlages aus Eisessig in Form gelber Prismen mit quadratischer Basis erhalten, welche sich an der Luft nicht verändern und sich zersetzen ohne zu schmelzen. Durch Kalilauge werden sie erst beim Kochen röthlich gefärbt. Alle vier Isomere sind durch einmalige Trennung gewonnen und ihre Zusammensetzung durch Bestimmung des Kohlenstoffs und des Wasserstoffs ermittelt.

Mylius.

**Untersuchung über Tarchonanthus camphoratus** von F. Canzoneri und G. Spica (*Gazz. chim.* 1882, 227—231). Nach Auskochen der Blätter von *Tarchonanthus camphoratus* mit Alkohol wird beim Erkalten des Auszuges eine Gallerte erhalten, welche durch kalten Alkohol von grünem Farbstoff befreit, aus heissem Alkohol umkrystallisirt, mit Barythydrat gekocht und endlich aus absolutem Alkohol krystallisirt in weisse Schüppchen vom Schmelzpunkt 82° übergeht. Diese enthalten 83.66 Kohlenstoff und 14.44 Wasserstoff und liefern mit Phosphorpentachlorid ein Chlorderivat von 68—70° Schmelzpunkt. Eine bestimmte Formel wagen die Verfasser nicht aufzustellen; doch scheint ihnen die neue Substanz dem Myricylalkohol nahe zu stehen. Sie nennen dieselbe Tarchonin-Alkohol (*alcool tarchonico*). Ein Alkaloid ist in den Blättern ebenfalls enthalten; doch ist es sehr zersetzbar.

Mylius.

**Ueber einen neuen Monochlorcampher** von P. Cazeneuve (*Compt. rend.* 94, 1530). Durch Einleiten von Chlor in eine absolutalkoholische Lösung von Campher hat der Verfasser früher Dichlorcampher dargestellt. Jetzt ist es ihm gelungen, den bei dieser Reaktion zunächst entstehenden Monochlorcampher zu isoliren. Durch Waschen mit Wasser und Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt, bildet der Monochlorcampher weisse lange Nadeln, die etwas in heissem Wasser, leicht in Alkohol, sehr leicht in Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff sich lösen, mit Wasserdämpfen sich leicht verflüchtigen, campherähnlichen Geruch und bitter aromatischen Geschmack besitzen. Sein

Rotationsvermögen ist  $(\alpha)_D = + 90^\circ$ . Bei  $75^\circ$  erweicht er, um bei  $83\text{--}84^\circ$  zu schmelzen. Bei  $244\text{--}247^\circ$  destillirt er fast völlig unzersetzt über. Durch alkoholische Kalilauge wird er nicht angegriffen. Er ist demnach ganz verschieden von dem von Wheeler mittelst unterchloriger Säure aus Campher erhaltenen Monochlorcampher, nähert sich dagegen in seinen Eigenschaften dem Monobromcampher. Pinner.

**Ueber gewisse aus der Curcumawurzel gewonnene Substanzen. I. Curcumin** von C. Loring Jackson und A. E. Menke (*Americ. chem. Journ.* 4, 77—91). Der vorläufigen Mittheilung in diesen Berichten XIV, 485 ist aus der ausführlicheren Abhandlung folgendes hinzuzufügen. Die Beseitigung des Oels aus der Curcumawurzel wird besser durch Extraction mit Ligroin als mit Schwefelkohlenstoff bewerkstelligt. Der Auszug hinterlässt nach dem Verdunsten etwa 11 pCt. dunkelgelbes Oel (auf das Gewicht der Wurzel bezogen); an Curcumin wurden etwa 0.3 pCt. isolirt, doch bleiben beträchtliche Mengen im harzigen Rückstand und etwas Curcumin im rohen Oel zurück. Die Zusammensetzung des Curcumins ist  $C = 68.3$ ;  $H = 5.63$  pCt. [Mittel aus 5 Analysen, welche nach Abzug geringer Aschemengen für  $C$  68.00—68.43, für  $H$  5.59—5.69 ergaben]. Hierauf wird dem Curcumin die Formel  $C_{14}H_{14}O_4$  ( $C = 68.29$ ;  $H = 5.69$ ) ertheilt, welche durch die Zusammensetzung nachstehender Salze gestützt wird: das Dikaliumsalz,  $K_2C_{14}H_{12}O_4$ , entsteht als feuerfarbener, krystallinischer Niederschlag beim Erkalten einer mit überschüssigem, alkoholischem Kali versetzten, heissgesättigten, alkoholischen Curcuminlösung, oder es wird durch Aetherzusatz abgeschieden. Das Monokaliumsalz,  $KC_{14}H_{13}O_4$ , bildet sich, wenn man eine heisse, alkoholische Lösung von Curcumin mit überschüssiger Pottasche versetzt, etwas eindampft, vom Ueberschuss der Pottasche abfiltrirt, das Salz mit Aether ausfällt und wäscht: es stellt dunkel carmoisinrothe Flocken, im trockenen Zustand dem Rosanilin ähnliche Massen dar. — Auch Calcium-, Zink- und Baryumsalze lassen sich bereiten, die der Reihe nach schwer, leicht und nicht löslich sind. Das Silbersalz ist leicht zersetzlich. Aus der alkoholischen Lösung des Monokaliumsalzes und *p*-Brombenzylbromid schied sich nach mehrtägigem Stehen der Mono-*p*-brombenzyläther des Curcumins,  $C_{14}H_{13}(C_7H_6Br)O_4$ , in hellgelben Krystallen aus, welche mit Ligroin und Pottaschelösung von anhaftendem *p*-Brombenzylbromid und Curcumin befreit, in Eisessig gelöst und mit Wasser gefällt wurden. Sie erweichen bei  $76^\circ$  und sind bei  $78^\circ$  geschmolzen. — Bei der vollständigen Oxydation des Curcumins mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure wurden Kohlen- und Essigsäure, mit rauchender Salpetersäure wurden Oxal- und Blausäure erhalten. Nach unvollständiger Oxydation mit wässrigem Kaliumpermanganat, Ansäuern mit Schwefelsäure, Filtration, Extraction

des Filtrates mit Aether, und Behandlung des Aetherextractes mit Natriumbisulfit nach Tiemann und Haarmann (*diese Berichte* VIII, 1115) gewann man ein theilweis zu radialfasrigen Krystallen erstarrendes Oel von starkem Vanillingeruch. Die Mengen waren indess auch bei Anwendung anderer Oxydationsmittel (am besten Kaliumferricyanid) nur sehr gering. Durch Sublimation u. s. w. gereinigt, schmolz die Substanz bei 79° (Vanillin bei 80—81°). Bei Oxydation von acetylrtem Curcumin (vgl. *diese Berichte* XIV, 487) wurden keine besseren Resultate erzielt, dagegen gab Diäthylcurcumin (welches nach sechsstündiger Behandlung des Dikaliumsalzes in alkoholischer Lösung mit Jodäthyl und nach späterem Verdunsten des Alkohols als schwarzbrauner Theer zurückbleibt) in seiner (dunkelrothen) alkalischen Lösung mit Kaliumpermanganat bis zur Entfärbung oxydirt, und nach der Filtration von Manganoxyden mit Schwefelsäure angesäuert einen gelben Niederschlag von Aethylvanillinsäure (Schmelzpunkt 195°) (vgl. Wassermann, *Ann. Chem. Pharm.* 179, 366; Tiemann, *diese Berichte* VIII, 1127). Da das Vanillin als *p*-Oxy-*m*-Methoxybenzaldehyd aufzufassen ist, wird für das Curcumin vorläufig die Constitutionsformel:  $(4) \text{OH} \cdot \text{C}_6 \text{H}_3 \Big| \text{OCH}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{C}_5 \text{H}_5 \cdot \text{COOH} \begin{pmatrix} 1 \\ 3 \end{pmatrix} = \text{C}_{14} \text{H}_{14} \text{O}_4$  aufgestellt.

Gabriel.

**Zersetzung der Phenyltribrompropionsäure durch Wasser** von Leonhard P. Kinnicutt (*Americ. Chem. Journ.* 4, 25—27). Phenyltribrompropionsäuren (resp. deren Aether) werden zu 90 pCt. aus Brom und  $\alpha$ - resp.  $\beta$ -Monobromzimmtsäureäther gewonnen. Die Trennung der  $\alpha$ - von der  $\beta$ -Monobromzimmtsäure kann durch kochen des Wasser, in dem die erstere viel schwerer löslich ist, geschehen. Aus der trockenen  $\alpha$ -Säure und Brom wird eine bei 132° unter geringer Zersetzung schmelzende Phenyltribrompropionsäure gebildet; dieselbe giebt mit Wasser gekocht  $\alpha$ -Monobromzimmtsäure (Schmelzp. 132°) und ein mit Wasserdämpfen flüchtiges Oel: voraussichtlich ein Dibromstyrol.

Gabriel.

**Propylabkömmlinge und Zersetzungsprodukte des Acetessigäthers** von Beverly S. Burton (*Americ. Chem. Journ.* 4, 27 bis 34, vergl. *diese Berichte* XV, 949 f.). Lässt man zu Phosphorpentachlorid (65 g = 2.5 Mol.) Diäthylacetessigäther (20 g) tropfen und erwärmt das Gemisch 2 Tage lang auf dem Wasserbade unter Rückflusskühlung, giesst dann das Reaktionsprodukt in Wasser, so senkt sich ein schweres Oel zu Boden, welches durch Destillation mit Wasserdämpfen gereinigt und dann getrocknet wurde. Selbiges ist keine Säure, es hat sich somit gegen die Erwartung keine Diäthylisocrotonsäure  $\text{CH}_2 : \text{CH} \cdot \text{C}(\text{C}_2 \text{H}_5)_2 \cdot \text{COOH}$  gebildet, vielmehr besitzt das Oel die Zusammensetzung  $\text{C}_7 \text{H}_{11} \text{ClO}_2$  und die Constitution eines



Lactons  $\text{CHCl.C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2.\text{CO}$ . Bei der Einwirkung des Phosphor-  
 $\text{O}$   
 pentachlorids entweicht nämlich, wie ein Versuch zeigte, neben Aethylchlorid, höchst wahrscheinlich Methylchlorid, ferner giebt die alkoholisch-wässrige Lösung des Oels, wiederholt mit Natriumamalgam reducirt, ein Säuregemisch, aus welchem durch fraktionirte Destillation Diäthyleessigsäure (Sdp. 190—192°) isolirt werden konnte, deren Bildung aus obigem Lacton leicht verständlich erscheint. Gabriel.

**Ueber die Bildung von Harnstoff aus Ammoniak und Kohlensäure** von W. G. Mixer (*Americ. Chem. Journ.* 4, 35—38). Wenn man Ammoniak mit Kohlensäure gemischt durch ein auf Rothgluth erhitztes Glasrohr leitet, so wird es zum kleineren Theil in Harnstoff verwandelt, der sich an den kälteren Theilen des Rohres, wo sich noch kein Ammoniumcarbonat und -carbammat condensiren kann, absetzt. Der Bildung des Harnstoffes geht gewiss die Bildung von Cyansäure voraus:  $\text{CO}_2 + \text{NH}_3 = \text{HCNO} + \text{H}_2\text{O}$ ; in der That konnte nach dem Ueberleiten der genannten Gase über rothglühendes Natrium- oder Kaliumcarbonat (nicht aber Magnesia oder Kalk) Alkalicyanat nachgewiesen werden; und zwar ergaben sich nach einstündiger Versuchsdauer in dem vom Gasgemisch zuerst berührten Antheil der Soda 3.4 pCt. Stickstoff, und wenn Kaliumcarbonat vorlag, 4.3 pCt.; allein es muss bemerkt werden, dass sich auch nach Ueberleiten von reinem Ammoniak über die genannten Carbonate 1.2 resp. 1.1 pCt. Stickstoff im Reaktionsprodukt vorfanden. Die Stickstoffbestimmungen wurden in der Weise ausgeführt, dass man das Cyanat in verdünnter Salzsäure löste, dann mit Kali versetzte, in Normalsäure destillirte und das gebildete Ammoniak titrirte. Ein Controllversuch ergab 16.06 statt 17.02 pCt. N. Der Verlust ist vielleicht auf entwichene Cyansäure zurückzuführen. Schliesslich sei erwähnt, dass Alkalicarbonat mit reinem Ammoniakgas (aus reinen Salzen und Kalk bereitet) kein Cyanid bildete, wohl aber bei Anwendung des aus gutem käuflichem Ammoniakwasser bereiteten Gases. Gabriel.

**Aconitsäure in den Krusten der Sorghumzuckerpfannen** von Henry B. Parsons (*Americ. Chem. Journ.* 4, 39—42). Wenn geklärter Sorghumsaft, mit Kalkmilch bis zur schwachen Alkalität versetzt, eingedampft wird, so scheiden sich in den Pfannen gelbe, festhaftende Krusten ab; dieselben bestehen nach des Verfassers Bestimmungen (Kalk, Wasser; organische Substanz aus der Differenz) wesentlich aus saurem aconitsaurem Kalk mit einem Molekül Wasser,  $\text{Ca C}_6\text{H}_4\text{O}_6 + \text{H}_2\text{O}$ . Der Kalk ist zum kleinen Antheil durch Magnesia ersetzt. Die Gegenwart der Aconitsäure ist des weiteren aus dem Verhalten der Magnesiumsalzlösung gegen verschiedene Metallsalzlösungen,

sowie aus dem Metallgehalt des Magnesium-, Zink-, Blei- und Silber-  
salzes der Säure erschlossen. (Vergl. A. Behr, *diese Berichte* X, 351).

Gabriel.

**Zur Kenntniss der  $\alpha$ -Thymolsulfosäure und einiger Salze derselben (I)** von James H. Stebbins (*Journ. Americ. Chem. Soc.* 3, 103—107). 60 g Thymol werden mit 50 g concentrirter Schwefelsäure 15 Minuten unter Umrühren auf dem Dampfbad erwärmt. Die Masse erstarrt zu einem Krystallbrei, welcher von anhaftendem Oel befreit, durch Calciumcarbonat in thymolsulfosaures Calcium,  $[\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3) \cdot (\text{C}_3\text{H}_7)\text{OH} \cdot \text{SO}_3]_2\text{Ca} + 2\text{H}_2\text{O}$ , übergeführt wird. Das Salz scheidet sich aus concentrirten Lösungen in rhombischen Blättern, aus 90 procentigem Alkohol in sternförmig gruppirten Nadeln ( $\overset{\vee}{\text{P}} \infty$ ,  $\bar{\text{P}} \infty$ ;  $\overset{\vee}{\text{P}} \infty$ ,  $\infty \bar{\text{P}} \infty$ ) aus, welche in polarisirtem Lichte Kreuze und concentrische Ringe aufweisen (Schmp. 156—157°). Aus der eingengten Mutterlauge des Salzes erhält man die nämliche Verbindung. Das Ammoniumsalz, aus dem Kalksalz und Ammoniumcarbonat bereitet, krystallisirt mit 2 H<sub>2</sub>O, bildet rhombische, glasglänzende Platten ( $\overset{\vee}{\text{P}} \infty$ ,  $\infty \bar{\text{P}} \infty$ ), verliert bei gewöhnlicher Temperatur etwas, bei 100° alles Krystallwasser, zerfällt dabei in feines Pulver und schmilzt bei 172—172.5°.

Gabriel.

**Neue Salze und Eigenschaften der  $\alpha$ -Thymolsulfosäure (II)** von James H. Stebbins (*Journ. Americ. Chem. Soc.* 3, 110—112).

Das Natriumsalz,  $\text{C}_6\text{H}_2 \cdot (\text{CH}_3) \cdot (\text{C}_3\text{H}_7)\text{NaSO}_3 \cdot \text{ONa} + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ , aus dem Kalk- und Sodasalz bereitet, tritt in weissen, rhombischen, glasglänzenden Platten ( $\bar{\text{P}} \infty$ ,  $\infty \bar{\text{P}} \infty$ ) auf, ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, schmilzt bei 166—167°, zerfällt bei 100° unter Wasserverlust in Pulver. Die freie Säure euthält über Schwefelsäure getrocknet 1 Molekül Wasser und wird aus dem Bleisalz und Schwefelwasserstoff u. s. w. bereitet; sie scheidet sich aus der bis zur Syrupconsistenz eingengten, wässrigen Lösung in grossen, weissen, rhombischen, hellglänzenden und fettig anzufühlenden Platten aus. Neben der Monosulfosäure entstehen aus Thymol und Schwefelsäure lange, weisse, der Disulfosäure frappant ähnliche Nadeln.

Gabriel.

**Verbindungen von Diazokörpern mit  $\alpha$ -Thymolsulfosäure** von James H. Stebbins (*Journ. Americ. Chem. Soc.* 3, 112—117). Azobenzol- $\alpha$ -thymolsulfosaures Natrium, aus Diazobenzolchlorid und einer alkalischen Lösung der  $\alpha$ -Thymolsulfosäure bereitet, stellt feine, wasser- und alkohollösliche, gelbe, nach dem Trocknen braune Nadeln dar. Das Baryumsalz, ebenfalls gelbe Nadeln, ist in kaltem Wasser schwer löslich und wird aus dem Natriumsalz und Baryumchlorid gewonnen. Die freie Säure, aus dem Natriumsalz

mit starker Salzsäure abgeschieden, krystallisirt aus siedendem Wasser in gelben Prismen, schmilzt bei  $215\frac{3}{4}^{\circ}$  und wird durch Reduktionsmittel entfärbt. Analog wurden dargestellt: *p*-Azotoluol-, resp. xylo- $\alpha$ -thymolsulfosaures Natrium, resp. Baryum, ebenfalls in gelben Nadeln. — Die genannten Azoverbindungen der freien  $\alpha$ -Thymolsulfosäure werden von siedendem Wasser partiell zerlegt; ihre Zersetzbarkeit steigt mit dem Molekulargewicht.

Gabriel.

**Ueber Verbindungen der aromatischen Basen mit Metallsalzen.** — Notiz über Sulfocarbonilid von Albert R. Leeds (*Journ. Americ. Chem. Soc.* 3, 134—151). Die Mehrzahl derartiger Verbindungen zerfällt durch Berührung mit Wasser, lässt sich nicht durch Doppelzersetzung aus den betreffenden Salzen gewinnen und bildet mit Platinchlorid nicht das entsprechende Doppelsalz, sondern das Platinsalz der aromatischen Base, während das Metallsalz austritt. Doppelsalze mit aromatischer und metallischer Base konnten nicht erhalten werden. (Bezüglich der einschlägigen Literatur sei auf H. Schiff, *Compt. rend.* 56, 268, 491, 1095; Foster, Klein, Lippmann und Vortmann, *diese Berichte* VII, 294; XI. 743, 1741, 1069; XII, 81 u. s. w. verwiesen.)

A. Verbindungen aus Anilin. 1) Mit Aluminiumsulfat, resp. Chlorid, wurde keine Combination erhalten. — 2) Mit Antimonchlorid:  $3\text{C}_6\text{H}_7\text{N} \cdot \text{SbCl}_3$  [von  $23.5^{\circ}$  auf  $85^{\circ}$ ]<sup>1)</sup>. Schiff's Angaben entgegen bildet die Verbindung mit Salzsäure kein Doppelsalz, sondern wird zersetzt und schmilzt nicht bei  $80^{\circ}$ . Aus Alkohol schießt sie in Nadeln an. In analoger Weise entsteht  $5\text{C}_6\text{H}_7\text{N} \cdot \text{SbCl}_5$  (von  $22.5^{\circ}$  auf  $85^{\circ}$ ) dem vorigen ähnlich. — 3) Mit Arsenchlorid:  $3\text{C}_6\text{H}_7\text{N} \cdot \text{AsCl}_3$ , weisse Nadeln aus Alkohol; es zersetzt sich partiell bei der Sublimation im Vacuum. — 4) Mit Cadmiumchlorid:  $2\text{C}_6\text{H}_7\text{N} \cdot \text{CdCl}_2$  (von  $18^{\circ}$  auf  $42^{\circ}$ ). Es bildet ebenso wie die entsprechende Brom- und Jodverbindung weisse Nadeln und lässt sich aus heisser Chlorcalcium- oder Chlorammoniumlösung umkrystallisiren. Auch die Verbindung  $2\text{C}_6\text{H}_7\text{N} \cdot \text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  bildet seidenglänzende Nadeln. — 5) Mit Chlorcalcium:  $2\text{C}_6\text{H}_7\text{N} \cdot \text{CaCl}_2$  (von  $18^{\circ}$  auf  $20^{\circ}$ ) lange, dicke, farblose Prismen, der analogen Jodverbindung (von  $20.5^{\circ}$  auf  $24^{\circ}$ ) ähnlich. — 6) Mit Cobaltchlorid:  $2\text{C}_6\text{H}_7\text{N} \cdot \text{CoCl}_2$  (von  $18.5^{\circ}$  auf  $104.5^{\circ}$ ). Aus Alkohol umkrystallisirt fixirt die Verbindung 2 Moleküle  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$  und bildet rothe Nadeln; an der Atmosphäre dunstet der Alkohol ab und die Verbindung wird blau. — 7) Mit Eisenchlorür:  $2\text{C}_6\text{H}_7\text{N} \cdot \text{FeCl}_2$  (von  $21^{\circ}$  auf  $23^{\circ}$ ), gelbliche Nadeln. — 8) Mit Manganchlorid:  $2\text{C}_6\text{H}_7\text{N} \cdot \text{MnCl}_2$  (von  $18^{\circ}$  auf  $24^{\circ}$ ), perlgänzende, rhombische Platten. Die entsprechenden

<sup>1)</sup> Die hinter den Formeln angegebenen Grade bezeichnen die bei Einwirkung des Metallsalzes auf die aromatische Base eintretende Temperatursteigerung.

Brom- und Jodbindungen ( $21-40^{\circ}$ ;  $21-39^{\circ}$ ) bilden kleine Krystalle. — 9) Mit Quecksilberchlorid:  $2 C_6H_7N \cdot HgCl_2$  (von  $24^{\circ}$  auf  $106^{\circ}$ ), aus Alkohol in gelblich weissen Nadeln. Ein sicherer Beweis für die Existenz der entsprechenden Jodverbindung konnte nicht erbracht werden (vergl. damit loc. cit.), ebenso wenig gelang dem Verfasser die Darstellung der Verbindungen  $2 C_6H_7N \cdot Hg(NO_3)_2$  und  $2 C_6H_7N \cdot Hg_2(NO_3)_2$ . Die Substanz  $2 C_6H_7N \cdot HgCy_2$  entsteht, wenn man Anilin, mit Quecksilbercyanid gemischt, zum Sinken erhitzt. — 10) Mit Nickelchlorid:  $2 C_6H_7N \cdot NiCl_2$  (von  $20^{\circ}$  auf  $40^{\circ}$ ). — 11) Palladiumchlorid bildet eine Verbindung. — 12) Mit Zinnchlorür:  $2 C_6H_7N \cdot SnCl_2$  (von  $21^{\circ}$  auf  $40^{\circ}$ ). — 13) Mit Titanchlorid:  $4 C_6H_7N \cdot TiCl_4$ , weisse, fadenförmige Krystalle. — 14) Mit Uranylchlorid in alkoholischer Lösung:  $2 C_6H_7N \cdot UO_2Cl_2$ , scheidet sich nach einiger Zeit in gelben Nadeln aus. Uranylnitrat wirkt ähnlich. — 15) Mit Jodzink:  $2 C_6H_7N \cdot ZnJ_2$  (von  $17.5^{\circ}$  auf  $63^{\circ}$ ), aus Alkohol in sehr glänzenden, langen Nadeln anschiessend. Die entsprechende Bromverbindung (von  $16^{\circ}$  auf  $62^{\circ}$ ) ist der vorigen ähnlich. — 16) Es konnten keine Verbindungen erhalten werden mit Antimon- und Arsensulfid, Bismuthnitrat, Chromchlorid und -sulfat, Kupferchlorür und -nitrat, Cobaltsulfat und -nitrat, Eisenchlorid und -sulfat, Blei-, Magnesium-, Kalium- und Strontiumsalzen. Platinchlorid, Uranacetat, Mangan-, Nickel- und Zinksulfat.

B. Verbindungen aus *p*-Toluidin. 1) Mit Cadmiumbromid (resp. -jodid und -nitrat),  $2 C_7H_9N \cdot CdBr_2$  (resp.  $-J_2$  und  $-(NO_3)_2$ ); letztere aus Alkohol oder Benzol in Nadeln erhältlich. 2) In Salpetersäure gelöst mit Mercuronitrat,  $2 C_7H_9N \cdot Hg_2(NO_3)_2$ , weisse Nadeln. Die entsprechende Mercuriverbindung war in Folge ihrer Leichtlöslichkeit nicht rein zu erhalten. Die analoge Verbindung  $2 C_7H_9N \cdot HgCl_2$  entsteht in alkoholischer Lösung, und bildet lange Nadeln. Die Substanz  $2 C_7H_9N \cdot HgCy_2$  bildet sich der Anilinverbindung analog. 3) Die Manganverbindung,  $2 C_7H_9N \cdot MnCl_2$ , ein schwachrothes Pulver, wurde nicht rein erhalten. 4) Die Silberverbindung tritt in langen Nadeln auf. 5) Die Uranverbindung,  $2 C_7H_9N \cdot UO_2Cl_2$ , grüngelbe Prismen, zu erhalten, wird die alkoholische Lösung der beiden Componenten verdampft und der Rückstand in Anilin gelöst stehen gelassen. 6) Mit Zinkbromid entsteht  $2 C_7H_9N \cdot ZnBr_2$  (von  $57^{\circ}$  auf  $89^{\circ}$ ), welches wie die aus Zinkjodid entstehende Substanz (von  $61^{\circ}$  auf  $91^{\circ}$ ) weisse Nadeln bildet. 7) Mit Kupferchlorid oder -nitrat, Chrom- und Cobaltchlorid und -sulfat, sowie Goldchlorid konnten keine oder nicht fassbare Produkte erzielt werden.

C. Verbindungen aus *o*-Toluidin:  $2 C_7H_9N \cdot CdJ_2$  (von  $18^{\circ}$  auf  $45^{\circ}$ ), aus Alkohol in büschelförmig vereinten Nadelchen.  $2 C_7H_9N \cdot HgCl_2$  (von  $20^{\circ}$  auf  $49.5^{\circ}$ ) glimmerartige Blättchen.  $2 C_7H_9N \cdot HgCy_2$  (von  $18^{\circ}$  auf  $21^{\circ}$ ) demantglänzende Krystalle.

$2C_7H_9N \cdot MnCl_2$  (von  $18^\circ$  auf  $22^\circ$ ) schwer zu reinigen; ist der entsprechenden *p*-Toluidinverbindung ähnlich.  $2C_7H_9N \cdot ZnBr_2$  (von  $18^\circ$  auf  $59^\circ$ ) compacte, weisse Krystallmassen.  $2C_7H_9N \cdot ZnJ_2$  (von  $17^\circ$  bis  $58^\circ$ ) weisse Nadelbüschel.

D. Verbindungen aus *m*-Xylidin:  $2C_8H_{11}N \cdot CdBr_2$  (von  $17^\circ$  auf  $42^\circ$ ) schießt aus Alkohol in weissen Nadelchen,  $2C_8H_{11}N \cdot CdJ_2$  (von  $18^\circ$  auf  $42^\circ$ ) in kleinen Krystallen an.  $2C_8H_{11}N \cdot HgCl_2$  (von  $18^\circ$  auf  $71^\circ$ ) giebt aus Alkohol weisse Nadeln,  $2C_8H_{11}N \cdot HgCy_2$  demantglänzende, rhomboederartige Individuen.  $2C_8H_{11}N \cdot ZnBr_2$  (von  $17.5^\circ$  auf  $61.5^\circ$ ) krystallisirt aus Alkohol in feinen, sich zusammenballenden,  $2C_8H_{11}N \cdot ZnJ_2$  (von  $16^\circ$  auf  $59^\circ$ ) in zu Rosetten vereinten Nadelchen.

E. Verbindungen aus Dimethylanilin:  $2C_8H_{11}N \cdot HgCl_2$  (von  $21^\circ$  auf  $44^\circ$ ) bleibt nach dem Auswaschen mit Alkohol als grünlich graues Pulver zurück.

F. Verbindung aus Naphthylamin:  $2C_{10}H_9N \cdot HgCl_2$  (von  $61^\circ$  auf  $67^\circ$ ) giebt aus Ligroin weisse, an der Luft sich bräunende Nadelchen.

Sulfocarbanilid (Schmp.  $144^\circ$ ) entsteht neben Schwefelwasserstoff, wenn man die Verbindung  $2C_6H_7N \cdot HgCl_2$  mit Schwefelkohlenstoff an der Sonne stehen lässt oder einige Tage am Rückflusskühler erhitzt; desgleichen aus  $2C_6H_7N \cdot HgCN$ , wobei Blausäure entweicht. Sulfocarbotoluidid und -xylidid entstehen aus den analogen Quecksilberchloridverbindungen.

Gabriel.

## Physiologische Chemie.

Ueber den Mechanismus der fauligen Gährung und die dabei auftretenden Alkaloide von Arm. Gautier und A. Etard (*Compt. rend.* 94, 1298). In dieser zweiten Mittheilung besprechen die Verfasser zunächst die Hauptreaktionen, welche bei der Fäulniß von Fleisch statthaben, vornehmlich, dass dadurch die Proteinstoffe zunächst durch Hydratation gespalten werden, und beschreiben alsdann die von ihnen befolgte Methode zur Isolirung der entstandenen basischen Verbindungen. Sie haben zunächst die flüssigen Fäulnißprodukte mit Schwefelsäure angesäuert und im Vacuum verdampft, wodurch Phenol, Indol u. s. w. entfernt wurden, alsdann den Rückstand mit Baryt alkalisch gemacht und das Filtrat mit Chloroform ausgeschüttelt. Die Chloroformlösung wurde vom Chloroform befreit, der Rückstand mit Weinsäure übersättigt und die Lösung mit Kalilauge