

vreul'schen wie aus dem vorhergehenden Salz eine tiefrothbraune Verbindung  $\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot 2\text{CuSO}_3 \cdot 3\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 2\text{NaHSO}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ . Ferner soll das von Péan de St. Gilles durch Einwirkung ungenügender Mengen von schwefliger Säure auf Kupferacetat in gelben Flocken gewonnene Salz nicht die von jenem Forscher ihm zugeschriebene Zusammensetzung  $\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{CuSO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  besitzen, sondern  $\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{CuSO}_3 \cdot 3\text{CuO} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ . Verfasser giebt diesen drei Salzen eigenthümliche nicht recht verständliche Formeln, so dem gelben Salz:



dem braunen Salz:  $\text{S}_8 \text{O}_{32} \text{Cu}'_2 \text{Cu}''_2 (\text{H}_{10}) \text{Na}_3 \text{H}_2$  und dem letzten Salz:  $\text{S}_8 \text{O}_{32} \text{Cu}'_2 \text{Cu}''_2 \text{Cu}''_8 (\text{H}_8) \text{H}_2 + 21 \text{H}_2 \text{O}$ . Es soll dadurch eine nahe Verwandtschaft zwischen den drei Salzen zum Ausdruck kommen.

Pinner.

**Basische Manganoxydulsalze** von Al. Gorgeu (*Compt. rend.* **94**, 1425). Setzt man eine 3—5procentige heisse Kali- oder Natronlauge zu stark überschüssiger kochender Mangansulfatlösung und erhält die Flüssigkeit im Kochen, bis der weisse voluminöse Niederschlag sich in einen rosafarbenen schweren krystallinischen umgewandelt hat, so entsteht das basische Salz  $3\text{MnO} \cdot 2\text{SO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Durch anhaltendes Auswaschen wird es zersetzt. — Auf Zusatz concentrirter Natronlauge zu kochender 60procentiger Mangannitratlösung und Filtriren der heissen Flüssigkeit scheidet sich innerhalb 24 Stunden (bei Luftabschluss) das Salz  $2\text{MnO} \cdot \text{N}_2\text{O}_5 + 3\text{H}_2\text{O}$  aus. Dasselbe zersetzt sich an Luft und Licht unter Braunfärbung, ferner durch Wasser und beim Erwärmen. Beim Kochen einer heissen mit Natronlauge versetzten Manganchlorürlösung, bis der Niederschlag dicht geworden ist, erhält man Oxychloride, deren Reindarstellung nicht gelang.

Pinner.

## Organische Chemie.

**Zusätze zu den Untersuchungen über die Bildung von Estern** von N. Menshutkin (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1882 [1] 162). Zur Erforschung des Einflusses der metaleptischen Substitution auf die Aetherificirung primärer Alkohole sind Versuche mit den Halogenhydrinen angestellt worden. Das Monochlorhydrin des Glycols,  $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CH}_2(\text{HO})$ , ergab bei Anwendung von 1 Molekül Essigsäure:

|        |       |       |        |         |         |
|--------|-------|-------|--------|---------|---------|
| Faktor | 1 St. | 7 St. | 24 St. | 120 St. | 144 St. |
| 0.4266 | 48.86 | 49.92 | 46.79  | 36.70   | 33.71.  |

Schon gleich zu Anfang des Versuchs trat aber Zersetzung ein. Beim Dibromhydrin des Glycerins,  $\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_2(\text{HO})$ , wurde der Faktor = 0.2156 und die Menge der in 1 Stunde ätherificirten Säure = 16.16 und 14.95 gefunden. Die Fortsetzung des Versuchs war unmöglich, infolge von zu schnell eintretender Zersetzung.

Aetherificirung des propargylessigsäuren Systems: Propargylalkohol,  $\text{C}_2\text{H} \cdot \text{CH}_2(\text{HO})$ . Faktor = 0.5225. In 1 Stunde = 20.31; 20.62 und 20.57. Anfangsgeschwindigkeit = 20.50.

Aus der Aetherificirung nachstehender drei Alkohole folgt, dass dieselben secundäre Alkohole sind.

|  | Faktoren | 1 St. | 120 St. | 144 St. | 168 St. | 192 St. | 216 St. | 240 St. | 312 St. |
|--|----------|-------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| Aethylisobutylcarbinol,  | 0.3403   | 17.94 | —       | —       | 62.80   | —       | 64.27   | —       | —       |
| $\text{C}_2\text{H}_5[(\text{CH}_3)_2\text{CH}]\text{CH}(\text{HO})$ |          | 18.52 | —       | —       | 62.10   | —       | —       | —       | —       |
| Menthol, $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}$                        | 0.2709   | 17.06 | —       | 58.04   | —       | —       | —       | 60.76   | —       |
|  |          | 16.04 | —       | —       | —       | —       | —       | —       | —       |
| · · · · ·  | 0.2767   | 14.00 | 62.76   | —       | —       | —       | —       | —       | 64.40   |
|  |          | 13.97 | —       | —       | —       | —       | —       | —       | —       |
| Borneol, $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$                        | 0.2812   | 27.03 | —       | —       | 50.94   | 52.03   | 60.98   | —       | 62.46.  |

Beim Borneol entspricht jeder angegebenen Zahl ein besonderer Faktor. Die Anfangsgeschwindigkeit desselben ist = 25.12.

|                          | Faktor | 1 St. | 144 St. | Anfangsgeschwindigkeit |
|--------------------------|--------|-------|---------|------------------------|
| Aethylphenylcarbinol . . | 0.3063 | 18.21 | 47.62   | 18.89                  |
| Diphenylcarbinol . . . . | 0.2644 | 22.68 | —       | 21.99.                 |

Interessant ist die merkwürdig langsam vor sich gehende Aetherificirung des tertiären Aethyldimethylcarbinols, trotzdem, dass der entstehende Ester sich nicht dissociirt.

$$\begin{aligned} \text{Faktor} &= 0.4069. & 6 \text{ Tage} &= 0. & 13 \text{ Tage} &= 2.87. \\ & & 37 \text{ Tage} &= 4.79. & 45 \text{ Tage} &= 5.75. \end{aligned}$$

Von Säuren sind noch zwei untersucht worden, um den Einfluss der metaleptischen Substitution des Wasserstoffs durch Chlor und  $\text{NO}_2$  zu erforschen.

Aetherificirung des isobutylmonochloressigsäuren Systems bei  $155^\circ$ .

$\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . Faktor = 0.5614. 1 Stunde = 65.09 und 63.79. Anfangsgeschwindigkeit = 64.42.

Die Geschwindigkeit ist also bedeutend grösser, als bei der Essigsäure. Mit Trichloressigsäure konnten, wegen zu schneller Zersetzung, keine Versuche gemacht werden. Nitrobenzoësäure vom Schmelzpunkt  $140^\circ$  ergab mit Isobutylalkohol:

| 1 St.          | 240 St.        | 312 St.        | 336 St.         |
|----------------|----------------|----------------|-----------------|
| 25.60 (0.6958) | 71.04 (0.7004) | 72.12 (0.7017) | 73.69 (0.6891). |

Die Faktoren stehen in Klammern. Sowohl die Anfangsgeschwindigkeit = 24.76, als auch die Grenze = 72.28, übertreffen jede die entsprechenden Grössen des isobutylbenzoësauren Systems.

Jawein.

**Ueber die Krystallform des Azobenzols** von P. Alexejew (*Protok. d. J. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1882 [1] 198). Es wird darauf aufmerksam gemacht, dass die Krystalle des Azobenzols noch immer zum monoklinen System gezählt werden, trotz der Messungen von Jeremejew, der schon längst gezeigt hat, dass das Azobenzol zum rhombischen Systeme gehört. Dieser Schluss, zu dem auch Armaschewsky gekommen ist, wird ausserdem noch dadurch bestätigt, dass die dem Azobenzol so nahen Verbindungen, wie Azoxybenzol und Azotoluol auch im rhombischen Systeme krystallisiren.

Jawein.

**Zur Frage über die Struktur der Nitroprodukte der Fettreihe** von J. Kissel (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1882 [1] 226). Der Verfasser findet, dass die von Victor Meyer angegebene Methode zur Bereitung der Nitroprodukte der Fettreihe (*Ann. Chem.* 171, 23) eine zu geringe Ausbeute giebt und dass ausserdem die leicht flüchtigen Produkte dabei verloren gehen. Diese Uebelstände werden durch eine geringe Modifikation grösstentheils beseitigt. In einen geräumigen, durch Eis gut abzukühlenden Kolben wird alles erforderliche Jodäthyl gegossen und dann allmählich das salpetrige Silber in kleinen Portionen hineingeworfen, wobei nach jedem Male der Kolben festgekorkt und tüchtig geschüttelt wird. Zu Ende muss das Schütteln möglichst lange fortgesetzt werden, worauf dann der Kolben einen Tag lang in kaltem Wasser stehen gelassen wird. Dann wird zuerst auf einem Wasserbade und später auf einem Oelbade abdestillirt. Die ersten Antheile werden noch einmal mit etwas Silbernitrit behandelt und wieder destillirt. Zwischen 108—113° geht fast reines Nitroäthan über. Die Ausbeute erreicht 54—60 pCt. der theoretischen Menge. Die unter 100° übergehenden Antheile bestanden zur Hälfte aus einer Flüssigkeit, die nach dem Reinigen mit Wasser, Sodalösung und einer Lösung von Silbernitrat und nach dem Trocknen über  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  constant bei 29—30° siedete und die dem Aussehen und Geruche nach dem salpetrigen Aethylester gleich, aber ihrem chemischen Verhalten nach sich dem Nitroäthan näherte. Die Analyse ergab der Formel  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$  entsprechende Zahlen. Beim Behandeln dieser Flüssigkeit mit Natrium oder mit alkoholischer Natronlauge wurde ein weisses, salzähnliches Produkt erhalten, das dem Natriumderivate des Nitroäthans höchst ähnlich war. Ganz dasselbe zeigte auch der bei 43—44° siedende, salpetrige Isopropylester, der bei der Darstellung des secundären Nitropropans auftritt. Die Entstehung von Metallderivaten aus diesen beiden salpetrigen Estern ist, nach

Kissel, ein Hinweis darauf, dass dieselben keine Ester, sondern Isomere des Nitroäthans und des Nitropropans sind. Sollte letzteres sich weiterhin bestätigen, so können die von V. Meyer entdeckten Verbindungen nicht mehr als Nitrosubstitutionsprodukte der gesättigten Kohlenwasserstoffe angesehen werden. Nitroäthan scheint Acetyl-droxamsäure,  $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{NH}(\text{HO})$ , zu sein.

Jawein.

**Ueber das Azoxybenzol** von N. Moltschanowsky (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1882 [1] 224). Zur Darstellung des Azoxybenzols benutzten Schultz und Schmidt (*Ann. Chem.* 207, 325) die Methode von Zinin, an der sie aber einige Veränderungen anbrachten. Verfasser findet nun, dass diese Veränderungen durchaus nicht zweckentsprechend sind, da die Ausbeute an Azoxybenzol bei Zinin 62 pCt. der theoretischen Menge betrug, Schultz und Schmidt dagegen nur 50 pCt. erhielten. Die beste Darstellungsmethode des Azoxybenzols ist die von Alexejew angegebene Reduktion des Nitrobenzols mittelst Natriumamalgam. Moltschanowsky erhielt nach derselben eine Ausbeute von 87 pCt. Bei der weiteren Reduktion des Azoxybenzols mit Natriumamalgam erzielte er 76 pCt. Hydrazobenzol von der der Theorie nach zu erwartenden Menge. Trotzdem hält er es aber für vortheilhafter, das Hydrazobenzol durch direkte Reduktion mit Natriumamalgam oder Zinkstaub aus dem Nitrobenzol darzustellen. Dass Schultz und Schmidt aus Azoxybenzol nur sehr wenig Hydrazobenzol erhielten, erklärt sich daraus, dass dieselben so energische Mittel wie Zinn und Salzsäure oder das bei Zimmer-temperatur gar nicht wirkende Schwefelammonium anwandten. In Betreff der Löslichkeit giebt Moltschanowsky an, dass in 100 Theilen bei  $16^{\circ}$  gesättigter Lösungen 17.5 Theile Azoxybenzol, 8.5 Theile Azobenzol und 5 Theile Hydrazobenzol enthalten sind.

Jawein.

**Oxydation des Isodibutylens durch übermangansaures Kalium** von A. Butlerow (*J. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1882 [1] 199). Die Oxydation des Isodibutylens mit Kaliumpermanganat verläuft anders, als wenn das Chromsäuregemisch angewendet wird (*diese Berichte* XII, 1482). Aceton und das Keton,  $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}$ , finden sich nämlich dann nicht unter den Oxydationsprodukten, wohl aber entstehen Trimethylessigsäure und anscheinend auch Essig- und eine Octylsäure. Am meisten charakteristisch ist jedoch die Bildung von zwei neuen Produkten: 1. eines krystallinischen einatomigen Alkohols, den Butlerow Oxocetenol genannt hat, und 2. einer krystallinischen Octylsäure. Am besten ist es, zur Oxydation eine Lösung von 5 Theilen Kaliumpermanganat in 100 Theilen Wasser anzuwenden, von der soviel genommen wird, dass auf 5 Theile des Kohlenwasserstoffs 9 Theile des Salzes kommen. Das Oxydationsgemisch wird bei Zimmertemperatur einige Tage lang stehen gelassen und dann auf dem Wasserbade so lange erwärmt, bis vollständige Entfärbung eintritt. Die

Trennung der Oxydationsprodukte wurde folgendermaassen bewerkstelligt. Nach dem Abfiltriren der farblosen Lösung von den Manganoxiden wurde das Filtrat so lange der Destillation unterworfen, als die übergehende Flüssigkeit noch einen deutlich brennenden Geschmack zeigte. Im Destillat befand sich dann nur unoxydirtes Isodibutylen und das sofort zu langen Nadeln erstarrende Oxocetenol. Der Rückstand wurde mit Alkohol ausgezogen, wobei das entstandene kohlen saure Kalium zurückblieb. Beim Eindampfen der alkoholischen Lösung blieb ein Gemisch organischer Salze zurück, welche mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt wurden. Die freien Säuren wurden dann mit Aether ausgezogen, mit Glaubersalz behandelt und destillirt. Zur Isolirung der Octylsäure wurde dabei das über 260° Uebergehende besonders aufgefangen. Das mittelst Pottasche ausgeschiedene, einmal überdestillirte Oxocetenol bildete eine weisse, halbdurchsichtige, aus langen Prismen bestehende Masse, die beim Sublimiren sich in schönen, langen Nadeln niederschlug. Das Oxocetenol schmilzt bei 49.5°, siedet bei 178—178.5°, besitzt einen kampherartigen Geruch und löst sich leicht in Alkohol und in Aether. Analyse und Dampfdichte entsprechen der Formel  $C_8H_{16}O_2$ . Durch Erhitzen des Oxocetenols mit Essigsäureanhydrid wurde der bei 200—202° siedende Essigester,  $C_8H_{15}(C_2H_3O)O_2$ , erhalten, der beim Verseifen wieder Oxocetenol gab. Die mehrere Mal aus Wasser umkrystallisirte Octylsäure bildete feine, weisse Nadeln, oder wenn die Lösung langsam verdunstet wurde, durchsichtige, prismatische Krystalle. Der Schmelzpunkt der Säure liegt bei 117°. Die sauren Eigenschaften sind deutlich ausgesprochen, denn die Salze werden leicht erhalten. Das Silbersalz entspricht der Formel  $C_8H_{15}AgO_3$ . Durch die Annahme der Formel  $(CH_3)_3C : C : C(CH_3)_2$  für das Isodibutylen erklärt sich auch die Entstehung des Oxocetenols und der Octylsäure. Dem Oxocetenol wird augenscheinlich entweder die Strukturformel  $(CH_3)_3C \cdot C(HO) \cdot C \cdot (CH_3)_2$  oder  $(CH_3)_3C \cdot CO$



$\cdot C(HO)(CH_3)_3$  entsprechen. Jedenfalls ist dasselbe ein tertiärer Alkohol, was auch durch den Verlauf der Aetherifikation mit Essigsäure vollkommen bestätigt wird. Der Octylsäure glaubt Butlerow die Strukturformel  $(CH_3)_3 \cdot C \cdot CH_2 \cdot C(HO) \cdot \overset{CH_3}{\underset{COHO}{C}}$  geben zu können.

Jawein.

**Ueber die Addition von unterchloriger Säure zu gechlortem Chlorallyl** von L. Henry (*Compt. rend.* 94, 1428). Durch Einwirkung von unterchloriger Säure auf gechlortes Allylchlorid,  $CH_2 : CCl \cdot CH_2Cl$  (Sdp. 94—96°) entstehen zwei Produkte, von denen das eine fast vollständig in Wasser sich löst und symmetrisches Dichloraceton  $CH_2Cl \cdot CO \cdot CH_2Cl$  (Sdp. 171—172°) ist, während das andere (nach der früher von Henry vorgeschlagenen Bezeich-

nungsweise »Allentetrachlorid«)  $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CCl}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$  in Wasser unlöslich ist und bei  $164\text{--}165^\circ$  siedet. Nach Verfasser verläuft die Reaktion nach folgender Gleichung:  $\text{CH}_2 : \text{CCl} \cdot \text{CHCl} + \text{ClOH} = \text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CClOH} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$ . Diese Verbindung spaltet  $\text{HCl}$  ab und liefert  $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$ . Die so entstehende Salzsäure erzeugt aus  $\text{HClO}$  freies Chlor, welches sich zu einem anderen Theil des gechlorten Allylchlorids hinzuaddirt.

Pinner.

**Ueber Dimethylnaphtalin** von P. Giovanozzi (*Gazz. chim.* 1882, 147—150). Das von G. Moro (*diese Berichte* XIII, 1516) noch nicht rein dargestellte Dimethylnaphtalin wurde aus dem Bibromnaphtalin Glasers (Schmp.  $81^\circ$ ) in Toluollösung durch Natrium und einen grossen Ueberschuss von Jodmethyl, Erhitzen am Rückflusskühler und geeignete weitere Behandlung als ein farbloses, über  $265^\circ$  siedendes, dabei theilweise sich veränderndes, bei  $18^\circ$  noch nicht erstarrendes Oel vom specifischen Gewicht 1.0176 bei  $20^\circ$  (auf Wasser von  $20^\circ$  berechnet) erhalten. Aus ihm wurden Bromprodukte und eine Monosulfosäure gewonnen. Erstere waren nicht genau festzustellen. Der Versuch der Darstellung eines Naphtols blieb erfolglos.

Mylius.

**Ueber Dixylol und seine Oxydationsprodukte** von V. Oliveri (*Gazz. chim.* 1882, 158—161). Jacobsen (*diese Berichte* X, 1009) hatte beobachtet, dass sich bei der Behandlung von Xylol mit Schwefelsäure ein über  $150^\circ$  siedender Kohlenwasserstoff, ein Paraffin, bildet. Der Verfasser fand nun, dass, wenn man gewöhnliches Xylol des Handels mit dem  $1\frac{1}{2}$ fachen Volumen Schwefelsäure im Wasserbad erwärmt, ausser dem Paraxylol, durch Condensation in Folge der Reduktion von Schwefelsäure entstandenes Dixylol ( $\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_3$ )<sub>2</sub> ungelöst bleibt. Dasselbe siedet bei  $293\text{--}297^\circ$  und scheint mit dem von Fittig, Ahrens und Mattheides aus Brommetaxylol durch Natrium erhaltenen identisch zu sein. Die zum Zweck weiterer Erforschung seiner Eigenschaften unternommene Oxydation hat bisher ein befriedigendes Resultat nicht geliefert.

**Studien über Paraxylenol** von V. Oliveri (*Gazz. chim.* 1882, 161—167). Nitrosoparaxylenol,  $\text{C}_6\text{H}_8\text{NO} \cdot \text{OH}$ , auf bekannte Weise aus *p*-Xylenol dargestellt, bildet rothgelbe, in Alkohol, Aether und Benzol lösliche Nadeln vom Schmelzpunkt  $160\text{--}165^\circ$ . Aus ihm wurde durch Oxydation mit Kaliumferricyanid  $\alpha$ -Nitro-*p*-Xylenol,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 \cdot \text{OH}$ , als feine, fast farblose, in Alkohol, Aether und heissem Wasser lösliche Nadeln gewonnen, welche bei  $115^\circ$  schmelzen. *p*-Xylenol in Eisessiglösung mit rauchender Salpetersäure behandelt, lieferte  $\beta$ -Nitro-*p*-Xylenol, ein gelbes, angenehm riechendes, bei  $236^\circ$  unter theilweiser Zersetzung siedendes Oel.  $\gamma$ -Nitro-*p*-Xylenol wurde erhalten, indem *p*-Xylenolschwefelsäure (O. Jacobsen, *diese*

*Berichte* XI, 27) in Wasser gelöst mit Salpetersäure versetzt wurde. Die sich nach einiger Zeit in schuppigen Krystallen ausscheidende Substanz schmilzt bei  $89^{\circ}$  und ist wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich. — *p*-Xylenolcarbonsäure wurde aus *p*-Xylenol nach der Methode von Kolbe gewonnen. Sie schmilzt bei  $137^{\circ}$ , bildet lange seidenartige Nadeln und löst sich leicht in Alkohol und Aether, wenig in Wasser. Ihre wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid violett gefärbt. Die Zusammensetzung des zugehörigen Barytsalzes ist  $(C_8H_8 \cdot OH \cdot CO_2)_2Ba + 4H_2O$ . Die von Wroblewsky (*Zeitschr. Chem.* 1868, 232) dargestellte Xylenolcarbonsäure ist daher von ihr verschieden. Mylius.

**Synthesen mit wasserfreiem Chlormagnesium** von G. Mazzara (*Gazz. chim.* 1882, 167). Wie Chlorzink auf Gemenge von Alkoholen und Phenolen, wirkt auch Chlormagnesium. Mit Hilfe desselben wurde Propylmetakresol,  $C_6H_5 \cdot CH_3 \cdot C_3H_7 \cdot OH$ , vom Siedepunkt  $230^{\circ}$  bis  $235^{\circ}$  und Isopropylmetakresol, vom Siedepunkt  $225 - 230^{\circ}$  dargestellt. Mylius.

**Analyse von Ustilago Maidis** von H. B. Parsons (*Pharm. Journ. Trans.* 1882, No. 614, S. 810). Die Einzelheiten der Analyse, welche übrigens keine besonders interessanten Thatsachen ergeben hat, müssen am angeführten Orte nachgesehen werden. Mylius.

**Jacaranda procera** enthält nach Th. Peckolt (*Zeitschr. österr. Apoth. Ver.* 1881, No. 30, 31 nach *Pharm. Journ. Trans.* 1882, No. 614) Carobin (dünne Nadeln, welche in Aether unlöslich, in siedendem Wasser und Alkohol löslich, durch Brechweinstein aus der Lösung fällbar sind); Carobasäure (wasserlösliche Nadeln, durch Bleiacetat und Kupferacetat fällbar); Steocarobasäure (braunes Pulver vom Geruch nach Tonkabohnen) und die Harze Carobon, Carobaretinsäure, Carobabalsam. Näheres siehe im Original. Mylius.

**Ueber die Verbindungen der ein- und zweibasischen Fettsäuren mit Phenolen** von M. Nencki (4. Mitth. *Journ. pr. Chem.* N. F. 25, 273). Aurin bildet sich bei mehrstündigem Erhitzen von 10 Theilen Ameisensäure, 30 Theilen Phenol und 40 Theilen Chlorzink. Nachdem aus dem Reaktionsprodukt unverändertes Phenol durch einen Strom von Wasserdampf entfernt ist, wird das rohe Aurin zur Reinigung nach der Methode von Zulkowsky in Natronlauge gelöst und bis zur Entfärbung mit schwefliger Säure behandelt. Das aus der filtrirten Lösung durch Salzsäure abgeschiedene Aurin wird, wenn nöthig, noch ein zweites Mal in saurem schwefligsaurem Natron gelöst und nach dem Eiltriren der Lösung wieder durch Säure gefällt. Es wird so in rothen Flocken erhalten. Das homologe Kresolaurin,  $C_{22}H_{20}O_3$ , wurde aus käuflichem, hauptsächlich aus der Paraverbindung bestehenden, Kresol auf demselben Wege dargestellt. Es ist in

seinen Eigenschaften dem Aurin ähnlich. Das Orcinaurin krystallisirt, in heissem Eisessig gelöst, beim Erkalten in braunrothen Nadeln von der Formel  $C_{22}H_{18}O_5$ , es ist also ein homologes Resaurin weniger 1 Molekül Wasser. Beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid und essigsauerm Natron geht es in ein Monoacetylorcinaurin über. Letzteres ist ein blassrothes amorphes Pulver, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Resaurin lieferte weder ein Acetyl- noch ein Benzoylderivat. Die Entstehung des Aurins und seiner Homologen aus den Phenolen, Ameisensäure und Chlorzink erfolgt nach der Ansicht des Verfassers so, dass zuerst aus 3 Molekülen Phenol und 1 Molekül Ameisensäure die betreffende Leukoverbindung neben Wasser entsteht, welche sich aber sofort zum Farbstoff oxydirt. Die Auffassung des Aurins und seiner Homologen als Hydroxylderivate des Triphenylmethans gewinnt durch diese Synthese eine neue Stütze. — Wendet man statt des Chlorzinks Phosphoroxychlorid als wasserentziehendes Mittel an, so verbindet sich der Säurerest mit dem Hydroxylsauerstoff des Phenols und es entstehen Säureäther der Phenole; so aus Phenol, Oxalsäure und Phosphoroxychlorid der neutrale Oxalsäurephenyläther. Erst bei längerem Erhitzen bilden sich Ketone und durch Condensation der letzteren Farbstoffe. Die letztere Reaktion wird vom Verfasser weiter verfolgt. Schotten.

**Ueber die Darstellung von Diäthylnaphtylamin** von B. Smith (*Chem. soc.* 1882, I, 180). Die beste Ausbeute wird erhalten bei etwa achtstündigem Erhitzen von 10 g Naphtylamin, 15 g Bromäthyl und wenig Alkohol im geschlossenen Rohr auf  $120^{\circ}$ ; weit weniger entsteht bei Erhitzen von Naphtylamin, Alkohol und Salzsäure auf  $250^{\circ}$ . Das Diäthylnaphtylamin ist ein schwach gelbes, bei  $290^{\circ}$  siedendes Oel. Es vereinigt sich mit Säuren und mit Platinchlorid zu gut krystallisirenden Salzen. Löst man es in Eisessig und fügt allmählich Natriumnitrit hinzu, so fällt auf Zusatz von Wasser das Nitrosodiäthylnaphtylamin. Dasselbe krystallisirt aus Alkohol in goldrothen, bei  $165^{\circ}$  schmelzenden Blättchen. Es färbt sich mit Schwefelsäure tiefblau. — Neben Diäthylnaphtylamin entsteht aus Naphtylamin und Bromäthyl in geringer Menge Triäthylnaphtylaminbromid, welches nicht durch Alkali, aber durch Schwefelsäure und Ferrocyankalium (vergl. *Ann. Chem.* 140, 184) zerlegt wird und zwar unter Bildung von Diäthylnaphtylamin. Schotten.

**Ueber die Einwirkung von Schwefelsäure auf Diäthylnaphtylamin bei hoher Temperatur** von B. Smith (*Chem. soc.* 1882, I, 182). Erhitzt man gleiche Gewichtstheile Diäthylnaphtylamin und Schwefelsäure etwa acht Stunden auf  $200^{\circ}$ , kocht das Reaktionsprodukt mit Wasser aus und versetzt die filtrirte Lösung mit Barythydrat im Ueberschuss, so fällt mit dem schwefelsauren Baryt eine

neue Base, in welcher 2 Moleküle des ursprünglichen Körpers unter Austritt von Wasserstoff zusammengetreten sind, ein Homologon des Diäthylbenzidins. Dasselbe wird dem Niederschlag durch Salzsäure entzogen, mit Ammon ausgefällt und aus Alkohol umkrystallisirt. Es bildet dann farblose Nadeln, die bei  $190^{\circ}$  schmelzen und oberhalb  $360^{\circ}$  unzersetzt destilliren. Das salzsaure Salz krystallisirt in weissen, glänzenden Blättchen. Nachdem aus dem Filtrat des mit Barytwasser erzeugten Niederschlags der überschüssige Baryt durch Kohlensäure entfernt ist, krystallisirt aus der Lösung beim Eindampfen das Barytsalz einer Diäthylnaphtylaminsulfosäure. Die freie Säure krystallisirt in farblosen, platten Nadeln. Der Verfasser nimmt an, dass bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf Diäthylnaphtylamin zwei isomere Sulfosäuren entstehen, von denen die eine sich sofort mit Diäthylnaphtylamin unter Austritt von schwefeliger Säure und Wasser zu dem oben besprochenen Condensationsprodukt vereinigt. Schotten.

**Ueber die Einwirkung von Phosgen auf Diäthylnaphtylamin** von B. Smith (*Chem. soc.* 1882, I, 185). Phosgen wirkt auf die in Benzol gelöste Base unter Erwärmung. Nach Abdestilliren des Benzols wird unangegriffen gebliebenes Diäthylnaphtylamin mittelst verdünnter Salzsäure extrahirt. Der Rückstand wird aus Alkohol unter Zusatz von Thierkohle fraktionirt krystallisirt. Auf diese Weise werden 3 Körper erhalten, die weder durch Kochen mit Säure, noch mit Alkali verändert werden. Die beiden ersten sind Isomere von der Formel  $\text{COCl} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_6 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ; sie schmelzen bei  $70^{\circ}$ , resp.  $225^{\circ}$ . Der dritte, welcher bei  $130^{\circ}$  schmilzt, hat die Zusammensetzung  $\text{CO} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_6 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdots \text{C}_{10}\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdots \text{CO} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_6 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ; er entsteht auch, wenn jene beiden isomeren mit Naphtylamin im geschlossenen Rohr auf  $200^{\circ}$  erhitzt werden. Analoge Körper erhielt Michler (*diese Berichte* IX, 400) aus Dimethylanilin. Schotten.

**Beitrag zur Geschichte der aromatischen Derivate des Methans** von R. Meldola (*Chem. Soc.* 1881, I, 187). Das von dem Verfasser in *diesen Berichten* XIV, 1385 beschriebene Viridin entsteht nicht aus Benzylchlorid und Diphenylamin, wie damals angenommen wurde, sondern es verdankt seine Entstehung dem, dem Benzylchlorid beigemengten Benzotrichlorid. Aus Benzotrichlorid und Diphenylamin entsteht das vom Verfasser jetzt genauer untersuchte und analysirte Diphenyldiamidotriphenylmethan vollkommen analog dem Döbner'schen Malachitgrün aus Dimethylanilin (siehe auch Döbner, *diese Berichte* XV, 237.) Aehnliche Farbstoffe wie das Diphenylamin liefern  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphtylphenylamin. — Erhitzt man reines Benzylchlorid mit Diphenylamin und Chlorzink, wäscht das Reaktionsprodukt mit Wasser und Alkohol, löst es in heissem Anilin und giesst diese Lösung in Alkohol, so scheiden sich Flocken

aus, deren Analyse zu der Formel eines Phenylamidodiphenylmethans,  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_5$ , führte. Ein Benzylderivat desselben scheint zu entstehen, wenn man das doppelte Gewicht Benzylchlorid anwendet. Aehnliche Körper entstehen durch Erhitzen von Methylidiphenylamin und Benzylchlorid, ferner von salzsaurem Anilin oder Acetanilid mit Benzylchlorid und Chlorzink. Die Analysen ergaben die für Methylphenyl- resp. Dibenzylamidodiphenylmethan berechneten Werthe. Alle diese Verbindungen werden nicht im krytallisirten Zustand, sondern als weissliche Pulver erhalten, unlöslich in Alkohol, löslich in Benzol.

Schotten.

**Ueber Benzylphenol und Derivate desselben, II**, von E. Rennie (*Chem. societ.* 1882, I, 220). Das bei  $74-75^{\circ}$  schmelzende *o*-Nitrobenzylphenol bildet sich bei tropfenweisem Zusatz von concentrirter Salpetersäure zu kalt gehaltenem, in Eisessig gelöstem Benzylphenol. Die entsprechende Amidoverbindung ist, ebenso wie ihr salzsaures Salz, sehr veränderlich. Wird bei der Nitrirung Wärme angewendet, so entstehen, je nach der Dauer der Einwirkung, Dinrobenzylphenol, Schmelzpunkt  $87-88^{\circ}$ , und das schon in der ersten Mittheilung (*diese Berichte* XV, 363) erwähnte Trinitrophenol. Letzteres liefert bei der Oxydation mittels Chromsäure Paranitrobenzoësäure. Eine Nitrogruppe ist mithin in die Benzylgruppe getreten. Nitrobrombenzylphenol, Schmelzpunkt  $64-65^{\circ}$ , bildet sich sowohl, wenn brombenzylphenolsulfosaures Kali (*loc. cit.*) mit mässig verdünnter Salpetersäure geschüttelt wird, als wenn Brom zu einer essigsäuren Lösung von nitrobenzylphenolsulfosaurem Kali oder Nitrobenzylphenol gesetzt wird. Nitrobrombenzylphenol geht, in Eisessig gelöst mit Salpetersäure erwärmt, in Ortho- $\alpha$ -dinitrophenol, Schmelzpunkt  $118^{\circ}$ , über. Der Aethyläther des Benzylphenols liefert bei der Oxydation mit Permanganat den bei  $61-62^{\circ}$  schmelzenden Methyläther des Parabenzoylphenols, welches von Döbner (*diese Berichte* X, 1971) aus Benzoylchlorid und Phenol dargestellt wurde. Aus alle dem geht hervor, dass im Benzylphenol die Benzylgruppe zur Hydroxylgruppe in der Parastellung steht, während die weiteren Substitutionen zunächst in der Orthostellung erfolgen, ganz analog den Umsetzungen des Paracresols.

Schotten.

**Ueber einige Bestandtheile des leichten Harzöls** von H. Morris (*Chem. soc.* 1882, I, 167). Lässt man die niedrig siedende Fraktion ( $100-105^{\circ}$ ) des Harzöls in lose verschlossener Flasche mehrere Wochen mit Wasser stehen und schüttelt von Zeit zu Zeit um, so gewinnt man aus der wässrigen Lösung durch Abdampfen weisse Krystalle. Dieselben haben die Zusammensetzung  $C_7H_{14}O_2 \cdot H_2O$ . Beim Erhitzen beginnen sie bei etwa  $100^{\circ}$  zu sublimiren und schmelzen bei  $106^{\circ}$  unter Abgabe von 1 Molekül Wasser.

Die wasserfreie Substanz schmilzt bei  $89.5^{\circ}$  und siedet unzersetzt bei  $195.6^{\circ}$ . Dieselben Krystalle sind bereits von Tichborne, von Mills und von Anderson (*Chem. News* 20, 76) beobachtet worden, aber nur der letztere Forscher hat ihnen die angegebene Formel beigelegt. Die Krystalle entstehen aus einem, schon von Renard (*Compt. rend.* 92, 419) und Tilden (*diese Berichte* XIII, 1604) im Harzöl gefundenen, bei  $103-104^{\circ}$  siedenden Kohlenwasserstoff, einem Heptin,  $C_7H_{12}$ . Die Krystalle und das Heptin färben sich beim Erwärmen mit Säuren erst gelb, dann roth, grün und tiefblau. Die so entstandene Flüssigkeit färbt Alkohol schön grün. Eine alkoholische, salzsäurehaltige Lösung der Krystalle färbt sich beim Stehen in der Kälte rosa. Das Heptin geht beim Erwärmen mit Schwefelsäure in das bei  $245-247^{\circ}$  siedende Polymere,  $C_{14}H_{24}$ , über. Bei der Oxydation mittels Salpetersäure (spec. Gew. 1.3) liefert das Heptin sowohl, wie das krystallisirte Hydrat: Kohlensäure, Essigsäure, Buttersäure, Bernsteinsäure und Dinitroheptilen. Das letztere ist krystallin, schmilzt bei  $182^{\circ}$ , ist unlöslich in Wasser, mit Wasserdämpfen flüchtig. Durch Kaliumbichromat wird das Heptin vollständig in Kohlensäure und Essigsäure umgewandelt. Auf Grund der Oxydationsprodukte fasst der Verfasser das Heptin als Methylpropylallylen auf,  $CH_3 \cdot CH : C : CH \cdot C_3H_7$ , und den krystallisirten Körper als dessen Glycoll,  $(CH_3)(OH)C \cdot C(OH) : CH(C_3H_7)$ . Letzteres geht beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid in das bei  $68.5^{\circ}$  schmelzende Diacetat über. Beim Versetzen der wässrigen Lösung mit Brom entsteht das Bromid  $C_7H_{12}Br_4$ , ein schweres, gelbliches Oel. Eine Verbindung des Heptins mit Jodwasserstoff wurde nicht im reinen Zustande erhalten. Schotten.

**Ueber Pseudokohlenstoff** von C. F. Cross und E. J. Bevan (*Philosoph. Magazine* 1882, 325). Diesen Namen schlagen die Verfasser für die Substanzen vor, welche meist schlechtweg Kohle genannt werden, die aber noch Wasserstoff und Sauerstoff in chemischer Verbindung enthalten, also die natürlich vorkommenden und bei Verbrennungen erzeugten Kohlen, ferner die bei der Behandlung der Kohlehydrate mit Schwefelsäure entstehenden Substanzen. Aus dem Einwirkungsprodukt der Schwefelsäure auf Cellulose haben die Verfasser durch Chlorirung einen ganz ähnlichen Körper erhalten, wie durch Chlorirung der Jutefaser (vergl. *diese Berichte* XIII, 1998, und XIV, 2250), der zu den natürlichen Gerbstoffen in naher Beziehung steht. Eine ähnliche Substanz lieferte auch die Chlorirung der Wigankohle. Schotten.