

merkbar. Sobald man jedoch einen Tropfen destillirtes Wasser auf einen der Streifen brachte, trat im Sonnenlichte unmittelbar die Farbenveränderung ein. Als der Versuch etwa 2 Tage angedauert hatte, hatte das Chlorsilber 6 pCt. an Gewicht verloren. Bei einem der Versuche gelang es, nachdem das Chlorsilber belichtet war, mittels verdünnter warmer Salpetersäure der Masse eine beträchtliche Menge Silber zu entziehen.

Schertel.

Beobachtungen über die Gegenwart von Salpetrigsäure in der Luft, von L. Illosvay (*Bull. soc. chim.* [3] 2, 666—667). Wäscht man den Morgenthau von Blättern und Gräsern, so lässt sich in demselben Salpetrigsäure nachweisen; unter Tages konnte nur bei feuchter Luft und bedecktem Himmel Salpetrigsäure in dem Waschwasser gefunden werden. Auch Ammoniak war nachweisbar. Wenn Sand, leichter Sandboden und humusreicher fetter Boden ausgeglüht, gewaschen, in reiner Luft bei 100° getrocknet und dann befeuchtet an einem vor Regen geschützten Orte der Luft 12 Stunden ausgesetzt wurden, gab das Wasser, mit welchem man diese Erden wusch, starke Reaction auf Salpetrigsäure (namentlich dasjenige aus dem fetten Boden) und deutliche Reaction auf Salpetersäure; von Ammoniak liessen sich nur schwache Spuren erkennen. Füllte man die feuchten Erden in Glasröhren und leitete darüber 6 Tage und Nächte gewaschene feuchte Luft, so konnten in denselben nicht einmal Spuren von Salpetrigsäure erkannt werden; liess man jedoch gewöhnliche atmosphärische Luft 26 Stunden lang hindurchgehen, so fand man eine sehr starke Reaction auf Salpetrigsäure in den Erden.

Schertel.

Organische Chemie.

Einwirkung des Aethylmalonylchlorids auf Aethylbenzol bei Gegenwart von Chloraluminium, von A. Béhal und V. Auger (*Compt. rend.* 110, 194—197). 200 g Aethylbenzol und 45 g Aethylmalonylchlorid werden mit 100 g Chloraluminium (in Portionen zu je 20 g) versetzt und das Gemisch ebenso wie früher (*diese Berichte* XXIII, Ref. 143) behandelt. Dabei gewinnt man eine (später zu beschreibende) Säure, welche rothe Salze bildet, ferner *m*-Diäthylbenzol (Sdp. 180—181° bei 766 mm Druck, Dichte 0.8812 bei 0°, Brechungscoefficient 1.472 bei 14°, oxydirbar zu *m*-Phtalsäure) und schliesslich Aethyldiäthylbenzoylmethan, $(C_2H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CO)_2 CH(C_2H_5)$,

welches aus Alkohol in Krystallwarzen vom Schmp. 88—89° anschiesst, bei 270—275° im Vacuum siedet und durch Alkali zerlegt wird in *p*-Aethylbenzoesäure und Propyl-Aethylphenylketon, $C_3H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot C_2H_5$ (Sdp. 150° bei 20 mm Druck, Dichte 0.98 bei 0°, Brechungscoefficient 1.499 bei 14°).

Gabriel.

Ungarischer Ozokerit, von Thede (*Pharmac. Centralh.* 1890, pg. 81). Mittheilung über Zusammensetzung, Eigenschaften und Verwendbarkeit des ungarischen Ozokerits.

Will.

Die Oele aus indischem Grase (vorläufige Mittheilung), von Frank D. Dodge (*Americ. Chem. Journ.* 456—469). Das Citronellaöl (aus *Andropogon nardus*) ist von Gladstone (*Chem. Soc.* 1872, 7), C. R. A. Wright (ebenda 1875, 1) und Kremers (*Proc. Americ. Pharm. Assoc.* 1887) theilweise untersucht worden. Das Präparat, mit welchem der Verfasser seine Untersuchung durchführte, war von blass grügelber Farbe, von scharfem, brennendem Geschmacke und sehr starkem aromatischem Geruche. Bei 16° besass es das spec. Gewicht 0.8770, bei 26.5° 0.8750, und siedete zwischen 200 und 240°. Wird es mit einer concentrirten Lösung von Natriumbisulfit geschüttelt, so erstarrt es nach etwa 10 Minuten unter beträchtlicher Wärmeabgabe. Auch Phenylhydrazin verbindet sich mit dem Oele unter Erwärmung und ammoniakalische Silberlösung wird durch dasselbe reducirt. Der aus der Bisulfitverbindung abgeschiedene Aldehyd (2 L Oel lieferten 700 ccm Aldehyd) bildet ein farbloses Oel vom spec. Gewicht 0.8509 bei 25°. Er siedet zwischen 202—207° und besitzt die Zusammensetzung $C_{10}H_{18}O$. Sonach ist er isomer mit Borneol und Geraniol; Verfasser nennt ihn Citronellaldehyd. Er ist rechtsdrehend, eine 2 Decimeter lange Röhre lenkte Natriumlicht etwa 7° ab. Zu 1 Mol. des Aldehydes addirten sich 2 Atome Brom, welche, in Schwefelkohlenstoff gelöst, dem Aldehyd zugefügt wurden. Entfernte man das Lösungsmittel auf dem Wasserbade und erwärmte den Rückstand auf 120°, so entwickelten sich Ströme von Bromwasserstoff. Sobald diese Entwicklung aufhörte, wurde der Rückstand alkalisch gemacht und mit Wasserdampf destillirt. Man gewann eine geringe Menge eines nach Cymol riechenden Oeles, welches durch Permanganat in eine unlösliche Säure, augenscheinlich Terephtalsäure, verwandelt wurde. — Wird der Aldehyd in Eisessig gelöst und mit Natriumamalgam behandelt, so wird er in den entsprechenden Alkohol $C_{10}H_{20}O$ übergeführt. Derselbe siedet zwischen 225 und 230°, reagirt nicht mit Phenylhydrazin, entfärbt Bromlösung und besitzt einen angenehmen Rosengeruch. Mit Essigsäureanhydrid geht er Verbindung ein. — Condensationsproducte. Citronellaldehyd verbindet sich leicht und unter starker Erwärmung mit Phenylhydrazin. Es entsteht eine

halbflüssige Masse einer nicht isolirbaren, anscheinend nicht beständigen Verbindung; Anilin und Paratoluidin verhalten sich ähnlich. — Acetylchlorid reagirt lebhaft auf den Aldehyd. Die dem Citronellaldehyd entsprechende Säure wurde noch nicht in reinem Zustande erhalten. Die gewöhnlichen Oxydationsmittel scheinen das Molekül zu spalten und dabei Fettsäuren zu liefern; Kaliumpermanganat erzeugt ein Gemenge von Säuren, welches stark nach gewöhnlicher Valeriansäure riecht. — Durch Phosphorsäureanhydrid wird der Aldehyd in ein zwischen 175—178° siedendes, noch nicht näher untersuchtes Terpen und in einen gleichfalls noch nicht genauer untersuchten hochsiedenden Körper verwandelt, welcher grosse quadratische Tafeln bildet, die bei 140° schmelzen und Phosphor enthalten. Verfasser hält es für wahrscheinlich, dass dem Aldehyde die Constitutionsformel $C_4H_9 \cdot CH:CH \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot COH$, des β -Methyl- δ -isobutylallylacet-aldehyds, zukomme. — Ausser dem beschriebenen Aldehyde enthält das Citronellaöl noch ein leichtes, bei 177° siedendes Oel, welches ein vielleicht mit Limonen identisches Terpen darstellt, und eine bei 222° siedende syrupartige Flüssigkeit vom spec. Gewicht 0.8741 (bei 26.5°). Der Geruch derselben ist dem des Citronellalkohols ähnlich; durch Essigsäureanhydrid wird sie in ein Product übergeführt, welches den charakteristischen Geruch des aus Citronellalkohol erhaltenen Derivates besitzt. Mit Natrium verbindet sich die syrupartige Flüssigkeit unter Wasserstoffentwicklung. Aus dieser Verbindung wurde durch Salzsäure ein Oel abgeschieden, welches zwischen 224—226° siedet; doch gab die Analyse desselben Zahlen, welche nur annähernd mit der Formel $C_{10}H_{20}O$ stimmen. — Auch das von Bruylants untersuchte Rainfarnöl (*diese Berichte* XI, 449) enthält einen Aldehyd, den entsprechenden Alkohol und ein Terpen. Verfasser behält sich die Untersuchung der Oele aus den übrigen Andropogonarten vor.

Schertel.

Ueber Pentamidobenzol, von A. W. Palmer und C. Loring Jackson (*Americ. Chem. Journ.* XI, 448—456). Nachdem Barr (*diese Berichte* XXI, 1541) die Darstellung des Pentamidobenzols aus Trinitro-*m*-phenylendiamin, beziehentlich aus dem Diäthyläther des Trinitroresorcins veröffentlicht hatte, erschien die vorläufige Mittheilung der beiden Verfasser über die Darstellung derselben Verbindung aus dem Triamidodinitrobenzol (*diese Berichte* XXI, 1706). Das Triamidodinitrobenzol wurde aus Tribromdinitrobenzol vom Schmp. 192° durch Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak im Wasserbade unter Druck (in Sodawasserflaschen) gewonnen. Nach etwa 8 Stunden waren die Flaschen mit dunkelrothgelben Krystallen und fast schwarzen amorphen Massen gefüllt, eine geringe Menge einer rothen amorphen Substanz befand sich im Alkohol gelöst. Die beiden ausgeschiedenen Substanzen, die rothgelben Krystalle, wie der amorphe dunkle Körper,

wurden mechanisch getrennt; sie lösten sich so wenig in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, dass eine Reinigung durch Krystallisation kaum ausführbar war. Beide zeigten die Zusammensetzung des Triamidodinitrobenzols. Eine Mischung von Alkohol und Chloroform nimmt nur wenig von den rothgelben Nadeln oder der amorphen dunklen Masse auf. Aus der gelben Lösung erhält man die Verbindung in der Form mikroskopischer, gelber Täfelchen oder breiter flacher Prismen, welche sich, wenn die Lösung in einem continuirlich wirkenden Extractionsapparat vorgenommen wurde, zu charakteristischen gelben Aggregaten, welche wie S oder U gestaltet waren, vereinigten. Die Verbindung schmilzt noch nicht bei 300° und erleidet bei höherer Temperatur Zersetzung. In concentrirter Salzsäure löst sie sich leicht mit tiefrother Farbe, ohne jedoch bestimmte Salze zu liefern. — Trichlorid des Pentamidobenzols. Die Darstellung ist von dem Verfasser bereits in der früheren Mittheilung beschrieben, die beobachteten Eigenschaften stimmen mit den von Barr angegebenen überein; nur erschien den Verfassern die aus wässriger Lösung gefällte Verbindung unter dem Mikroskop als dicke, wohlentwickelte, durchsichtige, rhombische Tafeln. — Trianilidodinitrobenzol, durch Erwärmen von Tribromdinitrobenzol mit 6 Mol. Anilin dargestellt, bildet lebhaft orangerothe Nadeln, welche unter dem Mikroskop als lange, durch eine einzige Fläche unter fast rechtem Winkel abgeschnittene Prismen erscheinen. Dieselben schmolzen bei 179°. Durch concentrirte Salzsäure wird die Substanz nicht verändert. Schertel.

Physiologische Chemie.

Ueber den Einfluss der Polymerie auf die physiologische Wirkung der Körper. Untersuchungen über einige Derivate der Cyansäure, von F. Coppola (*Atti d. R. Acc. d. Lincei. Rendt.* 1889, I. Sem., 380—385). In Verfolg seiner früheren Arbeiten über den Einfluss der Polymerisation auf die physiologische Wirkung der Körper (*diese Berichte* XXI, Ref. 369) vergleicht Verfasser die giftige Wirkung des Isocyan säureäthyläthers mit derjenigen des Isocyanursäureäthyläthers und findet auch hier im Wesentlichen eine Uebereinstimmung in der Wirkungsweise beider, nur dass die Schnelligkeit und Intensität der Wirkung mit zunehmendem Moleculargewicht und damit abnehmender Diffusibilität sich vermindert. Während das Aethylisocyanurat noch ein sehr starkes Gift ist, zeigt die Cyanursäure — wohl in Folge ihrer