

$C_{12}H_5$, H,N, *Cetylophenylamin*, dessen salzs. Salz in Aether und in Alkohol leicht löslich ist und sich daraus in weissen, sich allmählig schwach röthenden Krystallkrumen ausscheidet, und eine zweite in Aether leicht, in heissem Alkohol nur schwer lösliche Base, wahrscheinlich $(C_{32}H_{33})_2C_{12}H_5$, N, *Dicetylophenylamin*. — Auf die genaueren Angaben, welche (1852) so eben erst (1) bekannt geworden sind, werden wir im folgenden Jahresbericht zurückkommen.

Ueber Cetin vgl. S. 447.

Cetylverbindungen.

Zeller (2) hat seine früheren Untersuchungen (3) über ätherische Oele fortgesetzt. G. Schencke (4) hat über die Ausbeute an ätherischen Oelen aus einigen Samen Mittheilungen gemacht; Fr. Jahn über die Darstellung und die Eigenschaften des Nelkenöls (5) (er erhielt aus 4 Civilpfund Nelken höchstens, unter Zusatz von Salz bei der Destillation, 13 Unzen Oel; das spec. Gew. desselben fand er 1,045 bis 1,075) und über das Pimentöl (6).

Ätherische Oele im Allgemeinen.

Nach Sobrero (7) bildet sich, wenn eine dünne Schicht Terpentinöl in einem mit Sauerstoff gefüllten und mit Wasser abgesperrten Glasballon dem directen Sonnenlicht ausgesetzt wird, unter Absorption des Sauerstoffs eine Substanz, welche sich an den Wandungen des Ballons über dem Wasser in Nadeln absetzt und sich durch Umkrystallisiren aus Alkohol und aus Wasser reinigen läßt, auch in Aether löslich ist. Diese Substanz krystallisirt aus der wässerigen Lösung in langen, sternförmig gruppirten Prismen, ist geruchlos und zersetzt sich bei dem Sieden mit Wasser, dem etwas Schwefelsäure zugesetzt ist, unter Bildung eines

Terpentinöl.

(1) Ann. Ch. Pharm. LXXXIII, 1. — (2) Jahrb. pr. Pharm. XXII, 24. 65. 183. 292; XXIII, 20. 89. 152. 365. — (3) Jahresber. f. 1849, 432. — (4) Zeitschr. Pharm. 1851, 33. — (5) Arch. Pharm. [2] LXVI, 129.151; Pharm. Centr. 1851, 441. — (6) Arch. Pharm. [2] LXVI, 155; Pharm. Centr. 1851, 447. — (7) Compt. rend. XXXIII, 66; Instit. 1851, 260; Ann. Ch. Pharm. LXXX, 106.

flüchtigen Körpers, dessen Geruch an den des Terpentins und des Camphers erinnert. Nach Sobrero ist die Zusammensetzung jener Substanz $C_{20}H_{18}O_4 = C_{20}H_{16}O_2 + 2 HO$.

Rautenöl.

Nach den Versuchen von Cahours und von Gerhardt (1) ist in dem Rautenöl neben einer geringen Menge eines Kohlenwasserstoffs eine Verbindung $C_{20}H_{20}O_2$ enthalten, welche der letztere als das Aldehyd der Caprinsäure betrachtete. Zur Bestätigung dieser Ansicht hat R. Wagner (2) folgende Versuche mitgetheilt. Wird Ammoniakgas in eine Lösung von Rautenöl in Alkohol geleitet, so bildet sich bei niedrigerer Temperatur eine weißse krystallinische Masse, die etwa bei 0° unter Schmelzen zu Rautenöl und Ammoniak zerfällt; Wagner vermuthet darin die dem Aldehyd-Ammoniak entsprechende Verbindung $C_{20}H_{20}O_2, NH_3$. Nach Einleiten von schwefligs. Gas in eine alkoholische Lösung dieser Substanz schieden sich bei strenger Kälte weißse glänzende Blättchen aus, die unlöslich in Wasser, leicht löslich in siedendem Alkohol waren, beim Kochen mit Kali Ammoniak und Rautenöl, beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure schweflige Säure und Rautenöl gaben; der (mit sehr wenig Substanz bestimmte) Gehalt an Schwefel und an Stickstoff entsprach der Formel $C_{20}NH_{23}O_6S_2$, wonach die Verbindung saures schwefligs. Caprinaldehyd-Ammoniak und mit dem sauren schwefligs. Aldehyd-Ammoniak (3) homolog wäre. Nach dem Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine alkoholische Lösung von Rautenöl-Ammoniak schieden sich nach einigen Tagen weißse glänzende Krystalle ab, die sich schon beim Umkrystallisiren zersetzten, beim Kochen mit Kali Ammoniak und Rautenöl und dann auf Zusatz von Schwefelsäure Schwefelwasserstoff gaben; Wagner betrachtet sie als die dem Thialdin (4) entsprechende Verbindung $C_{60}H_{61}NS_4$. Versuche, eine dem Carbothialdin (5) entsprechende Ver-

(1) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 719. — (2) J. pr. Chem. LII, 48; im Ausz. Pharm. Centr. 1851, 133; Chem. Gaz. 1851, 147. — (3) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 919. — (4) Daselbst, 647. — (5) Daselbst, 649.

bindung darzustellen, gelangen nicht. Rautenöl wurde mit ammoniakhaltigem salpeters. Silberoxyd gekocht, bis kein Silber mehr reducirt wurde; als das Filtrat mit überschüssigem Kali erhitzt und der entstehende Niederschlag mit verdünnter Schwefelsäure ausgezogen wurde, blieb etwas metallisches Silber zurück; Wagner schließt hieraus, im Filtrat möge eine der acetyligen Säure entsprechende caprynylige Säure enthalten gewesen sein.

Rautenöl.

Winckler (1) hat neue Versuche über die Präexistenz des Bittermandelöls in den Kirschchlorbeerblättern angestellt, und ist zu dem Schlusse gelangt, daß die frischen Blätter eine höchst wahrscheinlich dem Wassergehalt entsprechende, wenn auch geringe und wechselnde Menge von blausäurehaltigem Bittermandelöl als solchem enthalten, welches aber bei dem Trocknen vollkommen verschwinde; ganz ähnlich verhalte es sich mit den Blättern von *Prunus Padus* und *Amygdalus Persica*.

Bittermandelöl.

Bertagnini (2) hat Untersuchungen über einige Nitroverbindungen der Benzoylgruppe mitgetheilt. — Rauchende Salpetersäure wirkt auf das Bittermandelöl unter starker Wärmeentwicklung ein. Setzt man das Bittermandelöl allmählig zur rauchenden Salpetersäure, oder löst man es in dem 15- bis 20fachen Volum einer Mischung von 1 Volum Salpetersäure und 2 Volumen Schwefelsäure (bei dieser Lösung muß erkaltet werden), und verdünnt die Flüssigkeit nach einiger Zeit mit Wasser, so scheiden sich gelbliche ölarartige Tröpfchen aus, die nach einiger Zeit erstarren. Die neue Verbindung wird nach dem Waschen mit kaltem Wasser zwischen poröse Steine gelegt, um sie von einer gelben ölarartigen, stark und etwas knoblauchartig riechenden Beimengung zu befreien; wenn sie weiß geworden ist, wird

Aus dem Bittermandelöl sich ableitende Verbindungen.

(1) Jahrb. pr. Pharm. XXII, 89; vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 710; f. 1849, 432. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXXIX, 259; im Ausz. Pharm. Centr. 1852, 65; Ann. ch. phys. [3] XXXIII, 465; kurze Anzeige der Resultate Compt. rend. XXXII, 688.

Aus dem
Bitterman-
delöl sich ab-
leitende Ver-
bindungen.

sie noch durch Umkrystallisiren, am besten aus wässerigem Weingeist, gereinigt. Diese Verbindung ist *Nitrobenzoylwasserstoff*, $C_{11}H_5(NO_4)O_2$; sie löst sich ziemlich leicht in siedendem Wasser (welche Lösung bei dem Erkalten milchig wird und sich dann mit weissen Nadeln erfüllt), wenig in kaltem Wasser, reichlich in Alkohol, ziemlich in Aether; in Salpetersäure, Schwefelsäure und Salzsäure löst sie sich ohne Zersetzung; durch die Gegenwart kohlen. Alkalien wird ihre Löslichkeit nicht erhöht. Sie schmeckt stechend, ist im reinen Zustand in der Kälte geruchlos, schmilzt leicht, erstarrt bei 46° (wird das Erstarren durch Bewegen der Masse befördert, so steigt die Temperatur auf 49°) und läßt sich in kleinen Mengen unzersetzt verflüchtigen. Bei erhöhter Temperatur brennt sie mit rufsender Flamme. Sie verändert sich nicht an der Luft, auch nicht beim Erwärmen; durch Chromsäure oder beim Erwärmen mit einer Mischung von Salpetersäure und Schwefelsäure, oder durch Einwirkung von Kali auf ihre Lösung wird sie zu Nitrobenzoësäure (im letztern Fall bildet sich zugleich eine nicht weiter untersuchte gelbe öartige Substanz). — Löst man den Nitrobenzoylwasserstoff in ammoniakhaltigem Alkohol und leitet in die warme Lösung Schwefelwasserstoffgas, so bildet sich ein gelblicher halbflüssiger Niederschlag; bei der Behandlung des letzteren mit Aether bleibt Schwefel zurück, und die ätherische Lösung hinterläßt bei dem Verdunsten eine zähe röthliche Flüssigkeit, die Schwefel enthält, brennbar ist, in reinem Wasser und verdünnter Salzsäure sich nicht löst, in heißem Alkohol ziemlich leicht löslich ist. Durch Einwirkung von schwefligs. Ammoniak wird der Nitrobenzoylwasserstoff zu einer in Wasser und Alkohol leichtlöslichen, leicht zersetzbaren, anscheinend sauren Substanz. — Durch Chlor wird der Nitrobenzoylwasserstoff, aber nur im directen Sonnenlicht, zu einer leichtbeweglichen destillirbaren Flüssigkeit, $C_{14}H_4Cl(NO_4)O_2$, *Chlornitrobenzoylwasserstoff*, welchen Cahours (1) früher

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 534.

durch Einwirkung von Phosphorchlorid auf Nitrobenzoesäure dargestellt hatte; dieser löst sich nicht in Wasser, wird aber dadurch allmählig zu Nitrobenzoesäure, giebt mit Kali nitrobenzoes. Salz, mit Ammoniak Nitrobenzamid, mit Anilin wahrscheinlich Nitrobenzanilid, mit Alkohol unter Wärmeentwicklung und Bildung von Salzsäure nitrobenzoes. Aethyloxyd, mit Holzgeist nitrobenzoes. Methyloxyd; nur in wasserfreiem Aether ist er ohne Zersetzung löslich. — Brom löst sich in dem geschmolzenen Nitrobenzoylwasserstoff zu einer dunkelrothen Flüssigkeit, die beim Erkalten krystallinisch erstarrt und beim Lösen in siedendem Wasser wieder unveränderten Nitrobenzoylwasserstoff giebt; bei erhöhter Temperatur scheint das Brom wie das Chlor zu wirken, bei rascherem Erhitzen tritt indeß heftige Einwirkung unter Bildung von Bromwasserstoff und einer braunen harzartigen Substanz ein. — Bei dem Einleiten von Schwefelwasserstoffgas auf eine weingeistige Lösung von Nitrobenzoylwasserstoff tritt bald Trübung ein und ein weißliches Pulver, *zweifach-geschwefelter Nitrobenzoylwasserstoff* $C_{14}H_5(NO_2)_2S_2$, scheidet sich ab; dieser ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich, schmilzt in siedendem Wasser zu undurchsichtigen Tröpfchen, backt in siedendem Alkohol zusammen, und wird durch Aether schon in der Kälte durchscheinend und zähe. Er löst sich in warmer Schwefelsäure ohne Schwärzung und wird durch Wasser wieder daraus gefällt; mit alkoholischer Kalilösung giebt er eine Lösung, aus welcher Wasser eine braune Substanz fällt. Durch warme Salpetersäure und durch rauchende Salpetersäure wird er wieder zu Nitrobenzoylwasserstoff. Bei Einwirkung von Ammoniak auf den zweifach-geschwefelten Nitrobenzoylwasserstoff wird Schwefelwasserstoff und wahrscheinlich Trinitro-Hydrobenzamid gebildet. — Diese letztere Verbindung entsteht auch durch Einwirkung von Ammoniak auf Nitrobenzoylwasserstoff. Bei dem Uebergießen des letzteren mit dem 4- bis 5fachen Gewicht concentrirter Ammoniakflüssigkeit wird die Flüssigkeit trübe und milchig, und die feste Sub-

Aus dem
Bitterman-
delöl sich ab-
leitende Ver-
bindungen.

Ans dem
Bitterman-
deßl sich ab-
leitende Ver-
bindungen.

stanz wird allmählig zu *Tritiro-Hydrobenzamid* $C_{12}H_{15}(NO_4)_3N_2$, welches durch Waschen mit kaltem Alkohol und Digeriren mit lauem Alkohol rein erhalten wird, und dann ein weißes leichtes Pulver ist, welches sich aus siedendem Alkohol krystallinisch abscheidet; die Bildung erklärt sich durch die Gleichung $3 C_{14}H_5(NO_4)O_2 + 2NH_3 + C_{42}H_{15}(NO_4)_3N_2 + 6HO$. Das Tritiro-Hydrobenzamid ist unlöslich in Wasser, Aether und Terpentinöl, wenig löslich in siedendem Alkohol; durch längeres Sieden mit wässrigem Weingeist (augenblicklich bei Zusatz freier Säure) wird es wieder zu Nitrobenzoylwasserstoff. Durch eine concentrirte Lösung von Chromsäure wird es zu Nitrobenzoësäure. Bei Erwärmen mit einer verdünnten Kalilösung wird es zu einer harzartigen halbflüssigen braunen, nach dem Erkalten brüchigen Masse, die größtentheils aus *Tritiro-Amarin* besteht. Letzteres wird von einer beigemengten braunen Substanz so befreit, daß man die Masse in ätherhaltigem heißem Alkohol löst und Salzsäure zusetzt, wo sich salzs. Tritiro-Amarin in glänzenden Nadeln ausscheidet, die mit lauem Alkohol gewaschen und dann mit alkoholischer Ammoniaklösung zersetzt werden; aus dem Abdampfückstand der Flüssigkeit wird das Chlorammonium mit Wasser ausgezogen, und das rückständige Tritiro-Amarin in Alkohol gelöst, welcher es bei freiwilligem Verdunsten in kleinen weißen Warzen ausscheidet. Das Tritiro-Amarin ist $C_{42}H_{15}N_5O_{12}$ (nur der Stickstoffgehalt der Base, der Stickstoff- und der Chlorgehalt des salzs. Salzes wurden bestimmt), isomer mit dem Tritiro-Hydrobenzamid, aus welchem es sich auch durch Erwärmen des letzteren auf 125 bis 130° bildet; es löst sich in siedendem Wasser unter beginnender Schmelzung wenig zu deutlich alkalisch reagirender Lösung, leicht in siedendem Alkohol zu bitterschmeckender Lösung, welche durch Platinchlorid und Quecksilberchlorid gefällt wird. Das salzs. Salz, $C_{42}H_{15}N_5O_{12}, HCl$, ist unlöslich in Wasser und kaltem Weingeist; das salpeters. Salz ist löslicher und krystallisirt gleichfalls in feinen Nadeln. Be r-

tagnini vermuthet, dafs noch andere Substanzen (Furfuramid und Hydrobenzamid), welche durch die Einwirkung verdünnter Kalilösung zu isomeren Basen werden, auch durch die Einwirkung der Wärme diese Veränderung erleiden. — Der Nitrobenzoylwasserstoff wird durch concentrirte Blausäure sogleich gelöst und in der Lösung schon im Verlauf einiger Stunden zersetzt; durch Cyankalium wird er augenblicklich zersetzt; mit Harnstoff bildet er eine eigenthümliche Verbindung, welche vermuthlich der von Laurent und Gerhardt (1) aus Bittermandelöl und Harnstoff erhaltenen entspricht. Letztere Verhältnisse hat Bertagnini bis jetzt noch nicht genauer untersucht.

Aus dem Bittermandelöl sich ableitende Verbindungen.

In der Absicht, Hydrobenzamid und daraus Amarin darzustellen, leitete J. H. Robson (2) Ammoniakgas in eine alkoholische Lösung von Bittermandelöl, von welcher es reichlich absorbiert wurde. Nach einigen Stunden setzte sich aus der Flüssigkeit ein körniger Niederschlag, gemengt mit einer harzartigen Substanz, ab; bei dem Behandeln des Niederschlags mit Alkohol blieb die weifse körnige Verbindung (3) ungelöst. Die aus der alkoholischen Lösung erhaltene Substanz färbte sich bei mehrstündigem Kochen mit Kalilösung hellroth und wurde brüchig und harzartig; dann mit verdünnter Salzsäure wiederholt ausgekocht, gab sie an diese nur sehr wenig Amarin ab. Die rückständige harzartige Masse wurde nun mit siedendem Alkohol behandelt, wobei ein gelbliches, aus glänzenden fedrigen Krystallen bestehendes Pulver zurückblieb, welches in Aether unlöslich, in siedendem Holzgeist etwas löslich war und die Zusammensetzung $C_{28}H_{13}NO_2$ ergab. Robson bezeich-

(1) Jahresber. f. 1850, 489. — (2) Chem. Soc. Qu. J. IV, 225; Ann. Ch. Pharm. LXXXI, 122; J. pr. Chem. LV, 245; Pharm. Centr. 1852, 209. — (3) Diese erwies sich als identisch mit der schon von Laurent und Gerhardt (Jahresber. f. 1850, 487 f.) bei Einwirkung von Ammoniak auf blausäurehaltiges Bittermandelöl erhaltenen Verbindung $C_{30}H_{12}N_2$; sie zerfällt bei längerem Kochen mit Salzsäure zu Ammoniak, Blausäure und Bittermandelöl.

Aus dem
Bitterman-
delöl sich ab-
leitende Ver-
bindungen.

net diese Verbindung als *Dibenzoylimid*, und erklärt die Bildung derselben durch die Gleichung $2 C_{14}H_6O_2 + NH_3 = C_{28}H_{13}NO_2 + 2 HO$. Das Dibenzoylimid löst sich in heifser Salpetersäure; bei stundenlangem Kochen damit wird es verändert, und Wasser schlägt nun aus der Lösung eine in siedendem Alkohol lösliche hellgelbe Substanz nieder, die sich in concentrirter Schwefelsäure ohne Färbung, in alkoholischer Ammoniak- oder Kalilösung mit hellrother Färbung löst, und wohl eine Nitroverbindung ist. In Schwefelsäure löst es sich unter rother Färbung; durch Kochen mit Salzsäure oder wässriger Kalilösung wird es nicht verändert, durch tagelanges Kochen mit alkoholischer Kalilösung wird es unter Ammoniakentwicklung wieder zu Bittermandelöl. Bei dem Erhitzen mit Natron-Kalk bildet sich in sehr geringer Menge eine sublimirende gelbe krystallinische Substanz, die stickstofffrei ist und sich in concentrirter Schwefelsäure mit violetter Färbung löst; manchmal auch ein sublimirendes gelbes Pulver, welches stickstoffhaltig ist und sich in concentrirter Schwefelsäure mit carmoisinrother Färbung löst.

Flüchtige
Oele, die bei
Destillation
von Holz
entstehen.

Völckel (1) hat die flüchtigen Oele untersucht, welche bei der Destillation des Holztheers zuerst übergehen und leichter sind als Wasser. Das rohe Oel ist gelblich und bräunt sich beim Aufbewahren. Es wurde mit Wasser und dann für sich destillirt; bei letzterer Destillation stieg der Siedepunkt von 75 bis 205°. Durch fractionirte Destillation, Behandlung der Destillate mit weingeistiger Kalilösung oder auch Destilliren über festes Aetzkali, Waschen, Trocknen und abermaliges fractionirtes Destilliren wurde eine große Anzahl farbloser Flüssigkeiten von verschiedenem, aber nicht constantem Siedepunkt erhalten, welche Gemenge waren, aber sich in die einzelnen Bestandtheile nicht zerlegen ließen. Was bei 105 bis 110° übergang, hatte 0,841

(1) Pogg. Ann. LXXXII, 496; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXXX, 306; Pharm. Centr. 1851, 470.

Flüchtige
Oele, die bei
Destillation
von Holz
entstehen.

spec. Gew. und enthielt etwa 78,2 pC. Kohlenstoff und 8,9 Wasserstoff; was bei 190 bis 205° übergieng, hatte 0,877 spec. Gew. und enthielt 85,9 pC. Kohlenstoff und 9,7 Wasserstoff; die Eigenschaften der anderen Flüssigkeiten lagen zwischen diesen Grenzen. Im Allgemeinen war das Verhältniß von Kohlenstoff und Wasserstoff bei ihnen constant, nach Aequivalenten wie 3 C zu 2 H; der Sauerstoffgehalt nahm ab, wie der Siedepunkt zunahm. Die bei 160 bis 205° übergehenden Oele wurden durch concentrirte Schwefelsäure und Salpetersäure weit weniger heftig angegriffen, als die bei niedrigerer Temperatur siedenden Oele. Bei wiederholtem Schütteln der ersteren Oele mit Schwefelsäure, bis diese sich nicht mehr färbte, blieb ein Oel zurück, welches nach Waschen und Destilliren mit Wasser klar, farblos und dünnflüssig war. Sein Siedepunkt stieg von 155 bis 205°; die bei verschiedenen Temperaturen übergehenden Portionen ergaben das spec. Gew. 0,864 bis 0,881, aber die Zusammensetzung derselben war stets nahezu dieselbe, der Formel C_3H_2 entsprechend. Nach Völckel's Ansicht zeigen die bei der Destillation des Holzes sich bildenden flüchtigen Oele, welche leichter sind als Wasser, — so groß ihre Anzahl auch sein möge — in ihrer Zusammensetzung das Gemeinsame, daß sie theils Kohlenwasserstoffe von der Zusammensetzung C_3H_2 , theils Sauerstoffverbindungen dieser Kohlenwasserstoffe sind, und er sucht die Möglichkeit der Entstehung solcher Verbindungen bei Zersetzung der Essigsäure durch Formeln darzuthun. Mit jenen Oelen fand er den über 100° übergehenden Theil des brenzlichen Oels identisch, welches sich bei der Sättigung des Holzessigs mit Kalk abscheidet.

Oele von derselben Zusammensetzung bilden sich nach Völckel (1) auch bei Destillation des s. g. Xylits (2) mit concentrirter Schwefelsäure. Der hierbei übergehenden ölartigen

Methol.

(1) Pogg. Ann. LXXXIV, 101; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXXX, 311. — (2) Vgl. S. 499.

Methol. Substanz legten Schweizer und Weidmann den Namen Methol und die Formel $C_{12}H_8$ bei. Völckel fand, daß die hierbei übergehende ölartige Flüssigkeit nach Behandeln mit Kalilauge, Entfernen von beigemengtem Xylit durch Erhitzen im Wasserbad und Abdestilliren bei stärkerer Hitze ein sauerstoffhaltiges Gemenge mehrerer Flüssigkeiten ist, dessen Siedepunkt von 100 bis 220° stieg. Durch wiederholtes Schütteln mit concentrirter Schwefelsäure wurde daraus eine farblose, in Wasser unlösliche, in Alkohol und Aether lösliche brennbare Flüssigkeit erhalten, deren Siedepunkt von 160 auf 220° stieg; die verschiedenen Portionen des Destillats hatten 0,868 bis 0,879 spec. Gew., aber gemeinsame Zusammensetzung, der Formel C_3H_2 entsprechend.

Phenol. Cahours hatte früher (1) das *Anisol* $C_{14}H_8O_2$ und das *Phenetol* $C_{16}H_{10}O_2$ dargestellt; diese Verbindungen unterscheiden sich um C_2H_2 und C_4H_4 von dem Phenol $C_{12}H_6O_2$, sind aber damit nicht homolog, sofern sie ein anderes chemisches Verhalten zeigen. Cahours vermuthete, die ersteren Verbindungen könnten zu der letzteren in einer ähnlichen Beziehung stehen, wie die Aetherarten $C_nH_nO_4$ zu den Säuren $C_nH_nO_4$; die ersteren könnten Phenol sein, worin 1 Aeq. Wasserstoff durch 1 Aeq. Methyl oder Aethyl vertreten ist. Er fand jetzt (2), daß bei Einwirkung von Jodmethyl oder Jodäthyl auf die Verbindung von Phenol und Kali in zugeschmolzenen und auf 100 bis 120° erhitzten Röhren, oder bei Destillation der Verbindung von Phenol und Kali mit methylätherschwefels. oder ätherschwefels. Kali Anisol oder Phenetol gebildet wird. Durch Anwendung von Jodamyl erhielt er eine mit diesen Körpern homologe Verbindung $C_{22}H_{16}O_2$, *Phenamylol*, als farbloses Oel, welches leichter als Wasser ist, angenehm aromatisch

(1) Jahresber. f. 1849, 403. 425. — (2) Compt. rend. XXXII, 60; Ann. Ch. Pharm. LXXVIII, 225; J. pr. Chem. LII, 279; Pharm. Centr., 1851, 165.

riecht und bei 224 bis 225° siedet. Durch rauchende Salpetersäure wird dieses zu einem schweren Oel, welches bei Behandlung mit einer alkoholischen Lösung von Schwefelammonium eine dem Nitranisidin (1) homologe Base, *Nitro-Phenamyloidin*, giebt, die krystallisirbar ist und krystallisirbare Salze bildet. Concentrirte Schwefelsäure löst das Phenamyloil mit rother Farbe; die Lösung wird durch Wasser nicht gefällt und giebt mit kohlen. Baryt ein krystallisirbares Barytsalz. — Bei der Einwirkung von Chlorbenzoyl auf salicylige Säure (Salicylwasserstoff) erhielt Cahours eine in vierseitigen glänzenden Prismen krystallisirende Substanz, die bei geringer Erwärmung zu einer farblosen Flüssigkeit schmilzt und stärker erwärmt zu dünnen Nadeln sublimirt, und die Eigenschaften und Zusammensetzung des Parasalicyls hat; ihre Bildung erklärt sich durch die Gleichung $C_{14}H_5ClO_2 + C_{14}H_6O_4 = C_{28}H_{10}O_6 + ClH$.

Phenol.

Nach Gorup-Besanez (2) ist das ächte, aus Buchenholztheer (3) bereitete Kreosot von dem Phenol verschieden, sofern ersteres mit Salpetersäure und mit Chlor nicht die Producte giebt, wie letzteres. Solches Kreosot gab mit Salzsäure und chlors. Kali tagelang gekocht kein Chloranil, sondern zuerst eine zähe röthliche Masse, in welcher sich allmählig gelbe goldglänzende Blättchen bildeten, die beim Behandeln der Masse mit kaltem Weingeist ungelöst zurückblieben und aus Alkohol umkrystallisirt die Zusammensetzung $C_{12}H_3Cl_3O$ ergaben; Gorup-Besanez bezeichnet diese Verbindung vorläufig als *Chlorkreosot*.

Kreosot.

Klotzsch (4) hat eine Mittheilung gemacht über die Pseudo-Stearoptene, welche er als die durch Wärmeentziehung verdichteten Theile flüchtiger Oele und Harze definirt, die in vierseitigen Prismen und Nadeln krystallisiren,

Pseudo-Stearoptene.

(1) Jahresber. f. 1849, 405. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXXVIII, 231. — (3) L. Gmelin (Handb. der Chemie, 4. Aufl. V, 625) erinnert, daß Gorup-Besanez dieses Kreosot nicht selbst dargestellt hatte. — (4) Berl. Acad. Ber. 1851, 751; J. pr. Chem. LV, 242; Pharm. Centr. 1852, 149; Instit. 1852, 149; J. pharm. [3] XXI, 433.

Pseudo-
Stearoptene.

ziemlich hart und schwerer als Wasser sind, bei 50° schmelzen, bei abgehaltener Luft sich unverändert sublimiren lassen, schwach gewürzhaft riechen und schmecken, in warmem Wasser, Alkohol, Aether, Oelen, Essigsäure und Alkalien löslich sind, Sauerstoff enthalten, und sich von den wahren Stearoptenen durch ihre Löslichkeit in einer verhältnißmäßig kleinen Menge heißen Wassers unterscheiden. Er rechnet dahin den Alyxiacampher aus *Alyxia aromatica*, den Geraniumcampher aus *Pelargonium odoratissimum*, das Cumarin, den Ruchgrascampher aus *Anthoxanthum odoratum*, und den Aurikel- oder Primelcampher aus *Primula Auricula* und mehreren anderen Arten dieser Gattung. Er macht darauf aufmerksam, daß solche Pseudostearoptene sich nicht nur innerhalb der betreffenden Pflanzen zeigen, sondern manchmal, wie bei Primelarten und Ceropteris, auch aufsen secernirt werden.

Harz-ame und
Harze.

Procter (1) hat Mittheilungen über verschiedene Sorten Copaivabalsam gemacht; der Gehalt an flüchtigem Oel variierte bei denselben von 31 bis 80 pC. — Dublanc (2) fand in verschiedenen Proben von Aleppo-Scammonium 17 bis 96 pC. Harz; Mittel zur Erkennung der Verfälschung des Scammoniumharzes mit anderen Harzen haben Thorel (3) und Dublanc (4) besprochen.

Harz vom
Arbol-a-brea.

Baup (5) hat Versuche mitgetheilt, welche er schon vor längerer Zeit mit dem Harz von einem Baume angestellt hat, der auf den Philippinen wächst und dort als *Arbol-a-brea* (Theerbaum) bezeichnet wird, nach seiner Ansicht *Canarium album* ist. In diesem Harz, welches früher schon durch Maujean (6) und Bonastre (7) untersucht wurde, fand Baup folgende Bestandtheile. Bei der Destil-

(1) Pharm. J. Trans. X, 603; Pharm. Centr. 1851, 590; Repert. Pharm. [3] IX, 56. — (2) J. Pharm. [3] XIX, 185; Pharm. Centr. 1851, 686. — (3) J. pharm. [3] XX, 368. — (4) J. pharm. [3] XX, 370. — (5) J. pharm. [3] XX, 321; J. pr. Chem. LV, 83; Pharm. J. Trans. XI, 313; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXXX, 312; Pharm. Centr. 1852, 177. — (6) J. pharm. IX, 45. — (7) J. pharm. X, 199.

lation mit Wasser gab es $7\frac{1}{2}$ pC. eines flüchtigen Oels, Harz vom Arbol-a-brea. welches es indeß auf diese Art nicht vollständig abgiebt. Wird das Harz mit kaltem 85 procentigem Weingeist behandelt, so bleibt ein voluminöser Rückstand, aus dessen Lösung in heißem stärkerem Weingeist *Amyrin* auskrystallisirt, während ein *amorphes Harz* in Lösung bleibt. Die mit kaltem 85 procentigem Weingeist gebildete Lösung enthält *flüchtiges Oel*, *Breïn*, *Bryöidin* und *Breïdin*, welche letzteren durch ihr verschiedenes Verhalten zu Lösungsmitteln getrennt wurden. — Das aus diesem Harz dargestellte *Amyrin* ist mit der aus Elemiharz dargestellten und so bezeichneten Substanz identisch; es krystallisirt in seideartigen Fasern, ist löslich in Aether, schmilzt bei 174° . Baup erinnert daran, daß Dumas (1) für diesen Bestandtheil des Harzes vom *Arbol-a-brea* dieselbe Zusammensetzung fand, wie Hefs (2) für den entsprechenden des Elemiharzes. — *Breïn* bildet bei langsamem Krystallisiren aus der weingeistigen Lösung durchsichtige rhombische Prismen von 110° und 70° , an den Enden zugespitzt durch Flächen, welche einen Winkel von 80° bilden; es ist unlöslich in Wasser, löslich in 70 Theilen 85 procentigen Weingeists von 20° , in weniger absolutem, leichtlöslich in Aether; es schmilzt bei 187° . — *Bryöidin* krystallisirt aus der wässrigen Lösung in weißen seideartigen Fasern, schmilzt bei 135° und erstarrt dann bei dem Erkalten plötzlich zu einer warzenförmigen faserigen Masse. Schon unterhalb des Schmelzpunktes beginnt es sich zu verflüchtigen; es sublimirt ohne Rückstand zu einer moosförmigen Masse (davon der Name; *βρύον*, Moos; *εἶδος*, Gestalt). Es löst sich in 350 Wasser von 10° , in viel weniger heißem, leicht auch in Alkohol, Aether, Terpentinöl und fetten Oelen. Es krystallisirt aus alkalihaltiger Flüssigkeit und aus verdünnter Essigsäure unverändert. — *Breïdin* krystallisirt in durchsichtigen rhom-

(1) J. chim. méd. [2] I, 309; Berzelius' Jahresber. XVI, 256. —

(2) Pogg. Ann. XLVI, 322; Berzelius' Jahresber. XIX, 491.

Harz vom
Arbol-a-brea. bischen Prismen von 102° und 78° , welche vierflächig zugespitzt sind. Es löst sich in 260 Wasser von 10° , in weniger heißem, leicht in Alkohol, weniger in Aether. Die Krystalle werden bei dem Erwärmen undurchsichtig und schmelzen etwas über 100° ; sie sublimiren ohne Rückstand.

Elemiharz. Baup suchte auch, ob in dem Elemiharz aufser dem Amyrin noch andere den vorhergehenden entsprechende Bestandtheile enthalten seien. Er fand indess darin aufser Amyrin und einem in Weingeist leichtlöslichen amorphen Harz nur noch Einen eigenthümlichen Bestandtheil, welcher dem Brein vergleichbar ist; Baup bezeichnet denselben als *Elemín*. Das Elemín krystallisirt in dünnen sechsseitigen Prismen, schmilzt bei etwa 200° , löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in 20 Theilen 88procentigen Weingeists, leichter in heißem und in stärkerem, auch in Aether, nicht in Wasser.

Gutta-Percha. Untersuchungen von Arppe (1) über die Gutta-Percha sind nur auszugsweise bekannt geworden; er betrachtet diese Substanz als vom Caoutchouc wesentlich verschieden und als bestehend aus einem Gemenge mehrerer Harze, die wahrscheinlich durch Oxydation eines Kohlenwasserstoffs ($C_{10}H_8$ oder $C_{10}H_{16}$?) entstanden seien. Er stellte daraus sechs Harze dar, die verschiedene Löslichkeit derselben in Aether und in Weingeist von verschiedener Stärke und Temperatur benutzend; hinsichtlich der Zusammensetzung derselben erhellt es nicht, ob die angegebenen Formeln sich auf Aequivalentgewichte oder auf Berzelius'sche Atomgewichte beziehen. Für ausführlichere Besprechung müssen wir die vollständigere Mittheilung der Untersuchung abwarten. Arppe giebt noch an, daß die Gutta-Percha bei der trocknen Destillation ganz andere Producte gebe, als das Caoutchouc.

(1) Aus Oefversigt af K. Vetensk. Akad. Förhandl. 1850, Nr. 3, 77 in J. pr. Chem. LIII, 171; Dingl. pol. J. CXXI, 442; Pharm. Centr. 1851, 811.