

Kleinere Mittheilungen aus dem Laboratorium  
in Innsbruck \*).

---

1. Acetyl-derivate der Phloretin- und Salicylsäure;  
von Dr. H. v. Gilm.

---

Diese Verbindungen sind erhalten durch Erwärmen der Säuren mit Acetylchlorür\*\*). Hierbei verflüssigen sich dieselben unter Salzsäureentwicklung, und wenn diese aufgehört hat und das überschüssige Chlorür verjagt ist, erstarrt die klare Lösung beim Erkalten krystallinisch. Die Producte sind in kaltem Wasser unlöslich. Die kochend bereiteten Lösungen trüben sich sogleich milchig und setzen blendend-weiße lockere Krystallnadeln an. Man krystallisirt am besten aus sehr verdünntem Weingeist um.

*Acetylrirte Phloretinsäure* erscheint in farblosen dünnen verfilzten langen glasglänzenden Prismen von saurer Reaction, kohlen-saure Salze zersetzend, unter der Siedehitze des Wassers schmelzend, zum Theil sublimirbar, löslich in Aether, von Eisenchlorid nicht gefärbt.

I.	0,293	Grm.	gaben	0,6767	CO <sub>2</sub>	und	0,163	HO.
II.	0,2315	"	"	0,5345	"	"	0,128	"
$C_{18}(C_4H_8O_2, H_2)O_6$			berechnet		I.		II.	
$C_{22}$	132		63,46		62,98		62,97	
$H_{12}$	12		5,76		6,18		6,13	
$O_8$	64		30,78		—		—	
	208		100,00					

\*) Die Arbeiten, denen die vorliegenden Notizen entnommen sind, mußten unterbrochen werden; es möge mir aber vorbehalten sein, das Unfertige späterhin zu ergänzen. Hlasiwetz.

\*\*) Diese Annalen CII, 165.

Die Differenzen der gefundenen und berechneten Zahlen rühren von einer Spur Wasser her, die der lufttrockenen Substanz noch anhing. In der That verlangt 5 (C<sub>22</sub>H<sub>12</sub>O<sub>8</sub>) + aq. 62,91 pC. C und 5,81 pC. H.

*Nitroacetylphloretinsäure.* Die acetylrte Phloretinsäure nitriert sich leicht beim Auflösen derselben in warmer Salpetersäure von gewöhnlicher Stärke. Um die Reaction nicht tiefer greifen zu lassen, wurde die klare warme Lösung sogleich mit Wasser versetzt, worauf sie sich trübte und in kurzer Zeit krystallisirte. Beim Umkrystallisiren aus Alkohol wurden prächtige goldglänzende breite Blätter erhalten.

0,345 Grm. gaben 0,5536 CO<sub>2</sub> und 0,1207 HO.

0,2663 „ „ 25,5 CC. Stickstoff bei 19° C. u. 26''18''' Bar.

C <sub>18</sub> (C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> , (NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> , H <sub>7</sub> )O <sub>6</sub>		berechnet	gefunden
C <sub>22</sub>	132	44,29	43,76
H <sub>10</sub>	10	3,35	3,88
N <sub>2</sub>	28	9,39	10,22
O <sub>16</sub>	128	42,97	—
	<u>298</u>	<u>100,00</u>	

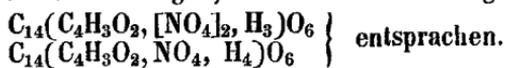
*Acetylrte Salicylsäure.* Büschelförmig gruppirte feine Prismen, nur in siedendem Wasser völlig löslich, leicht löslich in Alkohol und Aether, zeigt die Reaction der Salicylsäure mit Eisenchlorid, schmilzt leicht und entwickelt wenig über ihren Schmelzpunkt erhitzt den stechenden Geruch der Essigsäure.

I. 0,2440 Grm. gaben 0,5344 CO<sub>2</sub> und 0,104 HO.

II. 0,2721 „ „ 0,5975 „ „ 0,121 „

C <sub>14</sub> (C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> , H <sub>5</sub> )O <sub>6</sub>	berechnet	I.	II.
C <sub>18</sub>	108	60,00	59,72
H <sub>8</sub>	8	4,44	4,73
O <sub>8</sub>	64	35,56	—
	<u>180</u>	<u>100,00</u>	

Die acetylrte Salicylsäure ist isomer mit der Insolin säure. Durch Auflösen dieses Körpers in warmer Salpetersäure von 1,2 specifischem Gewicht, Verdünnen und Krystallisirenlassen erhielt man eine nitrirte Säure, welche wiederholt umkrystallisirt Zahlen gab, die einer Verbindung von



(Berechnet ist : C 43,6 ; H 2,6 ; N 8,4

Gefunden wurde : C 43,7 ; H 2,8 ; N 8,0).

Es hat wie auch bei der nitrirten Acetylphloretinsäure Schwierigkeiten, Producte von gleicher Art, statt Gemischen mehrerer Nitrirungsstufen, zu erhalten.

Die Analyse der nitrirten Acetophloretinsäure zeigt, dafs sie auch eine kleine Menge einer höheren Nitroverbindung einschliesst.

---

Die den hier beschriebenen Acetylproducten entsprechenden Benzoylverbindungen wurden gleichfalls dargestellt. Sie sind krystallinisch, in Wasser ganz unlöslich, bei langem Kochen aber dadurch theilweise zersetzbar, in Weingeist sehr löslich, leicht schmelzbar, wobei Benzoësäure absublümirt.

---

## 2. Guajakharz.

---

Nach einer längeren Beschäftigung mit den Producten der trockenen Destillation des Guajakharzes versuchte ich, jene Substanzen des Harzes zu isoliren, aus denen die Zersetzungsproducte : Guajacol, Guajacen und Pyroguajacin müssen hervorgegangen sein\*).

---

\*) Ueber die zahlreichen älteren Untersuchungen des Guajakharzes, die den Gegenstand nur andeutungsweise erledigt haben, vgl. die sehr ausführliche, übersichtliche Zusammenstellung im Handwörterbuch der Chemie.

Vorläufig kann ich mittheilen, daß ein sehr beträchtlicher Theil des Guajakharzes farblos und krystallisirt erhalten werden kann und daß dieser Theil sich wie eine Säure verhält. Ich verfare sie zu erhalten wie folgt: Ein Pfund Harz wird in so viel Alkohol gelöst, daß die Lösung die Consistenz eines dünnen Syrups hat. Sie wird durch feines Linnen colirt, und dazu die sehr concentrirte noch warme Lösung von  $\frac{1}{2}$  Pfund Aetzkali in Weingeist allmähig unter Umschütteln zugesetzt. Das Ganze bleibt in einer Flasche etwa 24 Stunden stehen. Der entstandene Brei wird dann in starke Leinwand geschlagen, und vorsichtig das Flüssige (zuletzt in einer Schraubenpresse) abgepresst. Der feuchte Presskuchen mit starkem Alkohol zerrührt wird auf einem Filter mit Alkohol so lange gewaschen, bis dieser nur mehr ganz schwach gefärbt abläuft. Vom Filter nochmals auf Leinwand gebracht und abgepresst, wird dann die Masse fein zerrieben, mit Wasser angeschlämt, und in einer Schale erhitzt, bis alles gleichförmig vertheilt ist, hierauf auf ein Filter gebracht und mit kaltem Wasser so lange gewaschen, bis das Salz kreibeweiß ist und das Wasser farblos abläuft.

Dieses Kalisalz, in starkem Alkohol und Wasser gleich schwerlöslich, erhält man krystallinisch, wenn man es in großen Mengen verdünnten Alkohols in der Siedehitze löst. Die durch ein warm gehaltenes Filter ablaufende Lösung scheidet gleich nach dem Abkühlen krystallinische Flocken aus. Bei sehr langsamem Erkalten bilden sich größere Krystalle, die getrocknet ein perlglänzendes Aussehen haben. Zweimaliges Umkrystallisiren liefert es blendend weiß. Aus einer Auflösung dieses Salzes in kalihaltigem heißem Wasser scheidet sich mit Salzsäure das Harz ab. Es erscheint unmittelbar nach der Zersetzung schwach rehfarbig, weich und klebend, wird mit Wasser gewaschen, in Alkohol gelöst und die Lösung der freiwilligen Verdunstung überlassen. Es krystallisirt nach

und nach vollständig. Die Krystalle erscheinen als schuppige, zu Gruppen oder Warzen vereinigte Anhäufungen, haben Perlglanz und riechen schwach aber höchst angenehm nach Vanille.

Sie lösen sich in Aether, warmer Essigsäure und verdünnter Kalilauge, sind aber unlöslich in, selbst erwärmter, Ammoniakflüssigkeit. Schwefelsäure löst sie mit Purpurfarbe. Die alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid eine intensive schön grüne Färbung. Acetylchlorid giebt ein Substitutionsproduct, welches aus Alkohol körnig krystallisirt.

Hervorzuheben ist, dafs mit diesem seiner Menge nach bedeutenden Bestandtheil des Guajakharzes die bekannte blaue Reaction der Guajaktinctur mit oxydirenden Substanzen nicht erhalten wird.

Durch Vermischen einer Lösung des krystallisirten Harzes mit weingeistiger Natronlösung fällt ein copiöser Niederschlag des Natronsalzes, welches in gleicher Weise wie das Kalisalz gereinigt werden kann.

Die Analysen dieser Substanzen, die mir, von Herrn Dr. v. Gilm ausgeführt, bis jetzt vorliegen, lassen eine zwei-basische Säure vermuthen.

---

### 3. Jodoform.

---

Ist das Jodoform =  $\left. \begin{matrix} C_2H \\ J_3 \end{matrix} \right\}$  wie es die Versuche von Williamson und Kay mit Chloroform\*) schliessen lassen, sein Radical also homolog mit dem des Glycerins, so läfst sich erwarten, dafs die Einwirkung von Schwefelcyankalium auf

---

\*) Diese Annalen XCII, 346.

dasselbe ebenso zu dem entsprechenden Sulfoeyanür führen würde, wie man aus Jodallyl auf diese Weise zu Senföl gelangte.

Der Versuch beweist, daß eine Reaction dieser Art eintritt. Unter gewöhnlichen Druckverhältnissen kann man zwar eine alkoholische Lösung von Jodoform und Schwefelcyankalium tagelang ohne merkliche Veränderung zusammensieden lassen, allein in einer zugeschmolzenen Röhre ist die Zersetzung von etwa 30 Grm. Jodoform im Wasserbade binnen zwei Tagen vollendet. Beim Aufbrechen der Röhre entweicht ein Gas, und von dem ausgeschiedenen Jodkalium abgegossen und abdestillirt erhält man eine alkoholische Lösung des neuen Productes, welches sich durch einen starken, scharfen Rettiggeruch auszeichnet. Mit Wasser vermischt trübt sie sich milchig und es scheiden sich farblose Oeltropfen aus. In dem verdünnten Alkohol bleibt jedoch die Hauptmenge gelöst, so daß die Ausbeute an Oel nichts weniger als vollkommen ist. Mit Ammoniak vereinigt es sich nicht mit derselben Leichtigkeit wie Senföl zu einer krystallinischen Verbindung.

Innsbruck im Juni 1859.

---

## Ueber das Ozon;

von *Th. Andrews* und *P. G. Tait*\*).

---

Seit der Veröffentlichung des Aufsatzes über das spezifische Gewicht des Ozongases\*\*) sind wir mit einer aus-

---

\*) Proceedings of the Royal Society IX, 606.

\*\*) Vgl. diese Annalen CIV, 128.