

und O. Fischer und von Gräbe und Caro in neuester Zeit die ersten Lichtstrahlen verbreitet haben.

Vielleicht dürften daher die weiteren Resultate der Untersuchung jener Farbstoffe, über die ich bald berichten zu können hoffe, auch zu dieser Frage einen Beitrag zu liefern geeignet sein.

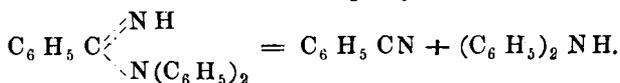
## Correspondenzen.

### 324. A. Pinner: Auszüge aus den in den neuesten deutschen Zeitschriften erschienenen chemischen Abhandlungen.

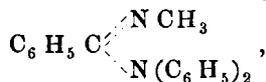
In Liebig's Annalen (Bd. 192, 1, 2) beschreibt Hr. Bernthsen ausführlich seine Untersuchung über „die Amidine und die Thlamide einbasischer organischer Säuren“, von welcher theilweise bereits vorläufige Mittheilungen in den Berichten veröffentlicht worden sind. Zunächst ist das Benzenylisodiphenylamidin (diese Berichte X, 1235) eingehend beschrieben. Es krystallisirt in rhombischen Prismen oder Tafeln, die bei 111.5—112° schmelzen. Das salzsaure Salz ist in Wasser und Weingeist sehr leicht löslich, krystallisirt im monosymmetrischen System, schmilzt bei etwa 223°, und giebt ein Platindoppelsalz als gelben pulverigen Niederschlag. Das Nitrat ist ziemlich schwer in Wasser und Weingeist löslich und krystallisirt in grossen, luftbeständigen, durchsichtigen Prismen. Das Rhodanat, als Nebenprodukt bei der Einwirkung von CS<sub>2</sub> auf das Isoamidin gewonnen, krystallisirt in farblosen, luftbeständigen, harten Prismen und schmilzt bei 203°. Das saure und das neutrale Oxalat sind beide nicht charakteristisch, sie fallen durch Aether als Syrupe nieder und hinterbleiben beim Verdunsten ihrer wässerigen Lösungen, wobei sie sich zersetzen, als gummiartige Masse.

Mit schwach salzsäurehaltigem Wasser auf 180° erhitzt liefert das Amidin Benzodiphenylamid C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>C(=N)(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, welches farblose, rhombische, bei 176—177° schmelzende Nadeln bildet und beim Erhitzen mit conc. Schwefelsäure und Weingeist in Benzoësäureäther und Diphenylamin sich spaltet. Hr. Bernthsen hatte dieselbe Verbindung, welche bereits von Hofmann (Ann. 132, 160) erhalten aber nicht näher beschrieben worden ist, aus Benzoylchlorid und Diphenylamin dargestellt.

Beim Erhitzen des Amidins am Rückflusskühler spaltet sich dasselbe geradeauf in Benzonitril und Diphenylamin:



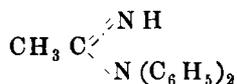
Mit Jodmethyl vereinigt sich das Benzenylisodiphenylamidin leicht zum jodwasserstoffsäuren Salz der methylirten Base,



welche durch Ammoniak in Freiheit gesetzt, einen zähen, farblosen, fadenziehenden Syrup darstellt. Die Salze der Base sind amorph, das Platindoppelsalz ist ein hellgelber voluminöser Niederschlag, der durch Weingeist in eine halbflüssige, zähe Masse sich umwandelt.

Wie schon in den Berichten (X, 1237) angegeben, erhielt Hr. Bernthsen beim Erhitzen von Benzonnitril mit salzsaurem Diphenylamin auf 230—250° statt des Amidins  $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{N}_2$  eine um  $\text{NH}_3$  ärmere Base  $\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{N}$ , die er eingehender beschreibt. Sie krystallisirt aus Benzol in schwach gelblich gefärbten, grossen Prismen, die an der Luft schnell trüb werden und verwittern. Sie enthalten Krystallbenzol, anscheinend 1 Mol. Zuweilen werden aus Benzol tafelförmige, monokline, benzolfreie Krystalle erhalten. Sie schmelzen bei 182—183°. Mit conc. Salpetersäure liefert die Base ein Nitroprodukt, dagegen wird sie weder durch Acetylchlorid, noch durch Chromsäure, noch durch Destillation über Natronkalk merklich verändert. Das salzsaure Salz bildet granatrothe, nadelförmige Prismen, die in kaltem Wasser so gut wie unlöslich sind, über 220° schmelzen. Das Nitrat zersetzt sich mit reinem Wasser, ist aber aus salpetersäurehaltigem Wasser, in dem es sich wenig löst, krystallisirbar. Die Constitution der Base hat Hr. Bernthsen nicht aufzuklären vermocht.

Durch Erhitzen von Acetonitril mit salzsaurem Diphenylamin auf 140—150° hat Hr. Bernthsen auch das Aethenylisodiphenylamidin

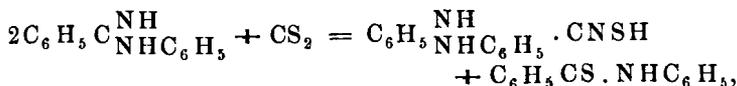


dargestellt, welches schwierig krystallisirt und nach dem Umkrystallisiren in bei 62—63° schmelzenden monosymmetrischen Tafeln oder Prismen erhalten wird. Das salzsaure Salz ist sehr leicht löslich. Das Platindoppelsalz ein hochgelbes, anscheinend nicht krystallinisches Pulver, das Sulfat und das Nitrat sehr leicht lösliche, harzartige Massen. Das Rhodanat ist etwas weniger leicht löslich und besitzt gutes Krystallisationsvermögen.

Beim Erhitzen von Acetonitril mit salzsaurem Diphenylamin auf 200° entsteht die um  $\text{NH}_3$  ärmere Base  $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}$ .

Dass bei der Einwirkung von  $\text{H}_2\text{S}$  auf substituirte Amidine substituirte Thiamide entstehen, hat Hr. Bernthsen bereits in den Berichten (X, 1238) mitgetheilt. Durch Erhitzen der Amidine mit  $\text{CS}_2$

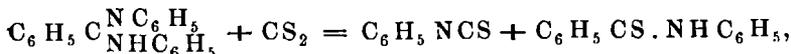
auf 100—120° entsteht eine Sulfoeyanverbindung und substituirtes Thiamid, so entsteht aus dem Benzenylphenylamidin Benzothianilid und sulfoeyansaures Amidin:



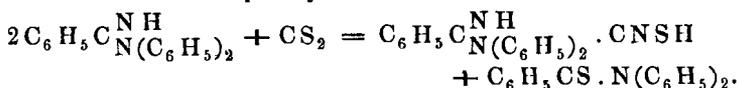
aus dem Benzenyldiphenylamidin



Benzothianilid und Phenylsenföhl:



aus dem Benzenylisodiphenylamidin das rhodanwasserstoffsaurer Salz und das schon früher (durch Einwirkung von  $\text{H}_2\text{S}$  erhalten X, 1241) beschriebene Benzodiphenylthiamid:



In derselben Weise hat Hr. Bernthsen noch das Acetodiphenylthiamid dargestellt. Es löst sich wenig in Wasser und schmilzt bei 111°.

Hr. Bernthsen beschreibt ferner die Einwirkung nascirenden Wasserstoffs auf Thiamide, deren erster Theil in den Berichten (X, 36) mitgetheilt ist, dann einige Verbindungen des Phenylacetothiamids mit Bromäthyl und Jodmethyl. Die Verbindung mit Bromäthyl  $\text{C}_3\text{H}_9\text{NS} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$  bildet weisse oder gelbe, leicht zersetzliche, bei 130° schmelzende Nadeln; die mit Jodmethyl, welche schon bei gew. Temperatur unter starker Erwärmung entsteht, schmilzt bei 138—139° (diese Berichte IX, 492).

Endlich hat Hr. Bernthsen gefunden, dass Phenylacetothiamid sich mit Bittermandelöl unter Wasseraustritt vereinigt zu einem dicken Oel, das mit Platinchlorid einen braungelben pulverigen Niederschlag giebt.

Hr. Linnemann beschreibt das Verhalten des Propylglycols bei höherer Temperatur. Das Glycol wurde mit der 20fachen Menge Wasser versetzt, eine Spur  $\text{HCl}$  hinzugefügt (sonst findet keine Reaction statt) und 2 Stunden auf 215—220° erhitzt. Das Glycol zersetzt sich zum Theil und es entsteht lediglich Propionaldehyd.

Unter Leitung des Hrn. Linnemann hat Hr. Brauner die Einwirkung von Silbercyanat auf Isobutylchlorid einer erneuten Untersuchung unterzogen. Bekanntlich hat Hr. A. W. Hofmann bei dem Versuch, nach dem Linnemann'schen Verfahren aus Isobutyljodid und cyansaurem Silber Trimethylcarbinolamin darzustellen, im Wesentlichen Isobutylamin erhalten. Hr. Brauner hat jetzt hauptsäch-

lich Trimethylcarbinolamin bekommen und es werden die eingehaltenen Versuchsbedingungen eingehend beschrieben.

Hr. Loydl hat aus Fumarsäure, durch 100stündiges Digeriren derselben mit Natronlauge bei  $100^{\circ}$ , Aepfelsäure dargestellt. Diese Aepfelsäure ist sehr leicht löslich, an feuchter Luft zerfließlich, doch weniger leicht als die natürliche, ist optisch inactiv, schmilzt bei  $132\text{--}136^{\circ}$ , beginnt bei  $178^{\circ}$  sich zu zersetzen und zersetzt sich vollständig bei  $199^{\circ}$ , indem sie zu Fumarsäure erstarrt, ohne eine Spur Maleinsäure zu liefern.

Das neutrale Kalksalz krystallisirt entweder wasserfrei oder mit 1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ , das saure Salz, durch Auflösen des neutralen Salzes in wässriger Aepfelsäure (nicht aber in Salpetersäure) zu erhalten, bildet harte krystallinische Krusten mit 1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ . Das Bleisalz ist ein weisser amorpher Niederschlag mit  $\frac{3}{2}$   $\text{H}_2\text{O}$ , das Silbersalz ein weisser, feiner, schwer sich absetzender Niederschlag mit  $\frac{2}{3}$   $\text{H}_2\text{O}$ , das Natronsalz bleibt beim Verdunsten der Lösung als Gummi, das Kupfersalz als grünes Glas, das Zinksalz als weisse krystallinische Masse, das Barytsalz als strahlig krystallinische Warzen oder Kugeln.

Diese Aepfelsäure ist verschieden nicht nur von der natürlichen, sondern auch von der von Kekulé aus Brombernstensäure dargestellten, möglicherweise auch von der von Pasteur aus Asparaginsäure erhaltenen.

Hr. Völcker hat das von Maxwell Simpson zuerst aus Chlorjod und Aceton gewonnene Dijodaceton dargestellt und eingehend untersucht. Das Dijodaceton krystallisirt in weissen bei  $62^{\circ}$  schmelzenden Nadeln, ist nicht destillirbar, zersetzt sich schon bei  $120^{\circ}$  und liefert mit Chlorsilber behandelt das bei  $42\text{--}43^{\circ}$  schmelzende Dichloraceton, ist demnach  $\text{CH}_2\text{J} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{J}$ , mit Bromsilber (bei  $140\text{--}150^{\circ}$ ) ein bei  $25^{\circ}$  schmelzendes Dibromaceton. Mit Zink und Salzsäure liefert es Aceton, mit Chromsäure, welche es erst beim Kochen angreift, Kohlensäure, etwas Essigsäure und neben viel freiem Jod ein jodhaltiges schmieriges Harz. Bei der Entjodung des Dijodacetons will Hr. Simpson Acrolein erhalten haben, er scheint jedoch dasselbe nur qualitativ nachgewiesen zu haben. Hr. Völcker hat gefunden, dass bei der Einwirkung von Cyansilber, Silberoxyd, Quecksilberoxyd und namentlich Quecksilberjodür zwar ein stechender Acroleinengeruch auftritt, dass jedoch hierbei keine nachweisbaren Mengen Acrolein entstehen, sondern dass der stechende Geruch geringer Mengen entstandenen Monojodacetons zuzuschreiben ist.

Hr. V. v. Zotta hat gefunden, dass die durch Bromaddition zu Acrylsäure erhaltene Dibrompropionsäure beim Behandeln mit Jodkalium sofort unter Jodausscheidung in Acrylsäure sich verwandelt.

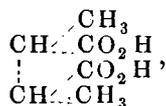
Hr. J. Wislicenus berichtet über die Darstellung von Vinyläthyläther. Lässt man Natrium auf Monochloracetal bei  $130\text{--}140^{\circ}$

einwirken, so erhält man diesen Aether als eine bei 35.5—36° siedende Flüssigkeit, deren Geruch an Aethyläther, Aethylen und Allylverbindungen erinnert. Von Wasser wird er wenig gelöst, sein spec. Gew. ist 0.7625 bei 17.5°. Mit Chlor und Brom vereinigt er sich zu Dichlor- resp. Dibromäther. Der Dibromäther ist eine nicht ohne Zersetzung destillirbare und daher nicht durch Fractionirung zu reinigende Flüssigkeit, welche mit Natriumäthylat das bereits bekannte Bromacetal (Sdp. 170°) liefert. Durch geringe Mengen Jod findet eine Verdickung der Masse statt, wie es scheint Polymerisation und Condensation zugleich. Durch mässig verdünnte Schwefelsäure wird der Vinyläther in Aldehyd und Aethylschwefelsäure zerlegt. Dieselbe Umwandlung in Aldehyd und Alkohol scheint allmählig schon durch Wasser stattzufinden, besser durch eine genau hergestellte Lösung von Silbernitrat in Ammoniak. Neben dem Vinyläther entsteht bei dieser Reaction das von Lieben zuerst dargestellte Aethenyltriäthylat  $\text{CH}_2(\text{OC}_2\text{H}_5) \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ , welches jedoch nicht in reinem Zustande dargestellt wurde.

Die HH. J. Wislicenus und L. Limpach haben mit Hilfe des Acetessigäthers Glutarsäure  $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4$  und Methylglutarsäure  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4$  dargestellt. Natracetessigäther wurde mit  $\beta$ -Jodpropionsäureäther behandelt, der so entstandene Acetglutarsäureäther  $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_5$  durch Destillation (er siedet bei 271—272°) gereinigt und durch concentrirte Kalilauge zerlegt. Die Glutarsäure ist identisch mit der von Dittmar durch Reduction der Glutansäure erhaltenen und von J. Lermontoff synthetisch dargestellten Säure  $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . Natriummethylacetessigäther giebt mit  $\beta$ -Jodpropionsäureäther den bei 280—281° siedenden Acetmethylglutarsäureäther, aus welchem die bei 76° schmelzende Methylglutarsäure  $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)$   $\text{CO}_2\text{H}$  durch Kalilauge erhalten wurde. Das Zinksalz derselben ist eine zähe amorphe Masse, in jedem Verhältniss mit Wasser mischbar, das Silbersalz ein weisser amorpher Niederschlag.

Hr. G. Kressner hat die Brenzweinsäure aus Acetsuccinsäureäther dargestellt. Natracetessigäther mit Chloressigäther in Acetsuccinsäureäther übergeführt wurde wieder mit Natrium und darauf mit Jodmethyl behandelt, der so erhaltene bei 263° siedende  $\alpha$ -Methylacetsuccinsäureäther mit Kalilauge verseift lieferte die bei 111.5° schmelzende Brenzweinsäure  $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ .

Hr. Fr. Hardtmuth hat aus  $\beta$ -Methylacetsuccinsäureäther durch Behandeln mit Natrium und Jodmethyl den Dimethylacetsuccinsäureäther (Sdpkt. 270—272°) dargestellt und aus diesen durch Verseifen mit Kalilauge die symmetrische Dimethylsuccinsäure



welche bei 165—167° schmilzt. Neben dieser entsteht beim Verseifen in geringer Menge die Ketonsäure  $C_7H_{12}O_3$ , Acetopentylsäure.

Hr. C. Huggenberg hat den aus Natracsuccinsäureäther und Jodäthyl dargestellten  $\alpha$ -Aethylacetsuccinsäureäther (Sdpkt. 263—265°) (Ber. VIII, 1209) näher untersucht. Mit Kalilauge verseift liefert er die Aethylbernsteinsäure  $C_6H_{10}O_4$ , die in feinen, bei 98° schmelzenden Prismen krystallisirt. Die Alkalisalze krystallisiren nicht, das Bariumsalz  $C_6H_8O_4Ba$  trocknet zum Gummi ein und wird aus der wässerigen Lösung durch Weingeist als weisses Pulver gefällt, das Kalksalz  $C_6H_8O_4Ca + 2H_2O$  bildet farblose Prismen, das Silbersalz ist ein weisser Niederschlag. Der Aethyläther ist ein farbloses, schwach riechendes, bei 222—225° siedendes Oel.

Die HH. M. Conrad und L. Limpach haben eine bessere Methode zur Darstellung organisch substituirtter Acetessigäther aufgefunden, welche darin besteht, dass nicht Natrium im Acetessigäther gelöst wird, sondern dass zur Darstellung einfach oder zweifach substituirtter Acetessigäther die berechnete Menge Natrium in absolutem Alkohol gelöst, zum Natriumäthylat der Acetessigäther gesetzt und sofort je nach der Heftigkeit der Reaction im Ganzen oder in einzelnen Theilen die Halogenverbindung des einzuführenden organischen Restes hinzugefügt wird. Dadurch wird eine wesentlich erhöhte Ausbeute erzielt und das Auftreten schmieriger Nebenprodukte fast ganz umgangen.

Hr. O. Hesse schlägt in einer nicht im Auszuge wiederzugebenden Abhandlung über das optische Drehungsvermögen flüssiger und gelöster Substanzen vor, bei der Berechnung des Drehungsvermögens nicht von einer Gewichtseinheit, sondern von einer Volumeinheit auszugehen. Hr. Hesse theilt weiter mit, dass die Glycose verschiedener Abstammung, aus Stärke, Amygdalin u. s. w. nicht nur optisch, sondern auch in Bezug ihres Schmelzpunktes, der zwischen 80—84° liegt, identisch seien. Ferner hat Hr. Hesse den Zucker aus dem Phlorizin, Phlorose, (dargestellt nach der Schiff'schen Methode) untersucht. Er ist  $C_6H_{12}O_6 + H_2O$  zusammengesetzt, reducirt Fehling'sche Lösung in demselben Maasse wie Glycose, besitzt jedoch ein geringeres Drehungsvermögen. Hr. Hesse hat ferner aus der Calabarbohne durch Petroleumäther ein dem Cholesterin nahe verwandtes Fett extrahirt, welches identisch ist mit dem sogenannten Cholesterin der Erbsen. Es ist Phytosterin genannt worden, schmilzt bei 133°, krystallisirt in glänzenden Blättchen, ist linksdrehend und hat die Zusammensetzung  $C_{26}H_{44}O + H_2O$ . Dem Cholesterin, welches Hr. Hesse aus Gallensteinen zur Vergleichung dargestellt hat, giebt er die Zusammensetzung  $C_{25}H_{42}O + H_2O$ , wie sie zuerst von Berthelot angenommen worden ist. Das bei 145° schmelzende Cholesterin ist stärker linksdrehend als das Phytosterin. Hr. Hesse bespricht in einer weiteren Abhandlung die Wahrscheinlichkeit, dass das

von Buri in manchen Elemisorten aufgefundene krystallisirbare Harz Amyrin, welchem Buri die Formel  $C_{25}H_{42}O$  gab,  $C_{47}H_{78}O_2 = C_{47}H_{76}(OH)_2$  zusammengesetzt sei. Desgleichen sollte das Icacin die Zusammensetzung  $C_{47}H_{78}O = C_{47}H_{77}(OH)$  besitzen und es wäre die Möglichkeit des Uebergangs des Icacins in Amyrin dadurch leicht erklärt. Ferner theilt Hr. Hesse mit, dass er in einer ihm vom Entdecker (Butlerow) zur Verfügung gestellten Probe Cynanchol ausser einem in Nadeln krystallisirenden und Cynanchocerin benannten Körper einen zweiten in Blättchen anschliessende Verbindung Cynanchin, aufgefunden habe. Beide unterscheiden sich nur durch ihre Krystallform von einander. In einer weiteren Mittheilung stellt Hr. Hesse für die im Sabadillsamen aufgefundenen Alkaloïde neue Formeln auf: Sabadillin  $C_{21}H_{35}NO_7$ , Sabatrin  $C_{26}H_{45}NO_9$ , Veratrin  $C_{32}H_{51}NO_9$ . Eine weitere Abhandlung desselben Verfassers „Beitrag zur Kenntniss des von Henry und Delondre Chinidin genannten Alkaloïds“ ist den Mitgliedern durch die Berichte (X, 2149) bereits bekannt gegeben worden. Endlich hat Hr. Hesse das Euphorbon dargestellt und seine Zusammensetzung  $C_{15}H_{24}O$  ermittelt.

### 325. H. Schiff, aus Turin, den 22. Mai 1878.

Der Amylätber der Hippursäure, mittelst Einwirkung von Jod-amyln auf Silberhippurat in Gegenwart von Amylalkohol bei 150—160° erhalten, krystallisirt, nach G. Campani (Gazz. chim.), in kleinen Nadeln, welche bei 27—28° schmelzen und einen schwachen Früchtegeruch besitzen. Die Hippursäure schmilzt, nach Campani, bei 188.5° (187.5° Conrad) und löst sich in 50 Theilen Amylalkohol bei 9°, in 3 Theilen beim Siedepunkt. Durch fünfständige Einwirkung von Salzsäuregas auf eine kochende concentrirte Lösung von Hippursäure in Amylalkohol wurde nur sehr wenig unreinen Produkts erhalten. (Wohl deshalb, weil das bei der Bildung von Chloramyln frei werdende Wasser, in der Form von wässriger Salzsäure, bei der Versuchstemperatur auf die Hippursäure zersetzen wirkt. H. S.)

Nach M. Coppola (Gazz. chim.) werden bei der Elektrolyse der wässrigen Lösungen von Salicin und Amyldalin, bei Anwendung von schwachen oder starken Strömen, dieselben Produkte erhalten, wie bei der normalen Spaltung dieser Glykoside. Der bei der Elektrolyse sich entbindende Sauerstoff oxydirt aber einen kleinen Theil der Spaltungsprodukte zu Salicylaldehyd, Salicylsäure, Benzoësäure, Gummikörper, Kohlenoxyd und Kohlensäure. Bei der Zersetzung des Amygdalins entsteht auch eine kleine Menge von Ammoniak.

A. Funaro (Gazz. chim.) giebt Analysen der von den Salinen von Volterra herrührenden Mutterlaugen, sowie Rathschläge zur