

Ueber Schwefelkohlenstoff, insbesondere dessen Verhalten zu Kaliumpermanganat von E. Obach (*Journ. f. prakt. Ch.* N. F. 26, 281—307). Weder festes Kaliumpermanganat, noch dessen neutrale oder saure Lösung wirken auf reinen Schwefelkohlenstoff direct, sondern nur auf den durch Zersetzung mit Wasser entstandenen Schwefelwasserstoff. Ebensowenig wirkt das Kaliumpermanganat auf die in käuflichem Material vorhandenen übelriechenden, senföartigen Körper oder auf freien Schwefel (vergl. *d. Ber.* XIV, 1395). Zur gründlichen Reinigung führt nach vorausgehender Trennung von Wasser und Schmutz durch Filtration folgender Weg zum Ziel: Destillation über gebranntem Kalk unter Hinterlassung einer kleinen Rückstandsmenge: Ausschütteln mit gepulvertem Permanganat, dann mit metallischem Quecksilber und zuletzt mit gepulvertem Quecksilbersulfat; Rectification über Chlorcalcium direct in die trockene Aufbewahrungsflasche, welche vor Licht zu schützen ist. — Metallisches Silber, Quecksilber und Kupfer wirken auf schwefelwasserstoffhaltigen, sonst aber reinen Schwefelkohlenstoff bei Luftzutritt unter Bildung der betreffenden Sulfide; bei Luftabschluss wird nur Kupfer merklich gefärbt. Die Prüfung auf freien Schwefel ist daher bei Luftabschluss, d. h. in ganz gefüllter Flasche vorzunehmen. Schotten.

Organische Chemie.

Ueber den α -Chlorallylalkohol von L. Henry (*Compt. rend.* 95, 849). In derselben Weise wie früher den α -Bromallylalkohol $\text{CH}_2 \cdot \text{CBr} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$ (*diese Berichte* XIV, 404) hat Verf. jetzt den α -Chlorallylalkohol, $\text{CH}_2 \cdot \text{CCl} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$, aus Epichlorhydrin, $\text{CH}_2 \cdot \text{CCl} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$ (Sdp. 95°) durch Kochen desselben mit verdünnter Pottaschelösung dargestellt. Sobald das Oel sich gelöst hat, destillirt man die Flüssigkeit und trocknet die zuerst übergehenden Antheile mit Pottasche. Der Alkohol ist eine farblose, klare, bei 136° (Bar. 763 mm) siedende Flüssigkeit vom spec. Gew. 1.164 bei 19° , besitzt schwachen Geruch und löst sich ziemlich leicht in Wasser. Sein Acetat, $\text{C}_3\text{H}_4\text{Cl} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_3\text{O}$, mittelst Chloracetyl bereitet, siedet bei 145° und besitzt erfrischenden Geruch. Sein Bromid, $\text{C}_3\text{H}_4\text{ClBr}$, mittelst Phosphortribromid dargestellt, kocht bei 121° und wird vom Verf. für identisch gehalten mit dem aus α -Bromallylalkohol und Phosphortrichlorid dargestellten Bromallylchlorid, $\text{CH}_2 \cdot \text{CBr} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$. Das Sulfocyanat, $\text{CH}_2 \cdot \text{CCl} \cdot \text{CH}_2\text{CNS}$, aus Epichlorhydrin, $\text{CH}_2 \cdot \text{CCl} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$ und Sulfocyanalkalium bereitet, kocht bei 180 — 181° und ist

unmittelbar nach dem Destilliren eine farblose, wie Senföl riechende Flüssigkeit, die nach kurzer Zeit sich stark bräunt. Mit Ammoniak vereinigt es sich zu einem bei 90° schmelzenden Thiosinamin. Durch Salpeterschwefelsäure wird der Chlorallylalkohol leicht in das Nitrat, $\text{CH}_2 \cdot \text{CCl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NO}_3$, übergeführt, eine farblose, stechend riechende Flüssigkeit, die schwerer als Wasser und darin unlöslich ist. Der Chlorallylalkohol löst sich leicht in Schwefelsäure unter Salzsäureentwicklung und bei der Destillation mit vielem Wasser erhält man ein Destillat, welches die charakteristischen reducirenden Eigenschaften der Lösung des Brenztraubenalkohols, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$, besitzt. Mit unterchloriger Säure vereinigt sich der α -Chlorallylalkohol leicht. Der bereits von Van Romburgh in gleicher Reaction dargestellte β -Chlorallylalkohol, $\text{CH}_2 \cdot \text{Cl} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$, kocht bei 153° und besitzt sehr stark ätzende Eigenschaften, so dass er auf der Haut grosse und sehr schmerzhaft Blasen hervorruft. Weder α -Chlor-, noch α -Bromallylalkohol greifen die Haut an. Das Acetat des β -Chlorallylalkohols kocht bei $157\text{--}158^{\circ}$ (vergl. Martinoff, *diese Berichte* VIII, 1318).

Pinner.

Ueber das Oenocyanin von E. J. Maumené (*Compt. rend.* 95, 924). Der Farbstoff der schwarzen Rosinen und der Rothweine, den Verf. Oenocyanin nennt, ist acht bis zwölf Tage vor völliger Reife der Beeren farblos. Bringt man grüne Weinbeeren, die man von einer eben reifenden Traube abpflückt, in das Vacuum über Schwefelsäure, so trocknen sie in einigen Tagen zu grünen, harten Körnern ein, die aber sobald sie an feuchte Luft kommen, in wenigen Minuten schwarz werden. Hr. Maumené glaubt daher, dass die Farbstoffbildung durch Sauerstoffabsorption und vielleicht durch Hydratation bedingt sei.

Pinner.

Ueber das zweite Anhydrid des Mannits von Ad. Fauconnier (*Compt. rend.* 95, 991). Unterwirft man Mannit im luftleeren Raum der Destillation, so erhält man eine gelbbraune, mit empyreumatischen Stoffen vermischte Flüssigkeit, aus der bei wiederholter Fractionirung im Vacuum (0.03 m Druck) eine bei 176° siedende Verbindung sich isoliren lässt. Diese Verbindung ist das zweite Anhydrid des Mannits $\text{C}_6 \text{H}_{10} \text{O}_4$, erstarrt bei völliger Reinheit zu klinorhombischen, bei 87° schmelzenden Krystallen, siedet bei gewöhnlichem Luftdruck unter theilweiser Zersetzung bei 274° , ist sehr löslich in Wasser und Weingeist, unlöslich in Aether und bildet leicht übersättigte Lösungen. Brom, welches erst in der Hitze darauf einwirkt, erzeugt daraus unter Bromwasserstoffentwicklung schwarze theerige Produkte. Essigsäureanhydrid giebt damit ein Diacetat, $\text{C}_6 \text{H}_8 \text{O}_4 (\text{C}_2 \text{H}_3 \text{O}_2)_2$, welches eine farblose, dicke, bei $197\text{--}198^{\circ}$ im Vacuum (0.028 m Druck) siedende Flüssigkeit darstellt. Phosphoroxchlorid wirkt nicht darauf ein, dagegen erzeugt Phosphorpentachlorid daraus ein Dichlorid, $\text{C}_6 \text{H}_8 \text{O}_2 \text{Cl}_2$,

das in hexagonalen, bei 49° schmelzenden Blättchen krystallisirt, mit Wasserdämpfen flüchtig ist, sehr leicht in Aether, ziemlich leicht in Alkohol und Benzin, nicht in Wasser löslich ist und bei 43 mm Druck bei 143° siedet. Mit Kalilauge und Jodäthyl auf 120° erhitzt liefert die Verbindung $C_6H_{10}O_4$ ein Monäthylderivat, $C_6H_9O_4 \cdot C_2H_5$, als farblose, ziemlich bewegliche, in Wasser, Alkohol und Aether lösliche und unter dem Druck von 17 mm bei 165° siedende Flüssigkeit.

Pinner.

Ueber das Urorosein, einen neuen Harnfarbstoff von M. Nencki und N. Sieber (*Journ. pr. Chem. N. F.* 26, 333 — 336). Das Urorosein fand sich in durchschnittlich 10 Fällen von Diabetes, Chlorose, Osteomalacie, Nephritis, typhus abdominalis u. a. Krankheiten, niemals im gesunden Harn. Der Nachweis geschieht auf folgende Weise: 50 bis 100 ccm Harn werden in der Kälte mit 5 bis 10 ccm 25procentiger Schwefelsäure oder Salzsäure versetzt. Enthält der Harn den Farbstoff, so geht die gelbe Farbe in röthlich bis rosaroth über. Wird der Harn jetzt mit einigen Cubikcentimetern Amylalkohols gelinde geschüttelt, so geht der Farbstoff in die alkoholische Lösung. Das Spectrum zeigt zwischen D und E, näher an D, einen charakteristischen Absorptionsstreifen. Das Maximum der Absorption entspricht einer Wellenlänge von 557 milliontel Millimeter. In dicker Schicht oder sehr concentrirter Lösung lässt der Farbstoff nur Roth und Orange durch. Der Farbstoff scheint im Harn in Form von Aetherschwefelsäure vorhanden zu sein; durch Essigsäure wird er nicht in Freiheit gesetzt. Aether, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff nehmen den Farbstoff aus wässriger Lösung nicht auf. Alkalien entfärben die rothe Lösung. Dasselbe leistet Zinkstaub. An der Luft färbt sich die durch Zinkstaub entfärbte Lösung wieder. Das Urorosein zeigt also bis auf seine Unbeständigkeit — es verschwindet oft in wenigen Stunden aus dem Harn — eine auffallende Aehnlichkeit mit den Anilinfarben, speciell Fuchsin. Es lässt sich auch in concentrirterer Lösung auf folgende Weise gewinnen: 3 Liter Harn werden auf die Hälfte eingedampft, nach dem Erkalten mit Säure versetzt und mit entfetteter Wolle ausgefärbt. Nachdem der Farbstoff durch Natriumacetat auf der Faser fixirt ist, wird die Wolle mit Wasser gut ausgewaschen, getrocknet und mit angesäuertem Alkohol extrahirt. — Zum Schluss wird darauf aufmerksam gemacht, dass sich Amylalkohol vorzüglich eignet, dem Harn auch andere Farbstoffe z. B. das Urobilin zu entziehen.

Schotten.

Ueber die Einwirkung des Cyanammoniums auf Glyoxal von N. Ljubawin (*J. d. russ. phys. chem. Gesellsch.* 1882 (1), 281). Zur Ausführung der Reaction wurde immer soeben bereitetes Cyanammonium benutzt, zu dessen Gewinnung 4 Theile gelben Blutlaugen-

salzes mit 3 Theilen Salmiak der Sublimation unterworfen wurden. In die Vorlage wurde dann sogleich zu dem sublimirten Cyanammonium allmählich in kleinen Mengen unter Abkühlen und beständigem Schütteln die Lösung des Glyoxals (1 Theil in 2—3 Theilen Wasser) eingetragen und, nachdem 1 Theil Glyoxal auf 2 Theile NH_4CN zugegeben und mit dem Schütteln bis zum Abfall aller entstandenen Krusten fortgefahren worden war, das Ganze noch auf $1\frac{1}{2}$ —2 Stunden in Eiswasser gestellt. Beim Stehen bildet sich ein Niederschlag feiner Nadeln, der aber beim Ansäuern verschwindet. Nach dem Zufügen eines genügenden Ueberschusses von Schwefelsäure wurde einige Stunden lang am Rückflusskühler erwärmt und dann die erhaltene fast schwarze, stark nach Blausäure riechende Flüssigkeit sammt dem schwarzen Niederschlage unter Erwärmen mit Baryt übersättigt, filtrirt, das Filtrat mit Kohlensäure gesättigt, wieder filtrirt und das Filtrat auf dem Wasserbade zur Trockne gedampft. Der erhaltene braune Rückstand wurde mit Wasser zum Sieden gebracht und mit einem Ueberschuss von kohlenurem Kupfer behandelt. Die heiss filtrirte Flüssigkeit gab beim Einengen die kurzen blauen Nadeln des Kupfersalzes des Glycocolls. Die geringe Abweichung in der Zusammensetzung dieses Salzes von dem der Diamidobornsteinsäure war die Hauptursache des früheren Irrthums (*diese Berichte* XIV, 1713 XV, 1484).

		Berechnet	
Gefunden		für das Glycocollsalz: $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_4\text{NO}_2)_2 + \text{H}_2\text{O}$	f. d. Diamidobornsteinsäuresalz: $\text{CuC}_4\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$
C	20.92	20.87	21.10
H	4.43	4.35	3.51
Cu	27.62	27.63	27.88.

Die Ausbeute an Glycocollkupfer schwankte zwischen 13.8 und 21.1 Theil aus 100 Theilen Glyoxal. Um nun zu dem freien Glycin zu gelangen, wurde das Kupfersalz mit Schwefelwasserstoff in heisser Lösung behandelt. Die Ausscheidung des Glycocolls ging aber dabei, aus unergründeten Ursachen, nicht immer unter denselben Erscheinungen vor sich. Dass aber der erhaltene Körper nicht Diamidobornsteinsäure, sondern wirklich Glycocoll war, wurde noch durch Messung der Krystalle und Ueberführung derselben mittelst Einwirken von salpetriger Säure in die Glycocollsäure bewiesen. A priori zu urtheilen wäre bei der beschriebenen Reaktion eher die Entstehung der Diamidobornsteinsäure, als die des Glycocolls zu erwarten, da ja beim Einwirken von Cyanammonium auf Acetaldehyd z. B. Alanin entsteht. Als Erklärung könnte man vielleicht annehmen, dass das Glyoxal, während der Reaktion durch Hydratation in Formaldehyd und Ameisensäure zerfällt oder, sollte die Aufnahme von Wasser in anderer Richtung vor sich gehen, zuerst Glycolsäure giebt, welche dann, nach Erlenmeyer. (*diese Berichte* X, 634) mit Schwefelsäure auch in

Formaldehyd und Ameisensäure zerfallen kann. Da nun das Glycocoll sich zu dem Formaldehyd ebenso verhält, wie Alanin zu Acetaldehyd, so liesse sich die Entstehung desselben durch die Gleichung:



ausdrücken. Die versuchte Erforschung der die Bildung des Glycocolls begleitenden Nebenprodukte gab keine befriedigenden Resultate.

Jawein.

Einwirkung von Triäthylamin auf das symmetrische Trichlorhydrin und auf die beiden isomeren Dichlorhydrine von E. Reboul (*Compt. rend.* 95, 993). Hr. Reboul hat früher nachgewiesen, dass bei der Einwirkung von Triäthylamin auf secundäre Chloride der Fettreihe, $\text{R} \cdot \text{CHCl} \cdot \text{R}'$, eine Salzsäureabspaltung stattfindet, während bekanntlich die primären Chloride mit Triäthylamin zu substituirten Ammoniumsalzen sich vereinigen. Um zu ermitteln, ob diese Gesetzmässigkeit sich auch über die Polychloride und Polybromide erstreckt, hat er Triäthylamin (3 Vol.) mit 1 Vol. Trichlorhydrin, $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$, auf 100° erhitzt und hierbei neben unverändertem Triäthylamin ein Gemenge von α - und von β -Chlorallyltriäthylammoniumchlorid, $\text{CH}_2 : \text{CCl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}$ und $\text{CHCl} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}$, erhalten. Das Salzgemenge kann leicht durch die Platinsalze in die einzelnen Verbindungen getrennt werden, da das α -Salz lange, feine, orangerothe, in kaltem Wasser wenig lösliche Nadeln, das β -Salz gelbe, nicht nadelförmige, in kaltem Wasser leichter lösliche Prismen bildet und das am leichtesten lösliche Platinsalz des Triäthylamins in der Mutterlauge zurückbleibt. Dass bei dieser Reaktion zunächst das Trichlorhydrin in Salzsäure und die beiden Dichlorglycide, $\text{CH}_2 : \text{CCl} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$ und $\text{CHCl} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$, gespalten wird und diese alsdann mit dem noch vorhandenen Triäthylamin sich zum Ammoniumsalz vereinigen, konnte mit Leichtigkeit nachgewiesen werden, wenn ein Ueberschuss von Trichlorhydrin angewendet wurde. Durch Zusatz von Wasser zum Reaktionsprodukt wurde alsdann das bei 94 bis 108° siedende Gemenge beider Chloride abgeschieden. Mit Triäthylamin erhitzt, lieferte dieses Gemenge die beiden Ammoniumsalze, die durch Platinchlorid leicht von einander getrennt werden konnten. Andererseits vereinigte sich das α -Dichlorglycid, $\text{CH}_2 : \text{CCl} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$, mit grosser Leichtigkeit mit Triäthylamin zum Ammoniumsalz und lieferte ausschliesslich das erwähnte in orangerothern Nadeln krystallisirende Platinsalz, keine Spur des gelben Salzes.

Pinner.

Directe Gährung des Stärkemehls. Mechanismus dieser Umwandlung von V. Marcano (*Compt. rend.* 95, 856). Verf. hatte früher mitgetheilt, dass man Stärkemehl, ohne es in Kleister überzuführen, in alkoholische Gährung versetzen könne und macht jetzt darauf aufmerksam, dass diese Thatsache schon den südamerikanischen

Indianern bekannt gewesen ist, welche aus Mais einen Wein unter dem Namen Chicha bereitet haben, indem sie Mais 4—6 Stunden in Wasser aufweichten, die Masse zum Kochen erhitzen und zum Vergären hinstellten. Die Gärung wird durch eine besondere Mikrobie bereitet, die an den Maisstengeln sich befindet. Ohne dass der Mais zu keimen braucht, bildet sich hierbei, wie besondere Versuche dargethan haben, ein diastatischer Körper, der das Stärkemehl in Zucker und Dextrin verwandelt und durch den Lebensprozess des Vibrions entstanden sein muss. Setzt man nämlich die Mikrobie in eine Mischung von Stärkemehl und Albuminlösung, so entwickeln sich die Organismen vortrefflich, und wenn man nach einigen Stunden die Organismen durch Chloroform tödtet, so erhält man eine Flüssigkeit, deren diastatische Kraft gutem Malzextrakt gleichkommt. Wie Mais verhalten sich alle Stärkemehlarten, welche Verfasser bis jetzt untersucht hat; als feines Pulver mit Wasser angerührt und bei 40—45° sich selbst überlassen, erleiden sie bald durch die ganze Masse die alkoholische Gärung. Es entwickeln sich hierbei Organismen, die denen aus dem Mais zu entsprechen scheinen. Die Mikrobien des Mais kann man benutzen, um Kumys herzustellen. Man braucht nur lauwarne Milch mit entsprechend viel Milchzucker zu versetzen, nachdem man nachher eine mehr oder minder starke alkoholische Flüssigkeit haben will, die Vibrionen hineinzusäen, um eine stürmische Gärung hervorzurufen, die 8—10 Tage dauert und eine alkoholreiche, angenehm schmeckende Flüssigkeit liefert. Pinner.

Erstarrungsprodukt verschiedener Gemische von Naphtalin und Stearinsäure von H. Courtonne (*Compt. rend.* 95, 922). Da ein Gemisch von Fettsäuren, ebenso von Kalium- und Natriumcarbonat, Kalium- und Natriumacetat u. s. w. niedriger schmilzt als der Berechnung entspricht und bei gewissem Mengenverhältniss niedriger als der leichter schmelzbare Bestandtheil, hat Verfasser versucht, ob auch ein Gemisch von einander sehr unähnlichen Verbindungen sich in gleicher Weise verhält und dazu ein Gemenge von Stearinsäure und Naphtalin gewählt. Bei dem Verhältniss von 40 Theilen Naphtalin und 100 Theilen Stearinsäure (nahezu äquivalenten Mengen) erstarrt das Gemisch bei 47° und der Erstarrungspunkt steigt, sobald die eine oder die andere Substanz in grösserer Quantität genommen wird. Pinner.