

Zum Schlusse macht Menschutkin noch darauf aufmerksam, dass seine Anfangsgeschwindigkeiten mit den Reaktionsgrenzen zusammenfallen müssten, wenn die Untersuchungen bei einer anderen, höheren Temperatur als die, bei welcher er gearbeitet habe, angestellt werden würden. In letzterem Falle würde man es dann mit Dissociationsversuchen zu thun haben.

Jawein.

**Ueber Volumenveränderungen während des Schmelzens** von Robert Schiff (*Ann.* 223, 247—268). Verfasser hat von einer grossen Zahl der verschiedenartigsten Stoffe das spezifische Gewicht beim Schmelzpunkt derselben bestimmt, um zu sehen, ob das von Krafft gefundene Gesetz (*diese Berichte* XV, 1711), dass die Molekularvolumina procentisch und thermisch vergleichbarer Flüssigkeiten dem Molekulargewicht direkt proportional sind, allgemeinerer Anwendung fähig sei. Es hat sich jedoch die Nichtanwendbarkeit dieses Gesetzes herausgestellt.

Pinner.

**Ueber Phosphorsulfide** von E. Dervin (*Bull. soc. chim.* 41, 433—436). Wird eine Lösung von 2 Theilen Schwefel und 1 Theil  $P_4S_3$  in Schwefelkohlenstoff dem Licht ausgesetzt, so scheidet sich ein krystallinischer, mehr oder weniger bräunlichweisser Niederschlag aus: nach 1—2 Monaten bilden sich durchsichtige, sehr schwach gelb gefärbte Nadeln; selbige zeigen nach dem Auswaschen und Schmelzen im Kohlensäurestrom die Formel  $PS_2$ . Der Niederschlag hat nach Umkrystallisiren aus Schwefelkohlenstoff die nämliche Formel. Neben  $PS_2$  finden sich gelbliche, kuglige Krystallkörner; dieselben treten verhältnissmässig reichlich auf, wenn 1 Theil  $P_4S_3$  mit 1—2 Theilen Schwefel in Schwefelkohlenstofflösung auf  $180^\circ$  erhitzt wird, und sind der Formel  $P_8S_{11}$  oder besser  $P_4S_3 \cdot 4PS_2$  entsprechend zusammengesetzt; dies Sulfid zerfällt nämlich mit Schwefelkohlenstoff bei  $200^\circ$  in  $PS_2$  und  $P_4S_3$ , eine Spaltung, welche bei Gegenwart einer genügenden Menge  $P_4S_3$  nicht eintritt. — Aus Gemischen von  $P_4S_3$  mit  $P_2S_3$  resp.  $P_2S_5$  in Schwefelkohlenstoff waren bei  $180^\circ$  ähnliche Doppelsulfide nicht zu erhalten. Bei dem Versuch,  $PS_3$  aus Schwefelkohlenstoff unter Druck umzukrystallisiren, wurden Krystalle von  $PS_2$  und eine zähe Masse ( $P_4S_3$ ?) erhalten (vergl. Ramme, *diese Berichte* XII, 940—1350).

Gabriel.

## Organische Chemie.

**Ueber den Magnetismus organischer Körper** von S. Wleügel und S. Henrichsen (*Ann. Phys. Chem.* N. F. 22, [1884] 121—123). Die zu untersuchenden Substanzen waren in ein länglich horizontal geformtes Glasgefäss gefüllt, welches bifilar an Coconfäden so aufge-

hängt wurde, dass es zwischen den zugespitzten Halbankern eines grossen, hufeisenförmigen Elektromagneten schwebte. Der in den Körpern erregte Magnetismus wurde mittelst einer Torsionsmethode mit Spiegelablesung gemessen. In den nachfolgend zusammengestellten Resultaten bedeutet  $m$  den specifischen Magnetismus (derjenige des Wassers gleich  $-100$  gesetzt),  $\mu$  den Molekularmagnetismus,  $q$  das Molekulargewicht. Das negative Vorzeichen giebt Diamagnetismus an. Der Magnetismus der verdrängten Luft wurde dabei berücksichtigt.

	$m$	$\mu$	$q$
Methylalkohol . . . .	$-94.40$	$-3021$	$32$
Methyljodid . . . .	$58.01$	$8238$	$142$
Methylsulfid . . . .	$102.34$	$6345$	$62$
Methylacetat . . . .	$80.90$	$5987$	$74$
Aethylalkohol . . . .	$101.09$	$4759$	$46$
Aethyljodid . . . .	$61.96$	$9665$	$156$
Aethylbromid . . . .	$68.90$	$7511$	$109$
Aethylsulfid . . . .	$105.48$	$9493$	$90$
Propylalkohol . . . .	$107.51$	$6451$	$60$
Isopropylalkohol . . . .	$107.51$	$6451$	$60$
Propyljodid . . . .	$66.65$	$11331$	$170$
Propylbromid . . . .	$74.48$	$9161$	$123$
Propylchlorid . . . .	$100.08$	$7857$	$78.5$
Propylsulfid . . . .	$107.84$	$12724$	$118$
Isobutylalkohol . . . .	$109.80$	$8125$	$74$
Isobutylacetat . . . .	$96.07$	$11167$	$116$
Wasser . . . . .	$100$	$1800$	$18$

Hiernach bringt jedes  $\text{CH}_2$ , das in die Verbindung eintritt, einen Zuwachs für  $\mu$  hervor, welcher constant und im Mittel  $-1640$  ist.  $\mu$  des ganzen Körpers ist gleich der Summe der Partialmagnetismen des Alkoholradicals und des übrigen Theils der Verbindung.  $\text{OH}$ ,  $\text{J}$ ,  $\text{Br}$  und  $\text{S}$  zeigen denselben specifischen Magnetismus, im Mittel  $-44.3$ , während er für  $\text{Cl}$  ungefähr  $-61$ , für den Rest der Essigsäure  $-63$  ist. Die isomeren Alkoholradicale besitzen denselben Magnetismus; für  $\text{H}$  und  $\text{C}$  berechnet er sich zu  $-780.5$  und  $-5.6$  oder ebensogut zu  $-807.6$  und  $0$ .

Gabriel.

Ueber Nonylsäuren (Pelargonsäuren) verschiedenen Ursprungs von Friedrich Bergmann (*Arch. Pharm.* **22**, [1884] 331 bis 334). Die Nonylsäuren I aus normalem Octylalkohol (Franchimont und Zincke), II aus Oelsäure (Redtenbacher), III aus Methylnonylketon (Gerhardt, Giesecke), IV aus Pelargoneum roseum (Pless), V aus Fuselöl (Perrot) und VI aus Undecylensäure (Krafft, Becker) hat Verfasser durch vergleichende Versuche, deren Resultate in folgender Tabelle zusammengestellt sind, als identisch gefunden:

Säure	Siedepunkt	Spec. Gewicht	Erstarrpunkt	Schmelzpunkt	Ba-salz, wasserfreie Blättchen; in 1000 Th. Wasser lösen sich:	Zn-salz, wasserfreie Blättchen; schmelzen bei:	Cu-salz, blaugrüne, wasserfreie Warzen; schmelzen bei:	Aethyläther		Amid Schmelzpunkt
	Grad							Siedepunkt	Spec. Gewicht	
I	253/4	0.90656	10—11	14	2.17	130	260	226/7	0.86307	96/7
II	254/6	0.90638	10.5	13	2.12	128/9	259	226	0.86231	97
III	255	0.90630	10	11—12	2.04	130/1	258	228	0.86503	96
IV	253/5	0.90639	10	12	2.13	131/2	260	229	0.86402	96/7
V	254/5	0.90621	9	13	2.09	133	259/60	227/8	0.86376	99/100
VI	254	0.90609	10.5	12.5	2.15	131	258	228/9	0.86209	96.5

Gabriel.

**Ueber die Einwirkung von Zinkäthyl und Zinkmethyl auf gechlorte Aldehyde** von Karl Garzarolli-Thurnlackh (dritte Abhandlung). (*Ann.* 223, 149—166.) Durch Einwirkung von Zinkmethyl auf Butylchloral hat Verfasser das Methyltrichlorpropylcarbinol,  $C_5H_9Cl_3O$ , erhalten. Das Einwirkungsprodukt wurde durch Wasser zersetzt, mit Aether ausgezogen und der nach Verjagung des Aethers bleibende Rückstand im Vacuum destillirt. Das Carbinol siedet unter dem Druck von 20 mm bei  $108-109^{\circ}$ , erstarrt nach längerer Zeit zu einer weissen Krystallmasse, schmilzt dann bei  $50.5^{\circ}$  und ist wenig in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether löslich. Unter Atmosphärendruck ist es nicht unzersetzt destillirbar. Durch concentrirte Schwefelsäure wird es schon bei gewöhnlicher Temperatur verkohlt. Das Acetat,  $C_5H_8Cl_3O \cdot C_2H_3O$ , mittelst Acetylchlorid dargestellt und durch Destillation im Vacuum gereinigt, ist eine farblose, unter dem Druck von 726 mm bei  $227^{\circ}$  siedende Flüssigkeit von der Dichte 1.3048 bei  $11.5^{\circ}$ . Durch rauchende Salpetersäure wird das Carbinol zu Trichlorbuttersäure und Kohlensäure oxydirt, durch Kaliumbichromat und Schwefelsäure dagegen zu seinem Keton, dem Methyltrichlorpropylketon,  $C_5H_7Cl_3O$ , einer bei  $191-193^{\circ}$  siedenden Flüssigkeit, welche bei weiterer Oxydation, die erst oberhalb  $150^{\circ}$  sich vollzieht, zu Kohlensäure, Salzsäure und Essigsäure zerfällt. Mit Eisenpulver und verdünnter Essigsäure reducirt, liefert das Methyltrichlorpropylcarbinol unter Abspaltung von zwei Chloratomen Methylmonochlorallylcarbinol,  $C_5H_9ClO$ , ein farbloses, bei  $154-158^{\circ}$  siedendes, durchdringend riechendes, in Wasser wenig lösliches Oel von der Dichte 1.08821 bei  $14.1^{\circ}$ , das bei der Oxydation Kohlensäure, Essigsäure und eine nicht flüchtige Säure liefert, durch Essigsäureanhydrid in das bei  $172-173^{\circ}$  siedende, angenehm riechende Acetat,  $C_5H_8ClO \cdot C_2H_3O$ , übergeführt wird und mit Brom sich zu einem leicht zersetzbaren Dibromid verbindet. Phosphortrichlorid wirkt auf das Methyltrichlorpropylcarbinol wenig ein, sehr heftig dagegen auf das Methylmonochlorallylcarbinol, und erzeugt daraus das Chlorid  $C_5H_8Cl_2$ , welches bei  $142-144^{\circ}$  (Druck 736 mm) siedet, durch heisses Wasser zum Theil in Carbinol zurückverwandelt wird und mit Brom sich zu einem Dibromid  $C_5H_8Cl_2Br_2$  (Sdp.  $140-145^{\circ}$ , Druck 31 mm) vereinigt. Das Methyltrichlorpropylcarbinol hat die Constitution  $CH_3 \cdot CHCl \cdot CCl_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$ , das Methylmonochlorallylcarbinol die Constitution  $CH_3 \cdot CH : CCl \cdot CHOH \cdot CH_3$ . Pinner.

**Ueber die Einwirkung von Zinkpropyl und Zinkisobutyl auf Butylchloral** von Karl Garzarolli-Thurnlackh und Alfred Popper (*Ann.* 223, 166—169). Bei der Einwirkung von Zinkpropyl auf Butylchloral entweicht Propylen und durch Zersetzung des Reaktionsproduktes durch Wasser erhält man lediglich Trichlorbutylalkohol.

Ebenso entweicht bei der Einwirkung von Zinkisobutyl (dargestellt aus Isobutyljodid und Zink, Sdp. 165—167°) Isobutylene; es scheidet sich eine krystallisirende Substanz aus, die durch Wasser zersetzt Trichlorbutylalkohol liefert.

Pinner.

**Ueber das Kanarin, ein von O. Miller entdeckter neuer Farbstoff,** von W. Markownikow (*J. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1884 (1) 380). Die elementare Zusammensetzung des von O. Miller zuerst durch Oxydation einer wässerigen Lösung von Rhodankalium mittelst Brom dargestellten Kanarins ist bis jetzt noch nicht festgestellt worden. Jedenfalls ist dasselbe aber nicht identisch mit dem Pseudosulfocyan, wie Lidow voraussetzt (*diese Berichte* XVII, Ref. 252). Die Darstellung geschieht am besten auf folgende Weise: 1 Th. Rhodankalium wird in 2 Th. Wasser gelöst und mit  $\frac{1}{3}$  der überhaupt erforderlichen ( $\frac{1}{2}$  Th.) Menge chlorsauren Kaliums und 1 Th. Salzsäure versetzt. Die Reaktion beginnt schon nach wenigen Minuten unter Ausscheidung von Gasen und eines gelben Niederschlages. Wenn dieselbe etwas nachgelassen hat, wird das Gefäß in kaltes Wasser gestellt und allmählich die übrige Menge des chlorsauren Salzes und noch 1 Th. Salzsäure hinzugefügt. Zur Vermeidung der Entstehung von Pseudosulfocyan und anderer Nebenprodukte darf die Temperatur während der Reaktion nicht unter 80° sinken. Der auf diese Weise erhaltene orangefarbige Niederschlag ist das rohe Kanarin, das zur Reinigung in der gleichen Menge von Aetzkali und der zwanzigfachen Wassermenge unter Erwärmen gelöst wird, da das Pseudosulfocyan hierbei in Kaliumrhodanid und cyansaures Kalium zerfällt. Wird nun die abfiltrirte und bis auf 40° abgekühlte Lösung mit 20 Th. Alkohol versetzt, so fällt das unlösliche Kaliumderivat des Kanarins heraus, aus welchem dann das reine Kanarin mittelst Salzsäure abgeschieden wird. Das bei 100° getrocknete reine Kanarin bildet ein rothbraunes Metallpulver mit starkem fast metallischen Glanze. In Wasser, Alkohol, Aether und Benzol ist es unlöslich, leicht löst es sich in alkalischen Lösungen. Auch in starker Schwefelsäure löst es sich, doch entweicht hierbei schweflige Säure, also eine Reaktion, durch welche sich das Kanarin wieder vom Pseudosulfocyan unterscheidet. In der Praxis wird das Kanarin wohl eine hervorragende Bedeutung gewinnen, da es bis jetzt der einzige Farbstoff ist, der ohne Beize auf der Pflanzenfaser fixirt werden kann. Ausserdem besitzt es ein bedeutendes Färbungsvermögen und zeichnet sich durch seine Beständigkeit aus.

Jawein.

**Ueber einige Abkömmlinge der Isäthionsäure** von Richard Hübner (*Ann.* 223, 118—235). Verfasser hat zunächst durch eine Reihe quantitativ durchgeführter Versuche den Chemismus der Entstehung von Isäthionsäure bei der Einwirkung von Schwefelsäure-

anhydrid auf Aether aufzuklären gesucht. Bekanntlich erhält man beim Vermischen des Reaktionsproduktes mit Wasser zwei Schichten, von denen die wässrige vorzugsweise Aethionsäure,  $\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OSO}_3\text{H}$ , enthält. Die ölige Schicht, welche, falls nicht noch erhebliche Mengen von unverändertem Aether vorhanden sind, zu Boden sinkt, kann durch schnelles Waschen mit Wasser völlig neutral erhalten werden, und besteht im Wesentlichen aus Schwefelsäureäthyläther,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SO}_4$  (83.7 pCt.), neben etwas Aethionsäureäther (12.3 pCt.) und Methionsäureäther (4 pCt.). Verfasser hält deshalb dafür, dass die erste Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf Aether lediglich in der Bildung von neutralem Aethylsulfat bestehe:  $\text{SO}_3 + (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} = \text{SO}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ , dass aber das Schwefelsäureanhydrid auf das zunächst gebildete Aethylsulfat weiter wirke nach den Gleichungen: 1)  $\text{SO}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 + 3\text{SO}_3 = \text{CH}_2\text{SO}_3\text{H} \cdot \text{CH}_2\text{OSO}_3\text{H}$  (Aethionsäure) +  $\text{CH}(\text{SO}_3\text{H}) : \text{CHSO}_3\text{H}$  (Carbylsulfat) — 2)  $\text{SO}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 + 2\text{SO}_3 = \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{SO}_3\text{H}$  (Aethylschwefelsäure) +  $\text{CHSO}_3\text{H} : \text{CHSO}_3\text{H}$  (Carbylsulfat). Das Carbylsulfat würde weiter durch die Luftfeuchtigkeit in Aethionsäure sich verwandeln. Endlich wirke das Schwefelsäureanhydrid auch auf Aethionsäure unter Bildung von Methionsäure weiter ein:  $\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H} \cdot \text{CH}_2\text{OSO}_3\text{H} + 2\text{SO}_3 = \text{CH}_2(\text{SO}_3\text{H})_2$  (Methionsäure) +  $2\text{SO}_2 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Selbstverständlich wird die Aethionsäure beim Kochen mit Wasser zu Isäthionsäure,  $\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$ , zersetzt. Dass hauptsächlich das Schwefelsäureanhydrid auf das neutrale Aethylsulfat im Sinne obiger Gleichungen wirke, wurde durch besondere Versuche festgestellt.

Zur Darstellung der Isäthionsäure schlägt Verfasser daher vor, zu auf  $0^\circ$  abgekühlten Aether etwas mehr als das gleiche Gewicht Schwefelsäureanhydrid zu leiten, bis eine Probe beim Vermischen mit Wasser die ätherische Schicht zu Boden sinken lässt, dann die Masse in Wasser zu giessen, den abgeschiedenen Schwefelsäureäther schnell bis zur Neutralität zu waschen, ihn im Vacuum zu trocknen und wiederum das gleiche Gewicht Schwefelsäureanhydrid einzuleiten u. s. w. Die wässrigen Flüssigkeiten sollen alsdann längere Zeit mit Wasser gekocht, mit Baryumcarbonat neutralisirt werden u. s. w.

Aus dem Kaliumsalz der Isäthionsäure wurde nach der Vorschrift von Kolbe mittelst Phosphorpentachlorid das Chloräthansulfonchlorid,  $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CH}_2\text{SO}_2\text{Cl}$ , welches die von Kolbe angegebenen Eigenschaften besitzt (bei  $200^\circ$  siedende, farblose, an der Luft schnell röthlich werdende Flüssigkeit), und aus letzterem durch Kochen mit Wasser die Chloräthansulfonsäure,  $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$ , dargestellt. Das Baryumsalz der Chloräthansulfonsäure,  $(\text{C}_2\text{H}_4\text{ClSO}_3)_2\text{Ba} + \text{H}_2\text{O}$ , bildet leicht lösliche, monosymmetrische Tafeln, das Bleisalz,  $(\text{C}_2\text{H}_4\text{ClSO}_3)_2\text{Pb} + 2\text{H}_2\text{O}$ , zersetzt sich theilweise beim Erwärmen seiner wässrigen Lösung, das Ammoniumsalz ist wasserfrei und bildet

monosymmetrische Säulen, das Kupfersalz ( $3\text{H}_2\text{O}$ ) bildet blassblaue Tafeln, das Zinksalz ( $4\text{H}_2\text{O}$ ) zerfliessliche, über Schwefelsäure verwitternde Tafeln, das Natriumsalz ( $1\text{H}_2\text{O}$ ) zerfliessliche Tafeln, das Kaliumsalz wasserfreie Nadeln; das Magnesiumsalz ( $4\text{H}_2\text{O}$ ) wird an der Luft feucht, ebenso das Mangansalz ( $4\text{H}_2\text{O}$ ); das Eisenoxydulsalz ( $4\text{H}_2\text{O}$ ) bildet blassgrüne Krystalle, das Calciumsalz ( $2\text{H}_2\text{O}$ ) ist leicht löslich und luftbeständig. Die freie Säure bildet farblose, sehr hygroskopische Nadeln. — Beim Kochen des Chloräthansulfonchlorids mit einer alkoholischen Lösung von Natriumalkoholat entsteht das Natriumsalz der Oxäthyläthansulfosäure,  $\text{CH}_2(\text{OC}_2\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$ , dagegen beim Erwärmen mit alkoholfreiem Natriumalkoholat der ölige, nicht unzersetzt destillirbare Oxäthyläthansulfonsäureäther,  $\text{CH}_2(\text{OC}_2\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2\text{SO}_3\text{C}_2\text{H}_5$ . Das oxäthyläthansulfonsaure Natrium erhält man auch durch Einwirkung von alkoholischem Natriumalkoholat auf chloräthansulfonsaures Natrium. Durch concentrirte Schwefelsäure und Alkohol entsteht aus diesem Natriumsalz eine Säure  $\text{C}_6\text{H}_{16}\text{S}_2\text{O}_8$ , vom Verfasser Aethoxyläthanmonoäthylschwefelsäure genannt, welche aus dem nicht löslichen Bleisalz in Freiheit gesetzt und in verschiedene Salze übergeführt wurde. Das Baryumsalz,  $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{S}_2\text{O}_8\text{Ba} + \text{H}_2\text{O}$ , bildet seidenglänzende Schuppen, das Ammoniumsalz ist sehr hygroskopisch und wasserfrei, das ebenfalls wasserfreie Bleisalz krystallisirt in feinen Nadeln, das Natriumsalz enthält  $1\text{H}_2\text{O}$ , das sehr hygroskopische Zinksalz enthält  $5\text{H}_2\text{O}$ , das blassblaue Kupfersalz  $4\text{H}_2\text{O}$ . Diese als äthylisäthionsaurem und äthylschwefelsaurem Salz bestehenden Doppelsalze sind beständiger wie die seinerzeit von Engelke (vgl. *diese Berichte* XVI, 2291) beschriebenen Salze der gleich zusammengesetzten Diäthylisäthiondischwefelsäure, welche eine einbasische Säure ist. — Kocht man die freie Aethoxyläthanmonoäthylschwefelsäure längere Zeit mit vielem Wasser, so spaltet sie sich in Schwefelsäure, Alkohol und Aethoxyläthansulfonsäure, welche, aus dem Bleisalz in Freiheit gesetzt, einen dicken Syrup von der Dichte 1.359 bei  $21^\circ$  bildet. Das Baryumsalz,  $(\text{C}_4\text{H}_9\text{SO}_4)_2\text{Ba} + \text{H}_2\text{O}$ , bildet leicht lösliche Nadeln, die über Schwefelsäure wasserfrei werden, das Bleisalz bildet wasserfreie, dünne Tafeln, das Kaliumsalz wasserfreie Prismen, das Zinksalz ( $6\text{H}_2\text{O}$ ) kleine Blättchen, das Kupfersalz ( $6\text{H}_2\text{O}$ ) grünblaue Blättchen, das Natriumsalz ( $1/2\text{H}_2\text{O}$ ) kleine Prismen.

Pinner

**Ein neues Hexylglycerin** von P. Orlow (vorläufige Mittheilung, *Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1884 (1), 379). Von dem Allyldimethylcarbinol ausgehend, beabsichtigte Verfasser, zu einem mit dem von Markownikow und Kablukow (*diese Berichte* XIV, 1711) beschriebenen, isomeren Hexylglycerin zu gelangen. Als zum Ziele führend erwies sich hierbei nur die Einwirkung von Aetzbaryt auf eine wässrige Lösung des Dibromallyldimethylcarbinols bei Zimmer-

temperatur. Das erhaltene Produkt stellte eine dicke, syrupartige Flüssigkeit dar, die sich in Wasser und Alkohol löste und unter einem Druck von 15 mm bei 164—166° überdestillirte. Die Zusammensetzung entsprach der Formel  $C_6H_{14}O_3$ .

Jawein.

**Ein neues, zweites Anhydrid des Mannits** von A. Siwolobow (vorläufige Mittheilung, *Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1884 (1), 378). Bei der Reduktion des Mannitdichlorhydrins entstehen fast zu gleichen Theilen zwei Reaktionsprodukte: ein krystallinisches und ein syrupartiges, die sich beide sowohl in Alkohol, als auch in Wasser lösen, aber in Aether unlöslich sind. Die prismatischen Krystalle, die bei 119° schmolzen und unter verringertem Drucke ohne Zersetzung überdestillirt werden konnten, erwiesen sich als ein zweites Mannitanhydrid,  $C_6H_{10}O_4$ , ein Isomeres des Isomannids von Fauconnier (*diese Berichte* XV, 3086) und des Mannids von Berthelot (*Ann. chim. phys.* (3) 57, 312). Das noch nicht rein erhaltene, syrupartige Produkt könnte vielleicht mit dem von Ballo (*diese Berichte* XVII, 6) aus dem Monochlorhydrin des Glycerins dargestellten vierwerthigen Alkohole isomer sein.

Jawein.

**Ueber die Anhydride des Mannits** von A. Alechin (vorläufige Mittheilung, *Journ. d. russ. phys.-chem. Ges.* 1884 (1), 382). Das als Ausgangspunkt dienende Mannitan wurde nach drei verschiedenen Methoden dargestellt. Erstens durch Erwärmen des Mannits mit concentrirter Salzsäure bis auf 100°, zweitens, nach Vignon, mittelst Einwirken von concentrirter Schwefelsäure bei 125° und drittens durch Erwärmen des sulfomannitsauren Baryums mit Wasser oder mit einer alkalischen Lösung. Alle Analysen der vom Verfasser erhaltenen Mannitane ergaben Mittelwerthe zwischen den der Zusammensetzung des ersten und zweiten Anhydrids entsprechenden Zahlen. Beim Destilliren des nach der Methode von Vignon erhaltenen Mannitans, unter einem Drucke von 20 mm, wurde zwischen 172—177° das zweite krystallinische Mannitanhydrid von Fauconnier (*diese Berichte* XV, 3086), mit dem Schmelzpunkte 87°, aufgesammelt, während der übrige Theil als eine syrupartige Masse bei ungefähr 270° überging. Auch aus dem nach den beiden anderen Methoden erhaltenen Mannitan wurde durch Destillation das Anhydrid von Fauconnier erhalten. Die Frage über das Vorhandensein eines nicht krystallisirbaren, isomeren ersten Anhydrids des Mannits muss nach Alechin's Ansicht noch als unentschieden betrachtet werden. Augenblicklich ist Verfasser mit der Erforschung der Einwirkung verschiedener wasserentziehender Mittel auf den Mannit beschäftigt.

Jawein.

**Ueber die Synthese des aus Aethylidenchlorid stammenden Diphenyläthans** von R. D. Silva (*Bull. soc. chim.* 41, 448—449). (Vgl. Angelbis und Anschütz, *diese Berichte* XVII, 167.) Verfasser



leitete den Dampf von Aethylidenchlorid (27 g) in eine Mischung von 300 g Benzol und 12 g Aluminiumchlorid und erhielt dadurch neben Diphenyläthan gewisse Mengen Aethylbenzols; letzteres wurde bei der Darstellung symmetrischen Diphenyläthans (Stilben) nicht beobachtet, während bei der Bereitung von unsymmetrischem Diphenylpropan,  $C_3H_6 \cdot (C_6H_5)_2$ , stets beträchtliche Mengen des ebenfalls um  $C_6H_4$  ärmeren Cumols,  $C_3H_7 \cdot C_6H_5$ , auftraten.

Gabriel.

**Einwirkung von Isobutylchlorid auf eine Mischung von Benzol mit Aluminiumchlorid** von E. Gossin (*Bull. soc. chim.* 41, 446—47). Lässt man 50 g Isobutylchlorid (Sdp. 68—69°) auf 150 g Benzol und etwa 50 g Aluminiumchlorid in der Kälte einwirken und fraktionirt man wiederholt das Reaktionsprodukt, so gewinnt man 40 g einer bei 166—67° und eine kleine Menge einer zwischen 152—155° siedenden Fraktion. Beide haben die Formel  $C_{10}H_{14}$ ; ersteres ist mit dem von Fittig aus Brombenzol und Isobutylbromid gewonnenen Körper identisch, letzteres scheint tertiäres Butylbenzol zu sein.

Gabriel.

**Ueber einige Abkömmlinge der Benzolsulfosäure** von R. Hübner (*Ann.* 223, 235—246). Durch Einwirkenlassen verschiedener Natriumalkoholate auf Benzolsulfonchlorid wurden die Aether der Benzolsulfosäure als unangenehm riechende, gelbliche, nicht destillirbare Flüssigkeiten gewonnen. Der Aethyläther,  $C_6H_5SO_3C_2H_5$ , hat die Dichte 1.22, der Methyläther 1.272, der Propyläther 1.1785 bei 17°. Versuche, das Anhydrid der Benzolsulfosäure darzustellen, ergaben kein greifbares Resultat. Benzolsulfonchlorid wirkt auf freie Benzolsulfosäure und auf deren Natriumsalz gar nicht ein, auf das Silbersalz wirkt es zwar ein, aber beim Auflösen des Reaktionsprodukts in Aether erhält man lediglich Benzolsulfosäureäthyläther.

Pinner.

**Ueber Bildung von *m*-Sulfosäure bei Sulfurirung von Toluol** von P. Claësson (*Oefvers. of kongl. Vet. akad. förh.* 1883, H. 7). Die erste Angabe über Bildung der *m*-Säure bei Sulfurirung von Toluol stammt von Beckurts (*diese Berichte* X, 943). Otto hat indessen später nachgewiesen, dass Beckurts' Säure ein Gemisch der *o*- und *p*-Verbindung war. Die früheren Untersuchungen von Claësson und Vallin (*diese Berichte* XII, 1848), sowie von Fahlberg u. A. lassen auch die Frage offen betreffend der direkten Bildung der *m*-Säure aus Toluol. Es ist nun dem Verfasser gelungen, das Entstehen dieser Säure neben der *o*- und *p*-Verbindung ausser Zweifel zu setzen. Verfasser hat ganz reines Toluol (aus *p*-Sulfonchlorid dargestellt) mit Chlorsulfosäure bei 0° behandelt. Das entstandene feste *p*-Sulfonchlorid wurde abgeschieden, die flüssigen Chloride wurden mit Wasser behandelt und in Baryumsalze übergeführt. Beim Eindampfen der

Lösung schied sich zuerst ein Salz ab, aus dem ein bei  $155^{\circ}$  schmelzendes Amid erhalten wurde und welches also die *o*-Verbindung war. Das Salz in der Mutterlauge wurde in Kaliumsalz und dieses in Chlorid übergeführt. Das noch vorhandene, feste *p*-Chlorid wurde durch Abkühlen ausgeschieden, das übrige ganz wie oben in Baryumsalz, Kaliumsalz und wieder in Chlorid übergeführt. Dieses reine Produkt gab nun mit Ammoniak das bei  $108^{\circ}$  schmelzende *m*-Sulfonamid. Das Baryumsalz der *m*-Säure giebt bei weiterer Sulfurirung die  $\beta$ -Disulfosäure. Ungefähr 5—10 pCt. des Toluols geht bei der Sulfurirung in die *m*-Verbindung über. Verfasser macht Hinweisungen auf den analogen Verlauf der Einwirkung von Salpetersäure und von Schwefelsäure auf Toluol.

Hjelt.

**Ueber Toluoldisulfosäuren** von P. Claësson (*Oefvers. of kongl. Vet. akad. förh.* 1883, H. 7). Verfasser hat die Toluol-*m*-sulfosäure, welche er aus Toluidin darstellte, mit rauchender Schwefelsäure behandelt und erhielt dabei eine Disulfosäure, welche mit der von Håkanson beschriebenen  $\beta$ -Toluoldisulfosäure identisch war. Nur das Baryumsalz zeigte eine etwas geringere Löslichkeit als Håkanson angiebt. Verfasser fand, dass 10 Theile Wasser bei  $15^{\circ}$  3.9 Theile des Salzes lösen. Das Amid der Säure schmolz bei  $224^{\circ}$ . Die Constitution der Verbindung hat Verfasser nicht ermittelt. Weitere vom Verfasser angestellte Versuche zeigen, dass die  $\gamma$ -Toluoldisulfosäure von Senhofer identisch mit der  $\alpha$ -Säure ist. Es sind also nur zwei Toluoldisulfosäuren bekannt.

Hjelt.

**Ueber Einwirkung von Cyan auf *m*-Toluidin** von J. A. Bladin (*Oefvers. of kongl. Vet. akad. förh.* 1883, H. 10). Verfasser hat früher die Einwirkung von Cyan auf *o*- und *p*-Toluidin studirt (vgl. *diese Berichte* XVII, Ref. 47). Das *m*-Toluidin wurde nach Widmanu's Methode dargestellt und ganz wie die übrigen Toluidine mit Cyangas behandelt. Die erhaltene gereinigte Cyanverbindung,  $(C_7H_7 \cdot NHCNH)_2$ , schmilzt bei  $200^{\circ}$ . Das chlorwasserstoffsäure und das salpetersäure Salz sind leicht löslich und krystallisiren gut. Durch Säuren (Eisessig) wird die Verbindung zersetzt. Es entsteht Mono-*m*-tolyloxamid und Di-*m*-tolyloxamid. Die erste Verbindung ist löslich, die zweite unlöslich in kochendem Wasser.

Hjelt.

**Ueber Resorcinäther** von Karl Hazura und Paul Julius (*Monatsh. f. Chem.* 5, 188—192). Bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf das nicht flüchtige Nitroresorcin entsteht neben Resorcin-sulfosäure nicht, wie früher angegeben, Dinitrodiresorcin, sondern Nitroresorcinäther,  $C_6H_3(NO_2)OH \cdot OC_6H_3(NO_2)OH$ , welcher entweder wasserfrei in hell rosarothern Nadeln oder mit  $1H_2O$  in

braunrothen Warzen krystallisirt. Schwer in Wasser und Weingeist, nicht in Aether löslich, bräunt er sich bei  $170^{\circ}$ , verkohlt bei stärkerem Erhitzen und liefert zwei Baryumsalze  $C_{12}H_6(NO_2)_2O_3Ba + 5\frac{1}{2}H_2O$  und  $C_{12}H_7(NO_2)_2O_3ba + H_2O$ . Durch Salpetersäure wird er in Trinitroresorcin übergeführt.

Erhitzt man Resorcindisulfosäure mit Resorcin auf  $190^{\circ}$ , so entsteht der von Barth und Weidel (*diese Berichte* IX, 308) beschriebene Resorcinäther,  $C_{12}H_{10}O_3$ . Derselbe Resorcinäther entsteht aber auch beim Erhitzen von Phenanthrendisulfosäure mit Resorcin genau nach der Vorschrift von E. Fischer (*diese Berichte* XIII, 317), bei welcher Reaktion nach Fischer Phenanthrensulfeinresorcin sich bilden soll.

Pinner.

**Ueber Diresorcin und Diresorcinphtalein** von Rudolf Benedikt und Paul Julius (*Monatsh. f. Chem.* 5, 177—178.) Verfasser haben das beim Schmelzen von Resorcin mit Aetznatron neben Phloroglucin entstehende und durch seine geringere Wasserlöslichkeit leicht zu reinigende Diresorcin,  $C_{12}H_{10}O_4$ , näher untersucht. Das Acetylderivat,  $C_{12}H_6(O_2C_2H_3O)_4$ , bildet bei  $152^{\circ}$  schmelzende Prismen. Beim Nitriren entsteht ein in Wasser leicht lösliches, bei ca.  $230^{\circ}$ , ohne zu schmelzen, verpuffendes Hexanitrodiresorcin,  $C_{12}(NO_2)_6(OH)_4$ , beim Bromiren ein Dekabromdiresorcin,  $C_{12}Br_6(OBr)_4$ , welches an der Luft allmählich unter Bromabgabe sich zersetzt und bei  $185^{\circ}$  vier Atome Brom verliert und in ein in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlösliches Produkt übergeht, das durch schweflige Säure in Hexabromdiresorcin übergeführt wird. Beim Erhitzen mit Phtalsäureanhydrid und Schwefelsäure liefert das Diresorcin nicht, wie Link (*diese Berichte* XIII, 1654) angiebt, ein Phtalein  $C_{32}H_{22}O_{10}$  nach der Gleichung  $2C_{12}H_{10}O_4 + C_8H_4O_3 = C_{32}H_{22}O_{10} + H_2O$ , sondern ein Phtalein  $C_{20}H_{12}O_6$  nach der Gleichung  $C_{12}H_{10}O_4 + C_8H_4O_3 = C_{20}H_{12}O_6 + H_2O$ . Dieses Phtalein zeigt übrigens alle von Link angegebenen Reaktionen, krystallisirt mit  $3\frac{1}{2}H_2O$ , giebt anscheinend beim Bromiren ein Tetrabromprodukt, ferner ein amorphes Acetylderivat und ein bei  $235^{\circ}$  schmelzendes Phtalin  $C_{20}H_{14}O_6 + 2H_2O$ . Neben diesem Phtalein entsteht in kleiner Menge ein in Wasser unlösliches Phtalein, welches die Zusammensetzung  $C_{32}H_{20}O_9 + 4H_2O$  zu haben scheint.

Pinner.

**Ueber direkte Substitutionsprodukte des Azobenzols und ein asymmetrisches Triamidobenzol** von J. V. Janovsky (*Monatsh. f. Chem.* 5, 155—164). Verfasser hat sowohl aus der Azobenzolparasulfosäure wie aus der Azobenzolparanitroparasulfosäure eine Dinitrosäure  $C_{12}H_7N_2(NO_2)_2SO_3H$  dargestellt, welche in Wetzsteinform krystallisirt und deren Salze sehr schwer löslich sind. Das Kaliumsalz,  $(1H_2O)$ , das Natrium- und das Baryumsalz sind gelbe Nieder-

schläge. Bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure liefert sie neben Sulfanilsäure das asymmetrische Triamidobenzol 1.2.4, welches nach der Destillation zu einer strahlig krystallinischen, bei 132—133° schmelzenden Masse erstarrt, an der Luft sich röthlich färbt, mit Eisenchlorid Grünfärbung giebt und ein braunroth werdendes Chlorhydrat liefert. Beim Bromiren der Azobenzolparasulfosäure erhält man ein Monobromderivat  $C_{12}H_8BrN_2 \cdot SO_3H + 3H_2O$ , dessen Salze (K, Na, Ba, Ca, Zn, Pb) gelbe Niederschläge sind und das bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure neben Sulfanilsäure Parabromanilin liefert.

Pinner.

**Ueber die Condensationen des Acetons mit aromatischen Aldehyden und mit Furfurol** von L. Claisen und A. C. Ponder (*Ann.* 223, 137—149). Die von Claisen und Claparède früher (*diese Berichte* XIV, 349, 2460, 2472) beschriebenen Condensationen zwischen Aceton und Benzaldehyd mittelst Salzsäure lassen sich weit bequemer durch stark verdünnte Natronlauge ausführen, wie bereits Schmidt (*diese Berichte* XIII, 2342; XIV, 1459) gefunden hat, und zwar lassen sich successive ein oder zwei Aldehydradiale in das Acetonmolekül einführen. Setzt man zu der Mischung von 20 Th. Benzaldehyd, 40 Th. Aceton und 1800 Th. Wasser 20 Th. 10proc. Natronlauge, so scheidet sich das Benzalacetone,  $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CH_3$ , als ein unter dem Druck von 25 mm bei 151—153° siedendes Oel ab, welches zu glänzenden, bei 41—42° schmelzenden Tafeln erstarrt, bei 260—262° siedet, mit Natriumbisulfidlösung eine krystallinische Verbindung liefert und mit Brom das in farblosen, bei 124 bis 125° schmelzenden Nadeln krystallisierende Benzalacetondibromid,  $C_{10}H_{10}OBr_2$ , bildet. Als Nebenprodukt entsteht bei dieser Condensation das Dibenzalacetone,  $CO(CH : CH \cdot C_6H_5)_2$ , das bei Anwendung von überschüssigem Benzaldehyd als Hauptprodukt entsteht. Das Dibenzalacetone krystallisirt in monosymmetrischen, bei 112—125.5° schmelzenden Tafeln und bildet ein bei 208—211° schmelzendes Tetrabromid,  $C_{17}H_{14}OBr_4$ . — In analoger Weise erhält man aus Furfurol (20 Th.) und Aceton (30 Th.) Furfuralacetone,  $CH_3 \cdot CO \cdot CH : CH \cdot C_4H_3O$ , welches, im Vacuum destillirt, ein schnell erstarrendes Oel ist, bei 39—40° schmilzt, an der Luft und am Licht sich allmählich zersetzt und durch Schwefelsäure roth, durch Chloracetyl grün gefärbt wird. Bei Anwendung von überschüssigem Furfurol entsteht Difurfuralacetone,  $CO(CH : CH \cdot C_4H_3O)_2$ , welches gelbe, am Licht sich bräunende Prismen bildet, bei 60—61° schmilzt und durch Salzsäure und Acetylchlorid dunkelroth gefärbt wird. — Durch Condensation von Benzalacetone mit Furfurol oder von Furfuralacetone mit Benzaldehyd erhält man Benzalfurfuralacetone,  $CO \begin{matrix} \text{CH} : \text{CH} \cdot C_6H_5 \\ \text{CH} : \text{CH} \cdot C_4H_3O \end{matrix}$ , welches in gelben, bei 55—56° schmelzenden

Blättchen krystallisirt. — Aus Cuminol und Aceton wurden erhalten: Cuminalaceton,  $C_3H_4O \cdot C_{10}H_{12}$ , ein gelbliches, dickes Oel, und Dicuminalaceton,  $C_3H_2O(C_{10}H_{12})_2$ , hellgelbe, bei  $106 - 107^0$  schmelzende Prismen. — Auch das Benzalacetophenon lässt sich leichter mit verdünnter Natronlauge als mit Salzsäure aus Benzaldehyd und Acetophenon gewinnen.

Pinner.

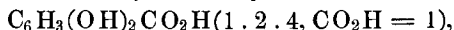
**Benzureid** von Albert R. Leeds (*Journ. Amer. Chem. Soc.* 6 [1884], 15—16). Eine alkoholische Lösung von 2 Molekülen Harnstoff und 1 Molekül Benzaldehyd schied nach mehrwöchentlichem Stehen Schiff's Benzodiureid (*Ann. Chem. Pharm.* 151, 192),  $C_7H_6 \cdot (NHCONH_2)_2$ , in kleinen Krystallnadeln langsam ab. Wird eine alkoholische Lösung von 3 Molekülen Harnstoff mit 2 Molekülen Benzaldehyd mehrere Tage am Rückflusskühler gekocht, so gewinnt man durch Einengen der Lösung Schiff's Dibenzotriureid,  $C_{17}H_{20}N_6O_3$ , und zwar in glänzenden, weissen Nadeln; dieselbe Verbindung entsteht durch 48stündige Digestion einer alkoholischen Lösung von gleichviel Molekülen beider Componenten bei  $95^0$ .

Gabriel.

**Ueber eine neue Reaktion des Benzidins** von Paul Julius (*Monatsh. f. Chem.* 5, 193). Verfasser hat gefunden, dass das Chromat des Benzidins,  $C_{12}H_8(NH_2)_2 \cdot H_2CrO_4$ , ein sehr schwer in Wasser löslicher tiefblauer Niederschlag ist, und schlägt daher die Darstellung dieses Salzes zur Erkennung von Benzidin vor. Das mit dem Benzidin isomere Diphenylin zeigt dieselbe Reaktion.

Pinner.

**Ueber das Morin** von Rudolf Benedikt und Karl Hazura (*Monatsh. f. Chem.* 5, 165—176). Nach der vorläufigen Mittheilung, welche die Verfasser vor Kurzem über das Morin gemacht haben (vgl. *diese Berichte* XVII, Ref. 210), beschreiben dieselben jetzt die ersten von ihnen gewonnenen Resultate ausführlicher. Beim Schmelzen des Morins, dessen Reindarstellung eingehend mitgetheilt wird, mit Aetzkali entsteht nicht lediglich Phloroglucin, wie Hlasiwetz und Pfaundler gefunden zu haben glaubten, sondern auch Resorcin. Ebenso entsteht bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf Morin nicht nur Phloroglucin, sondern neben diesem eine nicht in reinem Zustande zu erhaltende Substanz, welche bei der trockenen Destillation Resorcin liefert. Bei der Oxydation des Morins mit Salpetersäure erhielten sie in einer Ausbeute von 18 pCt. vom angewandten Morin die bei  $197^0$  schmelzende  $\beta$ -Resorcylsäure,



deren Baryumsalz mit  $7H_2O$  krystallisirte. Auf Grund dieser That-sachen und auf Grund ihrer neuen Analysen ändern die Verfasser die

von Hlasiwetz und Pfaundler für das Morin aufgestellte Formel  $C_{12}H_8O_5 + 1\frac{1}{2}H_2O$  in  $C_{13}H_8O_6 + 2H_2O$  um. Pinner.

Zur Nomenclatur der Alkaloïde der *Atropa Belladonna* und der *Datura Stramonium* von Ernst Schmidt (*Arch. Pharm.* 22 [1882], 329—331). Da die aus jeder der beiden Pflanzen dargestellten Rohbasen im wesentlichen aus Atropin und Hyoscyamin bestehen, so empfiehlt Verfasser den Namen Daturin, welcher für das aus *Datura Stramonium* gewonnene Basengemisch gebraucht wurde, zu streichen.

Gabriel.

**Bromwasserstoffsäures Codeïn** von D. B. Dott (*Pharm. Journ. Trans.* 14, 917). Das Salz  $C_{36}H_{42}N_2O_6, 2HBr + 4H_2O$  krystallisirt in strahligen Gruppen vierseitiger Prismen, löst sich bei 60° F. in ca. 82.5 Th. Wasser, verliert bei 100°  $1H_2O$  und wird bei 115° wasserfrei.

Gabriel.

**Ueber ein Glycosid aus dem Boldo** von P. Chapoteaut (*Compt. rend.* 98, 1052). Die Blätter von *Boldoa fragans* hat Verfasser mittelst Alkohol extrahirt und nach Verjagung des Alkohols u. s. w. einen bräunlichen Syrup erhalten, dem er die Zusammensetzung  $C_{30}H_{52}O_8$  zuschreibt und der beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure Zucker, Chlormethyl und eine syrupartige Verbindung  $C_{19}H_{28}O_3$  liefern soll.

Pinner.

## Physiologische Chemie.

**Ueber den Einfluss des Alkohols und des Morphiums auf die physiologische Oxydation** von N. Simanowsky und C. Schoumoff (*Arch. f. d. ges. Physiolog.* 33, 251—264). Verfasser benutzen nach dem Vorgange von Nencki und Sieber (*diese Berichte* XVI, 2772) die Oxydation von eingeführtem Benzol zu Phenol als Maass der oxydirenden Kraft des Organismus; die Phenolausscheidung dauerte 2 bis 4 Tage. Ein Kaninchen, welches normal nach Einführung von 1 g Benzol 0.2831 und 0.2483 g Phenol ausgeschieden hatte, lieferte bei gleichzeitiger Zufuhr von 0.3 g Alkohol pro kg 0.1649 g; von 3.1 g nur 0.1256 g, dagegen bei gleichzeitiger Zufuhr von 0.02 g Morphium hydrochloratum 0.309 g, ein anderes mit normaler Ausscheidung von 0.1898 g lieferte unter dem Einfluss von 0.3 g Alkohol pro kg 0.1346 g, von 1.7 resp. 3.4 g 0.1192 resp. 0.0845 g Phenol, unter dem Einfluss von 0.02 resp. 0.03 g Morphiumsals 0.2210 resp. 0.1731 g Phenol; von einem dritten mit normal 0.2719 g wurde