

Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure erhält man unter Ausscheidung von Chlorwasserstoff das beinahe unlösliche schwefelsaure Salz,  $\text{Pt SO}_4 \cdot 4 \text{Ac}$ , das in feinen, hellgelben Blättchen erscheint. Mit Palladiumchlorür entsteht aus dem Thioacetamid die Verbindung  $\text{Pd Cl}_2 \cdot 4 \text{Ac}$ , deren grellgelbe Prismen mit der Platinverbindung isomorph sind. Mit Kupferchlorür bildet das Thioacetamid mehrere Verbindungen. Die Verbindung  $\text{Cu Cl} \cdot 4 \text{Ac}$  erhält man durch Vermischen der Chlorürlösung in Salzsäure mit einem Ueberschuss der Thioacetamid-Lösung. Die analoge Verbindung mit dem Thioharnstoff ist unbekannt (Rathke, *diese Berichte* 17, 299). Nach ebendemselben Typus ist auch die Verbindung zusammengesetzt, die beim Zugiessen von Kaliumplatinchlorür-Lösung zu einer warmen, alkoholischen Lösung von überschüssigem Xanthogenamid entsteht. Versetzt man die erhaltene orangefarbige Lösung mit Salzsäure und krystallisirt den Niederschlag aus Weingeist um, so erhält man ziemlich grosse, durchsichtige Krystalle des monoklinen Systems, denen die Formel  $\text{Pt Cl}_2 \cdot 4 \text{N H}_2 \text{C S O C}_2 \text{H}_5 + \text{C}_2 \text{H}_6 \text{O}$  zukommt. Die Molekel des darin enthaltenen Krystallisationsalkohols entspricht dem Krystallisationswasser in dem Chlorwasserstoffsalze der ersten Reiset'schen Base  $\text{Pt Cl}_2 \cdot 4 \text{N H}_3 + \text{H}_2 \text{O}$ . Im Vergleich mit den entsprechenden Verbindungen des Thioharnstoffs und des Thioacetamids ist diese Xanthogenamidverbindung viel unbeständiger; sie zersetzt sich schon beim Erwärmen ihrer wässrigen Lösung. Vermischt man ihre alkoholische Lösung mit der gleichen Natriumchloroplatinatlösung, so erhält man einen orangegelben Niederschlag des schon von Debus dargestellten Chloroplatinats  $\text{Pt Cl}_2 \cdot 4 \text{NH}_2 \text{C S O C}_2 \text{H}_5 \cdot \text{Pt Cl}_4$ .

Jawein.

## Organische Chemie.

Ueber Estragonöl und seine Umwandlung in Anethol, von E. Grimaux (*Compt. rend.* 117, 1089—1092). Das Estragonöl besteht nicht, wie gewöhnlich angegeben wird (s. Wurtz, *Dictionnaire de chimie*, Beilstein, Handbuch), fast ausschliesslich aus krystallisirbarem Anethol, sondern aus einem Isomeren desselben, dem Estragol, welches bei  $215\text{--}216^\circ$  (corr.), siedet, die Dichte 0.9325 bei  $15^\circ$  und den Brechungsindex  $n_D = 1.523$  zeigt. Da es durch Erhitzen mit alkoholischem Kali in das um  $16\text{--}17^\circ$  höher siedende Anethol (Sdp.  $232^\circ$ ) übergeht, d. h. auf demselben Wege, der vom Eugenol,

$C_7H_7O_2 \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$ , resp. Safrol,  $C_7H_5O_2 \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$ , zu dem um  $16-16.5^\circ$  höher siedenden Isoeugenol,  $C_7H_7O_2 \cdot CH : CH \cdot CH_3$  resp. Isosafrol,  $C_7H_5O_2 \cdot CH : CH \cdot CH_3$ , führt, besitzt Estragol die Formel  $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$  im Gegensatz zum Anethol  $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CH_3$ . — Chariccolmethyläther (Sdp.  $226^\circ$ ), welchem Eykman die dem Estragol gegebene Constitution zuspricht, ist vielleicht ein stereoisomeres Anethol.

Gabriel.

Eine neue Quelle für Rhodinol bildet nach P. Monnet und Ph. Barbier (*Compt. rend.* 117, 1092—1094) das ätherische Oel aus algerischen und südfranzösischen Pelargonien; es lässt sich aus den bei  $123-126^\circ$  unter 14 mm Druck siedenden Antheilen durch Ueberführung in den Acetyläther,  $C_{10}H_{17}O \cdot C_2H_5O$  (Sdp.  $128-129^\circ$  bei 14 mm), isoliren und zeigt, aus letzterem abgeschieden, alle Eigenschaften des aus Rosenöl gewonnenen Rhodinols.

Gabriel

Camphen im Lavendelöl, von G. Bouchardat (*Compt. rend.* 117, 1094—1096). Verf. hat sehr geringe Mengen eines Camphens,  $C_{10}H_{16}$ , vom Sdp.  $158^\circ$ , welches die Drehung  $+29^\circ 10'$  zeigte, aus dem Oel von *Lavandula spica* isolirt; das daraus bereitete Chlorhydrat besass  $[\alpha]_D = -20^\circ 15'$ .

Gabriel.

Flüchtige Kohlenwasserstoffe des Baldrianöls, von Oliviero (*Compt. rend.* 117, 1096—1097). Im genannten Oel sind anscheinend zwei bei  $157-158^\circ$  siedende Kohlenwasserstoffe: ein schwach linksdrehendes Camphen und ein Linksterebenten, ferner gewisse Mengen eines schwach links drehenden Citrens enthalten.

Gabriel.

Untersuchung des Suberons, von W. Markownikow (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1893 [1], 547—565). Suberyljodid (*diese Berichte* 25, Ref. 858 und 26, Ref. 813) lässt sich sehr leicht durch Zink und Mineralsäuren reduciren. Zink, das vorher mit einer schwachen Kupfersulfat-Lösung behandelt worden war, wurde mit dem Jodid und schwacher Salzsäure übergossen und täglich noch mit concentrirter Säure bis zur Beendigung der Reduction (am 5. Tage) versetzt. Der gebildete Kohlenwasserstoff wurde mit Wasserdampf überdestillirt, mit titrirter Bromlösung behandelt und wieder mit Wasserdampf destillirt. Hierbei blieb das Bromid des ungesättigten Kohlenwasserstoffs (wahrscheinlich  $C_7H_{12}$ ), dessen Menge 16 pCt. betrug, zurück, während der übergegangene Kohlenwasserstoff Heptamethylen oder Suberan,  $C_7H_{14}$  (Cykloheptamethen) war. Schon der hohe Siedepunkt desselben  $117-117.5^\circ$  unter 743 mm wies auf eine besondere, von der der Naphtene verschiedene Structur hin und auch das spec. Gew. 0.8253 bei  $0^\circ$  und 0.8094 bei  $20^\circ$  war höher, als das der Naphtene. Beim Einwirken von Brom in Gegenwart von Aluminiumbromid entsteht aus dem Suberan kein krystallinisches Bromid, wie aus dem Heptanaphten. Lässt man aber das

Gemisch längere Zeit (2—3 Tage) in zugeschmolzenem Rohre stehen, so erhält man nach dem Entfernen der harzigen Producte durch Ausziehen mit Benzin die feinen Nadeln des bei  $281-28^{\circ}$  schmelzenden Pentabromtoluols  $C_6 Br_5 \cdot C H_3$ . Die Bildung dieses letzteren erklärt sich durch die unter dem Einfluss des Aluminiumbromids stattfindende Isomerisation des Heptamethylens in das Heptanaphten. In derselben Weise wirkt bei hoher Temperatur auch Jodwasserstoff. Erwärmt man nämlich Suberyljodid mit einer zur Reduction ungenügenden Menge von Jodwasserstoffsäure 12 Stunden lang auf  $250^{\circ}$  im Rohr, so bleibt ein schwer mit Wasserdampf überggehendes Oel zurück, das nach dem Fractioniren grösstentheils zwischen  $90-100^{\circ}$  destillirt und das spec. Gew. 0.7791 bei  $0^{\circ}$  und 0.7666 bei  $20^{\circ}$  hat. Es entspricht vollkommen dem Heptanaphten  $C_6 H_{11} \cdot C H_3$ . Eben derselbe Kohlenwasserstoff wurde auch durch Erhitzen von Jodwasserstoff auf  $240^{\circ}$  mit dem Gemisch der durch Einwirken von Phosphortetrachlorid auf Suberon entstehenden Chloride erhalten. Die sodann dargestellten Bromide waren mit dem Pentabromtoluol identisch. — Das Suberylen  $C_7 H_{12}$  entsteht, wenn zur Hälfte mit Alkohol verdünntes Suberyljodid zu einer gesättigten, alkoholischen Aetzkalilösung gegossen, dann auf dem Wasserbade erwärmt und mit Wasser versetzt wird, wobei es natürlich aufschwimmt. Es besitzt den im Vergleich mit den Naphtylenen hohen Siedepunkt  $114.5-115^{\circ}$ , hat das spec. Gew. 0.8407 bei  $0^{\circ}$  und 0.8245 bei  $20^{\circ}$  und verbindet sich gierig mit Brom zu dem flüssigen Suberylenbromid  $C_7 H_{11} Br$ , das bei etwa  $230^{\circ}$  unter starker Zersetzung siedet, wobei wahrscheinlich ein Terpen der Heptamethylenreihe  $C_7 H_{10}$  entsteht. — Das Suberon löst sich leicht in Salpetersäure vom spec. Gew. 1.30, doch die Reaction beginnt erst beim Erwärmen, und man erhält als einziges, krystallinisches Oxydationsproduct Pimelinsäure,  $C_7 H_{12} O + 3 O = C_7 H_{12} O_4$ . Die Ausbeute ist am grössten, wenn zu zwei Volumen auf dem Wasserbade erwärmter Salpetersäure das Suberon tropfenweise zugesetzt wird. Dann wird zur Trockne gedampft, mit Ammoniak neutralisirt, mit Bleiacetat gefällt und die aus dem Bleisalz durch Salzsäure freigemachte Säure mittelst Aether extrahirt und aus Benzol umkrystallisirt. Dass hier die normale  $\alpha$ -Pimelinsäure vorliegt, zeigt der Schmelzpunkt  $105^{\circ}$ , das gesammte Verhalten, sowie auch die elektrische Leitfähigkeit der Säure. Alle Daten sprechen für die Heptamethylenstructur der Suberonderivate. Mit Phenylhydrazin bildet das Suberon eine sehr unbeständige, krystallinische Verbindung. Bei der Destillation des Kalksalzes der Suberinsäure erhält man, neben dem Suberon, eine ziemlich bedeutende Menge hochsiedender, nach Moschus riechender, öliger Producte, die nicht weiter untersucht wurden, sodann eine geringe Menge von Producten mit niedrigem Siedepunkte und reichliche Mengen an Gasen. Aus letzteren

wurden flüssige Bromide gewonnen, unter denen Tetrabromcrotonylen und Aethylenbromid erkannt werden konnten. Die niedrig siedenden Producte bestanden aus verschiedenen ungesättigten Kohlenwasserstoffen und hauptsächlich aus Benzol. Zum Schluss weist Verf. auf die Arbeit von Mager über die Constitution des Suberons hin (*diese Berichte* 26, Ref. 709), in der trotz ihres späteren Erscheinens seine (Markownikow's) eigene frühere Mittheilung (*diese Berichte* 25, Ref. 858) vollkommen ignoriert ist.

Jawein.

### Physiologische Chemie.

Ueber die Selbsterhitzung und Selbstentzündung des Heus, von Berthelot (*Compt. rend.* 117, 1039—1040). Die genannten Uebelstände treten ein, wenn Heu, ohne vorher genügend an der Luft getrocknet zu sein, zu Schobern geschichtet wird. Die Erscheinung wird durch eine Reihe verschiedener Vorgänge verursacht: zunächst tritt in Folge einer eigentlichen Gährung Erwärmung ein, welche sich aber nie derart steigern kann, dass dadurch das Leben der die Gährung hervorrufenden Mikroorganismen unmöglich würde; die weitere Temperatursteigerung, die bis zur Entzündung führen kann, wird vielmehr durch rein chemische Prozesse hervorgerufen und zwar durch einen Oxydationsvorgang, indem das durch die Gährung veränderte Material nachweislich Luftsauerstoff absorbiert.

Gabriel.

Ueber die Zusammensetzung der im Winter von bebauten und unbebauten Aeckern abfließenden Drainagewässer, von P. P. Dehérain (*Compt. rend.* 117, 1041—1045). Die von unbebauten Aeckern abfließenden Wässer enthalten viel mehr Stickstoff als die von bestellten Aeckern entfallenen Wässer, weil die im Boden enthaltenen Pflanzen (Wintersaat) einen Vorrath von Nitraten für das Frühjahr aufspeichern.

Gabriel.

Ueber Caseïn und dessen Phosphorgehalt, von A. Béchamp (*Compt. rend.* 117, 1085—1088). Nach dem Verf. enthält das Caseïn im Mittel 0.752 pCt. Phosphor und 0.043 pCt. Schwefel. Zur Bestimmung dieser Elemente wurde Caseïn mit einer bestimmten Menge titrirter Wismuthlösung eingedampft, bei 110° getrocknet und bei Rothgluth verascht, wobei als Rückstand Wismuthoxyd neben Phosphorsäure und Schwefelsäure verbleibt.

Gabriel.