

Organische Chemie.

Ueber die flüssigen Kohlenwasserstoffe aus comprimiertem Petroleumgas von Greville Williams (*Chem. news* 49, 197). Die flüssigen Kohlenwasserstoffe, welche sich bei der Compression der aus überhitztem Petroleum entstehenden Gase abscheiden, bestehen aus Benzol, Toluol und Olefinen: letztere finden sich hauptsächlich in dem unter 66° siedenden Antheil; die beiden ersteren Bestandtheile werden aus der über 66° siedenden Fraktion durch Behandlung mit verdünnter Permanganatlösung oder besser durch Destillation mit verdünnter Salpetersäure von den Olefinen getrennt und betragen in verschiedenen Proben 24.6—65.6 pCt.

Gabriel.

Beitrag zur Kenntniss der Aetherbildung durch Wechselerzsetzung von G. Bertoni und F. Truffi (*Gazz. chim.* XIV, 23 bis 29; vergl. *diese Berichte* XVI, 786). Durch Umsetzung von 117 g Amylnitrit mit 60 g Propylalkohol wurden 46 g Propylnitrit (Siedepunkt 157°) erhalten d. h. 51.6 pCt. der Theorie. 117 g Amylnitrit mit 74 g Isobutylalkohol in Wechselwirkung gesetzt lieferten 39 g Isobutylnitrit (Siedepunkt 66—67°) d. h. 37.8 pCt. der Theorie. Die Fähigkeit der Alkohole, sich durch Wechselwirkung mit Amylnitrit zu nitrificiren, sinkt demnach mit zunehmendem Molekulargewicht, und zwar nach der Ansicht der Verfasser in einem regelmässigen Intervalle. Die Siedepunkte der Nitrite liegen regelmässig um 40° niedriger als diejenigen der zugehörigen Alkohole in der Amyl-, Butyl- und Propylreihe. In der Aethylreihe beträgt diese Differenz $60^\circ = 40 + \frac{40}{2}$, in der Methylreihe $80^\circ = 2 \times 40$.

Döbner.

Einwirkung einiger Säurechloride auf Chloralallylat von Oliveri (*Gazz. chim.* XIV, 13). Chloralallylat liefert beim Erwärmen mit Acetylchlorid eine ölige, bei 105—107° siedende Acetylverbindung $\text{CCl}_3\text{CH} \left\langle \begin{array}{l} \text{OC}_2\text{H}_5\text{O} \\ \text{OC}_3\text{H}_7\text{O} \end{array} \right.$. Es wird hierdurch die Annahme einer Hydroxylgruppe im Chloralallylat begründet. Benzoylchlorid bewirkt hingegen eine Spaltung in Chloral und Allylbenzoat.

Döbner.

Ueber die normale α -Oxyvaleriansäure von A. Menozzi (*Gazz. chim.* XIV, 16). Beim allmäligen Erwärmen von Butyraldehyd mit 40procentiger Blausäure (äquivalente Mengen) im geschlossenen Gefäss im Wasserbad entsteht das Nitril der α -Oxyvaleriansäure als ein in Wasser unlösliches Liquidum; beim Kochen mit verdünnter Salzsäure wird daraus die α -Oxyvaleriansäure, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{COOH}$, gewonnen. Mittelst ihres Zinksalzes wird sie gereinigt; sie bildet Blättchen, welche bei 31° schmelzen und gegen

70° sublimiren, ist äusserst hygroskopisch, in Alkohol und Aether leicht löslich. Das Zinksalz, $(C_5H_9O_3)_2Zn + 2H_2O$, krystallisirt aus einer heiss gesättigten Lösung in langen, glänzenden Nadeln mit 2 Molekülen Krystallwasser. Das Calciumsalz, $(C_5H_9O_3)_2Ca$, kleine Nadeln bildend, ist schwer löslich in Wasser. Es ist ebenso wie das in Prismen krystallisirende Cadmiumsalz wasserfrei. Der Aethyläther, $C_5H_9O_3 \cdot C_2H_5$, ist eine angenehm riechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 190°, in Wasser schwer, in Alkohol und Aether leicht löslich.

Döbner.

Bildung des Pseudosulfoeyans bei der Elektrolyse des Rhodanammoniumsalses von A. Lidow (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1884 [1] 271). Bei der Elektrolyse einer gesättigten Lösung von Rhodanammonium unter Anwendung von Platinelektroden scheidet sich das Pseudosulfoeyan an der positiven Elektrode in gelben Flocken aus, deren Bildung am reichlichsten bei einer Temperatur von 50° vor sich geht. Um diese Flocken im reinen Zustande zu erhalten, wurden sie so lange mit heissem Wasser gewaschen, bis das Filtrat bei Zusatz eines Eisenoxydsalzes farblos blieb, dann in concentrirter Schwefelsäure gelöst, durch ein Asbestfilter filtrirt, wieder mit Wasser gefällt, gewaschen und bei 120° getrocknet. Zwei Schwefelbestimmungen nach Carius ergaben 54.09 und 54.22 pCt. Schwefel, während die Formel $C_3N_2HS_3$ 54.86 pCt. Schwefel erfordert. Dass die erhaltene Substanz in der That Pseudosulfoeyan war, folgt weiterhin aus dem Verhalten derselben beim Erwärmen im zugeschmolzenen Rohre, wobei sie in Schwefel, Schwefelwasserstoff, Schwefelkohlenstoff und Mellon zerfällt, und aus der Bildung von Rhodankalium beim Zusammenschmelzen der Substanz mit Aetzkali. Ausser dem Pseudosulfoeyan entsteht bei der Elektrolyse des Rhodanammoniums noch eine gelbe Verbindung mit sauren Eigenschaften, wahrscheinlich Persulfoeyansäure. Werden schwache Lösungen des Ammoniumrhodanids elektrolysirt, so entstehen nur ganz unbedeutende Mengen von Pseudosulfoeyan. Bei Anwendung von Kohlenstoffelektroden erhält man das Pseudosulfoeyan zugleich mit viel freiem Schwefel. Sind die Elektroden aus Blei, so entsteht, indem freies Ammoniak entweicht, Bleirhodanid. Der im vorigen Jahre patentirte Farbstoff »Kanarin«, welcher durch Oxydation der Rhodansäure mittelst eines Gemisches von chloresurem Kalium und Salzsäure dargestellt wird, scheint, nach der Ansicht von Lidow, mit dem Pseudosulfoeyan identisch zu sein.

Jawein.

Einwirkung einiger Körper auf Dextrin von W. K. J. Schoor (*Rec. trav. chim.* 3, 18 — 19). Verfasser theilt vorläufig mit, dass die Umwandlung des Dextrins in Glycose durch Zusatz von Kochsalz, Natriumbicarbonat oder Glycerin, noch besser durch Glycerin

und einer der genannten Salze erfolgt und zwar nicht blos in der Wärme, sondern auch bei gewöhnlicher Temperatur.

Gabriel.

Ueber einige Derivate des Benzolsulfonsäureamids und ihre Einwirkung auf rauchende Salpetersäure (1.48) von P. van Romburgh (*Rec. trav. chim.* 3, 7—17). Benzolsulfonsäure-dimethylamid, $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot N(CH_3)_2$, (aus dem Säurechlorid und Dimethylamin), schießt aus Alkohol in Krystallen vom Schmelzpunkt $47-48^{\circ}$ an, wird von rauchender Salpetersäure unter geringer Erwärmung gelöst: die Lösung giebt in Wasser gegossen und neutralisirt an Aether das bei 57° schmelzende Nitrodimethylamin, $(CH_3)_2N \cdot NO_2$, (Franchimont, *diese Berichte* XVII, 168), welches bei 187° unter 759 mm Druck unzersetzt siedet. — Benzolsulfonsäure-diäthylamid werde analog dem erstgenannten Amid aus Diäthylamin dargestellt. (Letzteres entsteht auch bei Einwirkung verdünnter [10 proc.] Kalilauge auf Dinitrodiäthylanilin, vergl. dagegen Lippmann und Fleissner, *Monatsh. für Chem.* 4, 796.) Das Benzolsulfonsäurediäthylamid schmilzt bei 42° und liefert in concentrirter, gekühlter Salpetersäure gelöst und wie oben angegeben behandelt, farblose, bei $43-44^{\circ}$ schmelzende, mit Wasserdämpfen flüchtige Krystalle von Benzolsulfonsäuremonäthylnitramid, $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot N(C_2H_5) \cdot (NO_2)$, welches sich in vorzüglicher Ausbeute auch aus Salpetersäure und Benzolsulfonsäuremonäthylamid (in Kali löslich; Schmp. 58°) bereiten lässt, und von Alkohol, Aether, Benzol Chloroform und Schwefelkohlenstoff leicht, von Petroleumäther in der Hitze gelöst wird. — Benzolsulfonsäuremonomethylamid, ein in Kali lösliches Oel (5 g) giebt mit Salpetersäure (30 g) Benzolsulfonsäuremonomethylnitramid (6 g), welches bei $43-44^{\circ}$ schmilzt und dem Aethylderivat ähnliche Löslichkeit aufweist. (Bezüglich ähnlicher Nitrokörper vergl. *diese Berichte* XVI, 1376, 1869 u. s. w.)

Gabriel.

Constitution der Dibromanissäure von L. Balbiano (*Gazz. chim.* XIV, 9). Dibromanissäure (vergl. *diese Berichte* XVI, 1233) giebt beim Erwärmen mit rauchender Salpetersäure unter Abspaltung von Kohlensäure ein Dibromnitroanisol, $C_6H_2Br_2(NO_2)(OCH_3)$, vom Schmelzpunkt $122.5-123.5^{\circ}$, welches von Koerner aus Dibromnitrophenol bereits erhalten wurde. Verfasser schliesst, dass die Bromatome zu einander die Metastellung, in Bezug auf die Methoxylgruppe dagegen die Orthostellung einnehmen.

Döbner.

Ueber Darstellung und Zusammensetzung des Quassiins von V. Oliveri und A. Denaro (*Gazz. chim.* XIV, 1—9). Behufs der Gewinnung des Quassiins aus Quassia amara wird das zerkleinerte Holz mehrmals mit kochendem Wasser ausgezogen, die decantirte Flüssigkeit wird durch Eindampfen bei mässiger Wärme concentrirt,

filtrirt und nach dem Erkalten mit einer Tanninlösung gefällt. Das gerbsaure Quassiin wird mit Wasser und Bleicarbonat behandelt und die Flüssigkeit im Wasserbad zur Trockne verdampft. Aus dem trocknen Rückstand wird das Quassiin durch Auskochen mit Alkohol ausgezogen. Nach dem Abdestilliren des Alkohols hinterbleibt es krystallinisch mit einer harzartigen Beimengung, von welcher es durch wiederholtes Krystallisiren aus einem Gemisch von Wasser und Alkohol befreit wird. Aus 30 kg des Holzes wurde 10 g reines Quassiin erhalten. Das Quassiin krystallisirt in sehr feinen, perlmutterglänzenden Nadeln des monoklinen Systems, schmilzt bei 210—211°, ist in Alkohol, Eisessig sehr leicht, in Aether wenig löslich, 100 Theile Wasser von 22° lösen 0.2529 Theile Quassiin. Die Lösung nimmt an der Luft eine gelbe Färbung an, lenkt die Polarisationsebene des Lichtes nach rechts ab, und reducirt Fehling'sche Lösung. In Alkalien und concentrirten Säuren löst sich Quassiin auf, nicht in kohlen sauren Alkalien.

Die Analysen entsprechen am besten der Formel $C_{32}H_{44}O_{10}$ (gefunden im Mittel: 65.27 C, 7.57-H. Theorie: 65.31 C, 7.48 H). Beim längeren Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure (1:25) auf 90° verwandelt sich das Quassiin unter Abspaltung eines Moleküls Wasser in eine weisse, amorphe, sehr bittere Substanz, $C_{32}H_{42}O_9$, des Quassid, vom Schmelzpunkt 192—194°. Dieser anhydridartige Körper geht beim Kochen mit Wasser wieder in Quassiin über. Brom in eisessigsaurer Lösung auf Quassiin wirkend, erzeugt ein bei 155° schmelzendes Bromid, $C_{32}H_{41}Br_3O_9$. Mit rauchender Salpetersäure behandelt giebt es ein Nitroprodukt. Beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 100° wird es gespalten in ein Alkylchlorid und eine aus Alkohol in kleinen Nadeln krystallisirende Säure, $C_{30}H_{40}O_{10}$ (Schmp. 245°). Die Verfasser halten das Quassiin für den Methyläther dieser, als Quassiinsäure bezeichneten Säure. Die Destillation des Quassiins mit Zinkstaub ergab Naphtalin und einen bei 173—178° siedenden Kohlenwasserstoff, dessen Analyse annähernd der Formel $C_{11}H_{16}$ entspricht.

Döbner.

Ueber die Rinde des Bois piquant und deren chemische Zusammensetzung von Heckel und Fr. Schlagdenhauffen (*Compt. rend.* 98, 996). Verfasser heben zunächst hervor, dass die Rinden, welche seit einigen Jahren unter der Bezeichnung *Clavaler jaune* von den Antillen und von *Bois piquant* von Cayenne eingeführt werden und von *Xanthoxylum Cariboeum* Lk. und *X. Perrottetii* stammen, ganz verschieden sind von den Rinden von *X. Clava Herculis* L. Diese Rinden werden als fiebertreibendes Mittel von den Aerzten auf den Antillen und in Guyana angewendet. Aus ihrem alkoholischen Auszuge haben die Verfasser eine in farblosen Nadeln krystallisirende, bei

285° schmelzende Substanz, $x C_{12}H_{24}O$, isolirt, ferner in sehr geringer Menge ein krystallisirendes Alkaloïd und in grösserer Menge ein harzartiges Alkaloïd. Beide, das krystallisirende und das amorphe Alkaloïd, besitzen gleiche, sehr heftige physiologische Wirksamkeit. Durch Salpetersäure werden sie roth, durch Schwefelsäure und Kaliumbichromat violett gefärbt; sie unterscheiden sich aber sonst völlig vom Brucin und Strychnin. Mit alkoholischem Brom geben sie eine haltbare, tief blaue Färbung.

Pinner.

Ueber die Löslichkeit des Fibroïns der Seide in einigen organischen Säuren von A. Lidow (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1884 (1), 280). Die Darstellung des Fibroïns wurde nach Städeler ausgeführt (*Beilstein's Handb.* 2099). In Eisessig löst sich das Fibroïn nur beim Erwärmen im Rohre bis auf 130—140°. Sehr leicht erfolgt aber die Lösung in geschmolzener Oxalsäure bei 100°; in 10 g dieser Säure lösen sich gegen 12 g Fibroïn. Beim Ausgiessen dieser Lösung in heisses Wasser erfolgt keine Ausscheidung, lässt man aber die Flüssigkeit erkalten, so scheidet sich ein Theil des Fibroïns in Flocken aus. Vollständig oder quantitativ lässt sich das Fibroïn aus der geschmolzenen Oxalsäure durch Zugiessen von 96° Alkohol fällen. Ausser der Oxalsäure lösen im geschmolzenen Zustande das Fibroïn der Seide auch andere organische Säuren: die Gallus-, Pyrogallus-, Citronen- und Weinsäure. Aus allen diesen Lösungen kann das Fibroïn, nach dem Verdünnen mit Wasser, durch Gerbsäure und durch concentrirte Lösungen neutraler Salze, z. B. von Kochsalz, gefällt werden. Ebenso wie das Fibroïn löst sich in den genannten Säuren, wenn sie geschmolzen sind, auch die Rohseide selbst. Die Löslichkeit der Rohseide in geschmolzener Oxalsäure kann zur Bestimmung derselben in gemischten Geweben benutzt werden, da Wolle von der Oxalsäure gar nicht und Cellulose nur sehr langsam angegriffen wird.

Jawein.

Ueber die Abscheidung animalischer Farbstoffe aus Albumin von W. Michailow (vorläufige Mittheilung; *Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1884 (1), 267). Wenn zu stark mit Essigsäure angesäuertem Albumin allmählich concentrirte Schwefelsäure zugegossen wird, so erhält man bekanntlich nach Adamkiewicz eine schön grün fluorescirende Lösung. Verfasser ist es nun gelungen, den die Färbung und vielleicht auch die Fluorescenz dieser Lösung bedingenden Farbstoff abzuschneiden. Wird nämlich zu der bei der Reaktion von Adamkiewicz entstehenden, fluorescirenden Albuminlösung eine Lösung von schwefelsaurem Ammonium zugegossen und dann noch etwas von demselben Salze in Pulverform zugesetzt, so entsteht ein aus Albumin und Farbstoffen bestehender Niederschlag, aus welchem die letzteren durch Extrahiren mittelst Alkohol ausgezogen werden können. Man erhält

hierbei, je nachdem zu dem Alkohol ein Alkali oder eine Säure zugesetzt wird, die für das Urobilin so charakteristischen gelb oder rosa gefärbten und grün fluorescirenden Lösungen. Beide Farbstoffe gaben bei der Oxydation mittelst Salpetersäure die Gmelin'sche Reaktion. In qualitativer Hinsicht erwiesen sich dieselben überhaupt als identisch mit dem Urobilin. Von einer quantitativen Untersuchung musste jedoch in Folge der den Farbstoffen beigemengten Acidalbuminen und Albuminaten ganz abgesehen werden.

Jawein.

Physiologische Chemie.

Ueber die Bildung der Mercaptursäuren im Organismus und ihre Erkennung im Harn von E. Baumann (*Zeitschr. physiol. Chem.* 8, 190—197). Die nach Einführung von Chlorbenzol im Harn auftretende, stark links drehende Substanz (Jaffé, *diese Berichte* XII, 1093), wurde vom Verfasser durch Extraktion des eingedampften Harns mit Alkohol 99 pCt., fraktionirte Ausfällung des Alkoholextraktes durch Aether (mit Beseitigung der ersten Fraktionen) und Wiederholung dieses Verfahrens annähernd rein gewonnen. Die so erhaltene schwach gelb gefärbte Substanz enthält reichliche Mengen des Kalisalzes der gesuchten Verbindung. Das Salz ist in Wasser und Alkohol leicht löslich und konnte nicht krystallisirt erhalten werden. Bei dem Versuch, die Säure durch verdünnte Schwefelsäure frei zu machen, zersetzt sie sich in kurzer Zeit in Chlorphenylmercaptursäure (Jaffé, l. c. 1096), welche sich krystallinisch ausscheidet und in eine andere Säure, welche in Lösung bleibt; beide sind laevogyr. Die letztere Säure ist löslich in Wasser und Alkohol, nicht in Aether, reducirt Kupferoxyd in alkalischer Lösung, giebt mit Baryt ein in Alkohol schwer lösliches, amorphes Salz und zeigt grosse Uebereinstimmung mit dem von Jaffé (l. c.) erhaltenen Spaltungsprodukt aus Mononitrotoluolsäure. — Zum Nachweis gepaarter Mercaptursäuren wird der Harn mit Bleiacetat ausgefällt, das Filtrat entbleit durch Schwefelwasserstoff, nach Entfernung des letzteren mit starker Natronlauge und einigen Tropfen Fehling'scher Lösung 10 Minuten gekocht und dann mit Schwefelsäure angesäuert; war Mercaptursäure vorhanden, so entsteht eine besonders nach dem Ansäuern deutliche flockig gelbe Fällung, bestehend aus der Kupferverbindung des durch obiges Verfahren gebildeten Mercaptan. Die Bildung von Mercaptursäure geschieht in wesentlicher Menge nur nach Einführung der Ha-