

Ueber die Verbindung von Chlorgold mit Chlorphosphor von L. Lindet (*Compt. rend.* 98, 1382). Beim Erhitzen von Goldchlorür mit Phosphortrichlorid in geschlossenen Röhren auf 110—120° erhält man farblose schiefe Prismen der Verbindung $\text{AuCl} \cdot \text{PCl}_3$, welche in Phosphortrichlorid löslich sind, beim Erwärmen ohne zu schmelzen sich unter Entwicklung von Chlorphosphor zersetzen und durch Wasser sofort in phosphorige Säure und Gold zerlegt werden. Erhitzt man Goldchlorid mit Phosphorpentachlorid oder mit einem Gemisch von PCl_5 und PCl_3 , so erhält man citronengelbe mikroskopische Krystalle der Verbindung $\text{AuCl}_3 \cdot \text{PCl}_5$, welche unlöslich in Phosphorchlorür sind, bei 120° in ihre beiden Bestandtheile sich zersetzen und durch Wasser zerlegt werden. Ein Gemisch beider Verbindungen erhält man beim Behandeln von Goldchlorid mit Phosphortrichlorid und von metallischem Gold mit Phosphorpentachlorid. Pinner.

Ueber eine künstliche Pseudomorphose des Kiesels von A. Gorgeu (*Compt. rend.* 98, 1281). Durch andauerndes Glühen des Fayalits an der Luft wird sämtliches in dem Mineral enthaltene Eisenoxydul in Eisenoxyd verwandelt, und wenn man alsdann die Masse mit heisser concentrirter Salzsäure behandelt, so löst sich das Eisenoxyd und es bleibt reine Kieselsäure, welche vollständig die Form des Fayalits beibehält, im Polarisationsmikroskop sich jedoch als amorph erweist. Pinner.

Organische Chemie.

Ueber die Destillation des amerikanischen Erdöls von D. Mendelejew (*Protok. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1884 (1) 458). Die bei der besonders sorgfältig geführten fraktionirten Destillation der zwischen 50 und 120° siedenden Antheile des Baku'schen Erdöls vom Verfasser beobachtete Erscheinung (*diese Berichte* XVI, 1225), dass beim Steigen der Temperatur in den Grenzen von 55—62°, 80—90° und 105—110° zuletzt das specifische Gewicht nicht zu, sondern abnimmt, liess sich auch bei den wiederholten, nach derselben Methode ausgeführten Destillationen der leicht flüchtigen Antheile des amerikanischen Erdöls beobachten. Nach 18 zusammengesetzten Destillationen, jedesmal in 3 oder 4 mit einander verbundenen Kolben, was also ungefähr 50 einfachen Destillationen gleichkommt, trat auch beim amerikanischen Erdöl, trotz der stetigen Zunahme der Tempe-

ratur, eine Abnahme des specifischen Gewichtes ein. Unter 60° ging nur wenig über, bei dieser Temperatur war das specifische Gewicht = 0.6642 (bei 17° wie auch bei allen weiteren Angaben) und stieg bis auf 0.7347 bei 80°, d. h. in dem zwischen 79—81° siedenden Antheile, da während aller Destillationen beständig in den Grenzen von 2° einzeln aufgesammelt wurde. Die erste Abnahme stellte sich bei 92° ein, indem das specifische Gewicht dieses Antheils auf die bei 75° beobachtete Zahl 0.7069 gesunken war. Darauf fand wieder eine regelmässige Steigerung bis zu 104°, wo das specifische Gewicht = 0.7543 erreichte, und dann wiederum eine Abnahme statt, indem der zwischen 115—117° siedende Antheil das specifische Gewicht 0.7270 zeigte, d. h. dasselbe, wie die bei 98° und 85° übergehenden Antheile. Beim weiteren Erwärmen von 117° an bis auf 125° nahm die Dichte wieder stetig zu.

Die zuerst am Erdöl von Baku beobachtete Eigenthümlichkeit ist also auch für das amerikanische charakteristisch, bei welchem letzterem die Abnahme der Dichte bei der Destillation fast bei denselben Temperaturen beobachtet wurde, wie beim kaukasischen Produkte. Dass diese Eigenthümlichkeit des Erdöls bis jetzt, trotz der unzähligen Destillationen desselben, der Beobachtung entgangen ist, erklärt sich wohl dadurch, dass die Fraktionirung noch nie so weit getrieben worden war, wie es im Mendelejew'schen Laboratorium geschehen, in welchem diese Untersuchungen noch fortgesetzt werden. Jawein.

Ueber eine Methode zur Bestimmung des Molekulargewichts und der Atomigkeit höherer Fettalkohole von Carl Hell (*Ann.* 223, 269—283). Die Methode beruht auf der von Dumas und Stas aufgefundenen Reaktion, dass beim Erhitzen primärer Alkohole mit Natronkalk die den Alkoholen entsprechenden Säuren unter Wasserstoffentwicklung gemäss der Gleichung $R \cdot CH_2OH + NaOH = R \cdot CO_2Na + 4H$ sich bilden. Verfasser hat nun einen einfachen Apparat construirt, welcher gestattet, die mit Natronkalk gemischte Substanz in einem Luftbade auf beliebige Temperatur zu erhitzen und den entweichenden Wasserstoff zu messen. Die Menge des Wasserstoffs giebt alsdann Aufschluss nicht sowohl über die genaue Zusammensetzung des Alkohols, da die Menge des gefundenen Wasserstoffs um circa 10 pCt. hinter der berechneten zurückbleibt, wohl aber über die Natur desselben, ob derselbe einwerthig, zweiwerthig u. s. w. und namentlich ob derselbe überhaupt zu den primären Alkoholen zu zählen sei.

Pinner.

Einwirkung von Schwefel auf Natriumercaptid von Heinr. Böttger (*Ann.* 223, 346—348). Verfasser hat zuerst, aber ohne Erfolg versucht, bessere Methoden zur Darstellung von Natriumercaptid

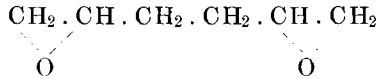
aufzufinden. Schwefelnatrium und Schwefeläthyl, ferner Schwefelnatrium und Mercaptan, endlich Natriumsulfhydrat und Schwefeläthyl sind ohne Wirkung auf einander selbst bei 210°, Natriumsulfhydrat und Mercaptan liefern Schwefelwasserstoff, Alkohol und Natriumsulfhydrat. Das endlich durch Auflösen von Natrium in Mercaptan dargestellte Natriummercaptid wird durch Schwefel bei 100° in Schwefeläthyl und Natriumpolysulfid verwandelt.

Pinner.

Zur Kenntniss des Schwefeläthyls von Heinr. Böttger (*Ann.* 223, 348—354). Schwefel wirkt bei 180° nur zum Theil auf Schwefeläthyl unter Bildung von Aethylpolysulfiden ein. Chlorschwefel wirkt auf Schwefeläthyl heftig ein unter Bildung von Salzsäure, Kohle und Aethylpolysulfiden. Dieselbe Wirkung besitzt Thionylchlorür, Chlorsulfonsäure SO_3HCl und Sulfurylchlorid, nur dass hierbei noch schweflige Säure entsteht.

Pinner.

Ueber ein neues Dioxyd der Reihe $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}\text{O}_2$ von S. Przybytek. (Vorl. Mith. *Protok. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1884 (1) 459). Das beim Vereinigen von Diallyl und unterchloriger Säure entstehende Dichlorhydrin, $\text{C}_6\text{H}_{10}(\text{OH})_2\text{Cl}_2$, geht durch Einwirkung von Aetzkali in das neue Dioxyd über, dem also infolge dieser Entstehungsweise die Formel



zukunft

muss, was sowohl durch die Analyse, als auch durch verschiedene Umsetzungen dieses Dioxydes bestätigt wurde. Dasselbe ist eine farblose, bewegliche Flüssigkeit, die bei 181—182° siedet. Mit Wasser verbindet es sich beim Erwärmen zu einem Hexylerythrit, $\text{C}_6\text{H}_{10}(\text{OH})_4$, der, aller Wahrscheinlichkeit nach, mit dem von Ballo, *diese Berichte* XVII, 12) beschriebenen Glycerythrin identisch ist. Mit Salzsäure verbindet sich das neue Dioxyd unter bedeutender Wärmeausscheidung zu einem nicht näher untersuchten Chlorhydrin, das aber mit dem als Ausgangspunkt benutzten Dichlorhydrin isomer sein muss. Aus den Salzen des Magnesiums und Kupfers werden durch die neue Verbindung die Oxyde oder basischen Salze ausgeschieden, während Eisenoxysalze nicht gefällt werden.

Jawein.

Ueber das Verhalten der Aldehyde zu den zinkorganischen Verbindungen von G. Wagner (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1884 (1) 283). I. Eine allgemeine Methode zur Darstellung sekundärer Alkohole. Beim Zugiessen von Valeraldehyd (Siedetemperatur 92.5°) zu einer durch Eiswasser abgekühlten äquivalenten Menge von Zinkäthyl geht keine bemerkbare Reaktion vor sich. Verfasser liess daher das erhaltene Gemisch eine Woche lang in kaltem Wasser und darauf 3 Wochen hindurch bei Zimmertemperatur stehen und nahm dann erst die unter reichlichem Ausscheiden von Gas und

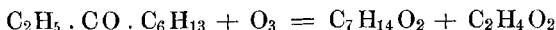
Zinkoxyd vor sich gehende Zersetzung durch Wasser vor. Die nach dem Auflösen des ausgeschiedenen Oxydes in Salzsäure aufschwimmende Schicht ging beim Destilliren fast vollständig zwischen 146—148° über und beim weiteren Fraktioniren wurde der Hauptantheil zwischen 147—148° erhalten. Derselbe bestand aus einem Gemisch von zwei isomeren Heptylalkoholen — dem Aethylisobutylcarbinol und dem Aethylsekundärbutylcarbinol, was auch a priori zu erwarten war, da der Valeraldehyd selbst ein Gemisch zweier Isomerer ist.

Das Aethylisobutylcarbinol siedet bei 756.5 mm¹⁾ bei 147° bis 148° und ist eine dicke Flüssigkeit von unangenehmem Geruche. Durch Erwärmen desselben mit Essigsäureanhydrid wurde der Essigester des Aethylisobutylcarbinols als eine leicht bewegliche, zwischen 162—164° (750 mm) siedende und angenehm riechende Flüssigkeit erhalten. Die Oxydation des Aethylisobutylcarbinols wurde auf die Weise ausgeführt, dass von dem Gemisch des doppelchromsauren Kaliums mit einer 10procentigen Schwefelsäurelösung so viel genommen wurde, als zur Ueberführung der einen Hälfte des Alkohols in das Keton und der andern in Säuren erforderlich war. Das nach der Neutralisation des Oxydationsgemisches mit Soda erhaltene Aethylisobutylketon siedete nach dem Fraktioniren und Trocknen bei 137.5° (759.3 mm). Mit saurem schwefligsaurem Natrium gab es keine krystallinische Verbindung. Die bei der Oxydation entstandenen Säuren erwiesen sich als Essig- und Valeriansäure. Die Spaltung des Aethylisobutylketonmoleküls geht also nicht nach der von Popow (*diese Berichte* XV, 1194) aufgestellten Regel vor sich. Dass Essigsäure und Valeriansäure in der That die einzigen Oxydationsprodukte des Aethylisobutylketons sind, wurde noch durch einen zweiten Oxydationsversuch des Alkohols und dann durch die Oxydation des reinen Ketons selbst bewiesen. Endlich wurde noch, zur Beseitigung jeden Zweifels, das Aethylisobutylketon synthetisch aus dem Isovalerylchlorid und Zinkäthyl dargestellt und dann oxydirt, wobei aber auch nur die beiden genannten Säuren erhalten wurden. Die geringen Mengen von Propionsäure, auf welche die bei den Oxydationsversuchen ausgeführten Silberbestimmungen weisen, stammen nach Wagner's Ansicht jedenfalls nicht aus dem Aethylisobutylcarbinol, sondern aus dem demselben beigemengten isomeren Aethylsekundäräthylcarbinol.

Die Reaktion zwischen Zinkäthyl und Oenanthol verläuft ganz analog der soeben beschriebenen zwischen Zinkäthyl und Valeraldehyd. Der einzige Unterschied besteht nur in dem langsameren Verlaufe der ersten Reaktionsphase, so dass die Zersetzung mit Wasser erst nach 2 Monaten vorgenommen werden kann (bei Anwendung von 122 g Zinkäthyl und 110 g Oenanthol Siedepunkt 149—155°). Beim

1) Alle Barometerangaben bei 0°.

Trocknen des nach dem Zersetzen aufschwimmenden Oeles mittelst Aetzbaryt scheidet sich ein reichlicher weisser Niederschlag eines isomeren Oenanthols aus, nach dessen Abfiltriren fast das ganze Reaktionsprodukt bei ungefähr 195° übergeht. Durch fortgesetztes Fractioniren wurde dann das Aethylhexylcarbinol als eine dicke, bei 194.5—195° (bei 750 mm) siedende Flüssigkeit von unangenehmem Geruche erhalten. Das specifische Gewicht erwies sich bei 0° = 0.839 und bei 20° = 0.825. Der entsprechende Essigester siedete bei 210—211° (749 mm). Bei der Oxydation mittelst des Chromsäuregenisches wurde das Aethylhexylketon als eine bewegliche, angenehm riechende, bei 190° siedende Flüssigkeit erhalten, die in der Kälte zu langen, prismatischen, bei — 8° schmelzenden Krystallen erstarrt. Mit saurem schwefeligsauerm Natrium bildet es keine Verbindung. Als Oxydationsprodukte dieses vollkommen reinen Ketons (von welchem 50 g verwandt wurden) wurden folgende 4 Säuren erhalten: Oenanth-, Capron-, Propion- und Essigsäure, doch in sehr verschiedenen Mengen, da die Hauptreaktion entsprechend der Gleichung

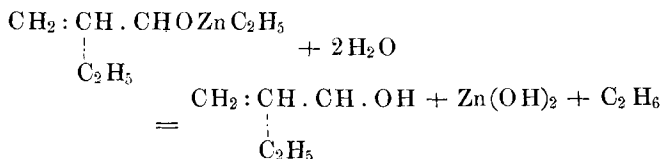


verläuft, nach welcher also das Aethylhexylketon hauptsächlich zu Oenanth- und Essigsäure oxydirt wird, während nur ein kleiner Theil desselben in Capron- und Propionsäure zerfällt.

Unter besonderen Vorsichtsmaassregeln und in einem besonders zugerichteten Kolben wurde die Reaktion zwischen Zinkäthyl und Acrolein ausgeführt. Das dazu erforderliche Acrolein war nach einer Methode dargestellt worden, die sich von der von Geuther und Kartmel (*Ann.* 112, 2 und 114, 35) hauptsächlich dadurch unterschied, dass die schweflige Säure nicht entfernt wurde. Auf 300° bis 400 g Zinkäthyl wurde immer bedeutend mehr Acrolein genommen, als die Theorie erfordert, und trotzdem blieb ein Theil des ersteren beständig unzersetzt zurück. Jeder zugegossene Tropfen Acrolein reagirt sofort unter Zischen mit dem Zinkäthyl, das dabei immer dickflüssiger wird, so dass zuletzt das Acrolein sich schon nicht mehr in der ganzen Masse vertheilen kann. Dann wird das Zugiessen unterbrochen und sofort mit kaltem Wasser zersetzt. Beim darauf folgenden Destilliren des Kolbeninhaltes ohne Säurezusatz bleiben äthylsulfosaures Zink, Disacryl und Harz zurück, während im Destillate hauptsächlich Aethylvinylcarbinol und geringe Menge niedriger und höher siedender Produkte erhalten werden.

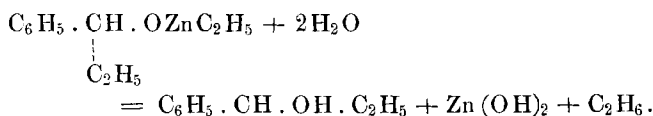
Das Aethylvinylcarbinol, $\text{CH}_2 : \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{OH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$, ist eine farblose, dicke, nicht erstarrende Flüssigkeit, die unter Normaldruck bei 114—114.5° siedet. Mit Brom verbindet es sich direkt zu einem Dibromüre, mit Essigsäureanhydrid zu einem bei 132° (748.3 mm) siedenden Ester $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_2$, dessen Geruch an getrocknete Himbeeren

erinnert. Das ungesättigte Acrolein verhält sich also zu dem Zinkäthyl ebenso wie die Grenzaldehyde, indem die in der ersten Reaktionsphase durch direkte Vereinigung der beiden reagirenden Körper entstandene Verbindung durch Wasser nach der Gleichung:



zersetzt wird.

Ganz ebenso verläuft auch die Reaktion mit dem Benzaldehyd:



Beim Zugießen des Benzaldehyds zum durch Eiswasser gekühlten Zinkäthyl geht keine bemerkbare Reaktion vor sich, doch muss der Kolben im kalten Wasser stehen bleiben. Die Zersetzung mit Wasser wurde nach Verlauf von 9 Tagen vorgenommen. Schon bei der ersten Destillation des abgehobenen und über Pottasche getrockneten Reaktionsproduktes ging Alles zwischen 219—220° über. Das reine Aethylphenylcarbinol ist eine dicke, farblose, stark lichtbrechende und fluorescirende Flüssigkeit mit angenehmem Zimmtgeruche, die sich schon beim Destilliren theilweise zersetzt. Bei 87 mm ist aber die Siedetemperatur constant = 143°. Das specifische Gewicht bei 0° beträgt 1.016, bei 23° = 0.994. Durch Behandeln des Aethylphenylcarbinols mit Phosphorpentachlorid wurde ein nach Rüben riechendes Chlorür erhalten, das aber beim Destilliren vollständig in Chlorwasserstoff und Kohlenwasserstoffe zerfiel. Zwischen 174—175° ging der fälschlich Allylbenzol genannte Kohlenwasserstoff C₆H₅ · CH : CH · CH₃ über, aus welchem das bei 66.5° schmelzende Bromür erhalten wurde (*diese Berichte* VI, 214). Die Oxydation des Alkohols ergab das Aethylphenylketon, eine bewegliche, stark lichtbrechende und gleichfalls fluorescirende Flüssigkeit, die bei 215.5° (750 mm) siedet und in grossen, bei 18.5° schmelzenden Tafeln krystallisirt. Mit saurem schwefligsaurem Natrium verbindet sich auch dieses Keton nicht. Die Oxydationsprodukte desselben sind Benzoësäure und Essigsäure.

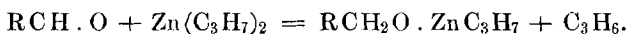
Weiterhin wurde die Einwirkung des Zinkpropyls auf einige Aldehyde untersucht.

Zu dem Zinkpropyl (51 g), das sich in einem mit Wasser von Zimmertemperatur stehenden Kolben befand, wurde das Oenanthol (37 g) in einem feinen Strahle zugegossen, wobei eine geringe Gas-

entwicklung stattfand. Der Kolben wurde 3 Wochen hindurch stehen gelassen, weil während dieser Zeit noch ein allmählich langsamer werdendes Ausscheiden von Glasbläschen beobachtet werden konnte. Der hierdurch bedingte Gewichtsverlust betrug 5 g. Nach dem Zersetzen mit Wasser wurden 40 g des aufschwimmenden Oeles erhalten, aus welchem nach wiederholter Fraktionirung endlich 2 Antheile ausgeschieden werden konnten: von denen der eine bei 174—176° und der andere zwischen 208—212° übergang. Der erstere erwies sich als der normale Heptylalkohol (*Ann.* 170, 150 und 189, 3), während aus dem letzteren durch weiter fortgesetztes Fraktioniren das bei 210—211° (759 mm) siedende Propylhexylcarbinol als eine dickflüssige, angenehm riechende, in Wasser kaum lösliche Flüssigkeit ausgeschieden wurde. Das aus demselben durch Oxydation mittelst des Chromsäuregemisches erhaltene Propylhexylketon siedet bei 206—207° (753 mm) und erinnert im Allgemeinen sehr an das Aethylhexylketon. Beim Abkühlen erstarrt es zu nadelförmigen Krystallen, die bei — 9.5—9° schmelzen. Mit saurem schwefligsaurem Natrium giebt es gleichfalls keine Verbindung. Der Einwirkung des Chromsäuregemisches unterliegt das Propylhexylketon nur sehr langsam. Als Oxydationsprodukte wurden hierbei zweifellos Oenanthsäure und Propionsäure und wahrscheinlich auch Capron- und normale Buttersäure aufgefunden.

Analog der soeben beschriebenen, auch unter Gasausscheidung, aber schneller verläuft die Reaktion zwischen Zinkpropyl und Acetaldehyd, so dass die Zersetzung mit Wasser schon am 8. Tage ausgeführt werden konnte. Als Reaktionsprodukte wurden hierbei Aethylalkohol und das Methylpropylcarbinol erhalten.

Was nun die theoretische Erklärung der Einwirkung des Zinkpropyls anbetrifft, so kommt Wagner, im Gegensatz zu der von Markownikow (*diese Berichte* XVI, 2285) ausgesprochenen Ansicht, zum Schlusse, dass die Reaktionen zwischen dem Zinkpropyl und den Aldehyden in derselben Richtung verlaufen, wie die zwischen dem Zinkäthyl und den gechlorten Aldehyden (Garzarolli-Thurnlackh, *diese Berichte* XIV, 2825 und XV, 2619), dass also die bei diesen Reaktionen vor sich gehende Bildung primärer Alkohole durch die folgenden Gleichungen ausgedrückt werden kann:



Als Endresultat aller in vorliegender Arbeit beschriebenen Versuche über das Verhalten der Aldehyde zu den Zinkalkylen führt Wagner folgendes an. Alle Aldehyde, sowohl gesättigte als ungesättigte, mit grösserem und geringerem Molekulargewichte, zur Fettreihe gehörende und aromatische Aldehyde, geben mit Zinkäthyl

als ausschliessliches Reaktionsprodukt Alkoholate sekundärer Alkohole. Analog dem Zinkäthyl muss sich auch das Zinkmethyl verhalten. Beim Zinkpropyl jedoch wird die Reaktion complicirter, indem ausser der Bildung sekundärer Alkohole hierbei auch eine einfache Reduktion der Aldehyde zu den entsprechenden primären Alkoholen vor sich geht. Es kann folglich vorausgesetzt werden, dass, je höher das Molekulargewicht des Zinkalkyls ist, desto schwieriger die Vereinigung desselben mit dem Aldehyde vor sich gehen wird. Zur Darstellung sekundärer Alkohole können alle Aldehyde, aber nicht alle Zinkalkyle benutzt werden. Die Ausbeute erreicht gewöhnlich beinahe die theoretische Menge. Wagner sieht in dieser Einwirkung der Zinkalkyle auf Aldehyde eine nicht weniger elegante Methode zur Darstellung sekundärer Alkohole, als in der bekannten Synthese der Ketone nach der Methode von Freund. Am besten ist es, das Zinkäthyl direkt in den geräumigen Kolben hinein zu destilliren, in welchem die Reaktion vorgenommen wird. Dieser Kolben muss durch einen mit drei Oeffnungen versehenen Kork geschlossen werden. In eine derselben kommt der Vorstoss, in die zweite ein mit einem Glashahn versehener Trichter und in die dritte das in einen mit Kohlensäure gefüllten Ballon führende Ableitungsrohr. Das Ende der Reaktion wurde gewöhnlich daran erkannt, dass beim Einblasen von Luft in den Kolben keine Nebel mehr bemerkt werden konnten, doch ist es besser, nach dem Eintreten dieses Moments den Kolben noch einige Zeit lang stehen zu lassen und dann erst die Zersetzung vorzunehmen. Zu dem durch kaltes Wasser abzukühlenden Reaktionsprodukte muss entweder viel Wasser mit einem Male zugesetzt werden, oder das Reaktionsprodukt muss allmählich in kaltes Wasser gegossen werden. Letzteres ist zu empfehlen, wenn das Reaktionsprodukt nicht ganz dickflüssig ist.

Das Verhalten der Aldehyde zu den Zinkalkylen ist ganz besonders charakteristisch, denn dasselbe ist eine für alle Aldehyde ganz allgemeine, eigenthümliche Reaktion und zwar die einzige, die Aldehyde charakterisirende Reaktion, die weder den isomeren Oxyden der zweiwerthigen Radikale, noch den Ketonen zukommt. Wagner führt dieses Verhalten auf das Vorhandensein der Carbonylgruppe zurück und entwickelt dann seine Ansichten über den Einfluss, den die mit dem Carbonyl verbundenen Radikale oder Elemente auf das Vereinigungsvermögen desselben mit den Zinkalkylen ausüben. Jawein.

Ueber die chemischen Bestandtheile des Carnaubawachses von H. Stärke (*Ann.* 223, 283—314). Verfasser hat das aus den Blättern des in Brasilien wild wachsenden Carnaubabaums (*Copernicia cerifera* Mart.) gewonnene Wachs einer eingehenden Untersuchung unterzogen. Das bei 83—83.5° schmelzende, amorphe, harte, spröde

strohgelbe Wachs, welches bereits von Bérard, Maskelyne, Pieverling wiederholt studirt worden ist, enthält nach dieser neuesten Untersuchung keine freie Säure $C_{27}H_{54}O_2$, wie Bérard angiebt, dagegen neben Säureäthern freien Wachsalkohol, wie auch Maskelyne gefunden hat. — Das Wachs wurde mit alkoholischer Natronlauge verseift, die Seife ausgesalzen, sehr sorgfältig getrocknet und mit Petroleumäther fractionirt ausgezogen. Dadurch wurden alle nicht sauren Bestandtheile der verseiften Masse für sich erhalten und durch weitere fractionirte Extraction mit Petroleumäther von einander getrennt. Hierbei wurde eine kleine Menge eines bei $59-59.5^{\circ}$ schmelzenden Kohlenwasserstoffs, dann ebenfalls in sehr kleiner Menge ein Alkohol $C_{27}H_{56}O$ vom Schmp. 76° , ferner als Hauptprodukt Myricylalkohol $C_{30}H_{62}O$ (Schmp. 85.5°), endlich in kleiner Menge ein bei 103.5° schmelzender zweiwerthiger Alkohol $C_{25}H_{52}O_2$ isolirt. Die drei erwähnten Alkohole wurden zur Constatirung ihrer Zusammensetzung durch Erhitzen mit Natronkalk in die ihnen entsprechenden Säuren verwandelt und aus dem ersten Alkohol die bei 79° schmelzende im Wachs als Ester in grosser Menge enthaltene Cerotinsäure $C_{27}H_{54}O_2$, aus dem zweiten die bei 90° schmelzende Melissinsäure $C_{30}H_{60}O_2$, aus dem dritten endlich die Dicarbonsäure $C_{25}H_{48}O_4$ vom Schmelzpunkt 102.5° erhalten.

Die sauren Bestandtheile des Waxes wurden aus der Seife in Freiheit gesetzt und ebenfalls zunächst durch fractionirte Extraction mit Petroleumäther, dann durch fractionirtes Fällen mit essigsaurer Magnesia von einander getrennt. So wurden erhalten: 1) eine bei 72.5° schmelzende Säure $C_{24}H_{48}O_2$, welche der von Hell beschriebenen Lignocerinsäure metamer ist, deren Bleisalz bei $110-111^{\circ}$ schmilzt, leicht in heissem Eisessig und Toluol sich löst, unlöslich in Alkohol und Aether ist und deren Kupfersalz oberhalb 105° weich wird, dann sich zersetzt und in seiner Löslichkeit wie das Bleisalz sich verhält; 2) eine bei 79° schmelzende Säure $C_{27}H_{54}O_2$, welche mit der Cerotinsäure wahrscheinlich identisch ist, deren Bleisalz bei $115-116^{\circ}$ schmilzt und deren Kupfer- und Nickelsalz, ebenso wie das Bleisalz, unlöslich in Alkohol und Aether, löslich in Eisessig, Benzol, Toluol sind; 3) eine vom Verfasser als Lacton angesprochene bei 103.5° schmelzende Verbindung $C_{21}H_{40}O_2$, welche beim Erhitzen mit Natronkalk in eine bei 90° schmelzende Dicarbonsäure $C_{21}H_{40}O_4$ übergeht.

Pinner.

Ueber die Thiomilchsäuren und die Thiodilactylsäuren von J. M. Lovén (*Journ. pr. Chem.* 29, 360—378.) α -Chlorpropionsäure wurde dargestellt, indem je 17 g milchsaurer Kalk mit 40 g Fünffach Chlorphosphor in einen mit Rückflusskühler versehenen Kolben gemischt und das Reaktionsprodukt aus einem Schwefelsäurebad de-

stillirt wurde. Das Destillat wurde durch kaltes Wasser zersetzt, wobei ein Ueberschuss desselben sorgfältig vermieden wurde; sodann die Chlorpropionsäure abdestillirt und rectificirt. Auf diesem Wege wurde 60—70 pCt. der berechneten Ausbeute erhalten. Von dieser Säure wurde 1 Mol. zu einer concentrirten Lösung von 2 Mol. Kaliumsulfhydrat getropfelt, die Lösung dann mit Chlorbaryum versetzt und einige Minuten im Sieden erhalten. Thiodilactylsaurer Baryum scheidet sich als schweres, so gut wie unlösliches Krystallpulver ab. Aus dem mit Schwefelsäure angesäuerten Filtrat wird die Thiomilchsäure durch Aether extrahirt. Leichter lässt sich die Thiomilchsäure durch Sättigen von wässriger Brenztraubensäure mit Schwefelwasserstoff, Ausfüllen durch concentrirte Salzsäure und Zusatz von Zucker darstellen so lange bis beim Abkühlen keine Trübung mehr wahrzunehmen ist. Dieser Lösung wird die Thiomilchsäure ebenfalls durch Aether entzogen. Sie bleibt nach Verdunsten des Aethers als ölige Flüssigkeit zurück, die sich im Vacuum destilliren lässt. Mit wenig Eisenchlorid färbt sie sich vorübergehend tief indigblau; die wieder entfärbte Lösung wird durch Alkalien an der Luft purpurroth gefärbt. Mit Kupfersulfat giebt die Säure eine tief violette Lösung. Quecksilber-Thiomilchsäure, $(\text{HO} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_2\text{H}_4\text{S})_2\text{Hg}$, bildet sich beim Lösen von Quecksilberoxyd in der erwärmten wässrigen Lösung der Säure. Es krystallisirt in kleinen glänzenden Tafeln, leicht löslich in heissem Wasser und Alkohol. Dessen krystallisches Kaliumsalz bildet sich beim Lösen von Quecksilberoxyd in thiomilchsauerm Kali. Das Baryumsalz, $\text{Ba}(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_2\text{H}_4\text{S})_2\text{Hg} + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, bildet kleine schwer lösliche Krystalle, weit beständiger als das Kalisalz. Silberthiomilchsäure, durch Fällen der Säure durch Silbernitrat dargestellt, ist unlöslich in Wasser und verdünnter Salpetersäure. Wismuththiomilchsäure ist der Silberverbindung ähnlich, zerfällt aber mit Wasser. Ausserdem wurden Blei-, Plato- und Cuprothiomilchsäure dargestellt durch Fällung der Säure durch Bleiacetat, Platinchlorid und Kupfersulfat. Der Aethylester, $\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_2\text{H}_4\text{SH}$, bildet sich beim Erwärmen von Alkohol, Thiomilchsäure und wenig Schwefelsäure als leicht bewegliche in Wasser wenig lösliche Flüssigkeit von intensiv widerlichem Geruch. Dessen Kupferverbindung $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_2\text{H}_4\text{S})_2\text{Cu}_2$ entsteht beim Schütteln mit Kupfervitriol als gelbes Pulver, welches sich aus heissem Alkohol umkrystallisiren lässt. Durch vorsichtige Oxydation mit Jod oder Eisenchlorid entsteht aus Thiomilchsäure die in kaltem Wasser schwer, in heissem und in Alkohol und Aether leicht lösliche Dithiodilactylsäure $(\text{HO} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_2\text{H}_4)_2\text{S}_2$; glänzende Nadeln, Schmp. 142°. Mit Eisen- und Kupfersalzen giebt sie keine Färbungen. Durch nascirenden Wasserstoff wird sie glatt in Thiomilchsäure übergeführt. Ihr Kaliumsalz krystallisirt mit 2 Mol. Wasser in Prismen oder Tafeln; das Ammonsalz ohne Wasser in Rhom-

boedern. Diese Dithiodilactylsäure ist zweifellos von Schacht (*Ann.* 129, 1) und von Böttinger (*diese Berichte* IX, 404 und 802 und XII, 1425) für Thiomilchsäure gehalten worden. Thiodilactylsäure, $(\text{HO} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_2\text{H}_4)_2\text{S}$, bildet sich aus Chlorpropionsäure neben Thiomilchsäure und wird, wie oben angegeben, als Baryumsalz abgeschieden. Die freie Säure krystallisirt in wohlausgebildeten, monoklinen Prismen, die bei 125° schmelzen, leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, wenig löslich in Schwefelsäure. Das in der Kälte dargestellte Baryumsalz ist amorph und leicht löslich, das in der Wärme dargestellte, körnig krystallinische bedarf 1000 Th. Wasser zur Lösung. Das anfangs amorphe Silbersalz geht von selbst in die krystallinische, unlösliche Form über. Schacht (*loc. cit.*) hat offenbar eine durch Thiomilchsäure verunreinigte Thiodilactylsäure in Händen gehabt. β -Thiomilchsäure, Thiohydraerylsäure, aus β -Jodpropionsäure und Kaliumsulfhydrat dargestellt, ist eine farblose mit Wasser, Alkohol und Aether mischbare Flüssigkeit von unangenehem, dem der α -Verbindung verschiedenen, Geruch. Sie oxydirt sich an der Luft weit leichter zu β -Dithiomilchsäure, als jene. Sie giebt mit Kupfersalzen einen lichtvioletten Niederschlag, der bald schmutzig grün wird. Die Quecksilberverbindung ist krystallisirt und auch in heissem Wasser schwer löslich. Durch Oxydation mittels Eisenchlorid entsteht aus Thiohydraerylsäure die aus heissem Wasser in dünnen, silberglänzenden Blättchen krystallisirende β -Dithiodilactylsäure.

Schotten.

Vorkommen von Citronensäure in verschiedenen Leguminosensamen von H. Ritthausen (*Journ. pr. Chem.* 29, 357). Aus den Samen von *Vicia sativa*, *V. Faba*, *Pisum sativum* und *Phaseolus* wurde die Citronensäure durch Extraktion mit ganz verdünnter Salzsäure, Eindampfen der mit Natronlauge neutralisirten Lösung und Fällung durch Bleiacetat isolirt. Der durch Schwefelwasserstoff von Blei befreite Niederschlag wurde nach Verjagen des Schwefelwasserstoffs mit Kalkmilch in der Kälte übersättigt. Beim Kochen der filtrirten Lösung schied sich der citronensaure Kalk aus.

Schotten.

Einwirkung von Hydroxylamin und von Aethylamin auf Komansäure von H. Ost (*Journ. pr. Chem.* 29, 378). Trägt man gleiche Aequivalente Komansäure (10 g), salzsaures Hydroxylamin (6 g) und kohlen-saures Natron (4.5 g) in etwa 100 g Wasser ein und erwärmt, so löst sich zunächst alles; nach kurzer Zeit aber scheidet sich ein Körper von der Zusammensetzung einer Oximidokomansäure, $\text{C}_3\text{H}_3\text{O}(\text{NOH})\text{CO}_2\text{H}$, in reichlicher Menge ab. Aus heissem Wasser umkrystallisirt, erscheint sie in schwach gelb gefärbten Nadeln und Prismen, welche wasserfrei sind und sich gegen 200° unter stürmischer Gasentwicklung zersetzen. Das chemische Verhalten stimmt nicht

mit dem einer Oximidosaure überein. Der Körper enthält den Stickstoff fest gebunden und spaltet mit rauchender Salzsäure kein Hydroxylamin ab, aber bei 200° erzeugt Salzsäure einen Körper $C_5H_5N O_2$, der nicht aus Salzsäure, wohl aber aus Essigsäure krystallisirt. Reduktionsmittel führen die fragliche Oximidosaure in β -Oxypticolinsäure über, dieselbe Säure, welche so leicht aus Komansäure und Ammoniak hervorgeht (*diese Berichte* XVII, Ref. 170). Danach scheint Hydroxylamin, wie Ammoniak auf Komansäure zu wirken unter Bildung von Dioxypyridincarbonensäure. — Aethylamin verwandelt die Komansäure in Aethylxypticolinsäure, in Wasser leicht löslich und daraus mit $\frac{1}{2}$ Molekül Wasser in glänzenden Prismen krystallisirend. Sie zerfällt bei 160° in Kohlensäure und Oxyäthylpyridin. — Auf Komansäure wirken Aethylamin und Anilin unter Bildung analoger Produkte.

Schotten.

Ueber Melitose aus Baumwollsamem von H. Ritthausen (*Journ. pr. Chem.* 29, 351—357). Die Melitose wurde aus den gepulverten Pressrückständen geschälter Samen, den Baumwollsamenkuchen, durch warmen Weingeist extrahirt und nach Eindampfen der Lösung entweder durch Aether gefällt oder es wurden nach Verdünnen der alkoholischen Lösung mit Wasser zunächst die Farbstoffe durch vorsichtigen Zusatz von Bleiessig und Ammoniak gefällt und das entbleite Filtrat zur Krystallisation eingedampft. Die auf diese Weise in feinen Nadeln krystallisirende Melitose löst sich in 6 Theilen Wasser von 16° , sehr wenig in absolutem Alkohol, in 70 Theilen kaltem 80procentigen Weingeist, leichter in heissem. Die Drehung der Polarisationsebene wurde $(\alpha)_j = +117.4^{\circ}$ gefunden, während Berthelot (*Compt. rend.* 41, 392, *Journ. pr. Chem.* 67, 230) $(\alpha)_j = 102^{\circ}$ angiebt. Die Krystalle haben die Zusammensetzung $C_{12}H_{22}O_{11} + 3H_2O$. Erhitzt man sie Anfangs nur auf etwa 85° , später bis 108° , so entweicht alles Wasser (13.6 pCt.), ohne dass die Melitose schmilzt. Alkalische Kupferlösung wird von Melitose auch in der Siedehitze nicht reducirt. Durch 15 Minuten langes Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird Melitose soweit invertirt, dass die spezifische Drehung $(\alpha)_j$ nur noch 61.8° beträgt.

Schotten.

Einige Reaktionen des Jods auf organische Verbindungen bei erhöhter Temperatur von Bohuslaw Raymann und Karl Preis (*Ann.* 223, 315—323). Verfasser haben früher mitgetheilt (*diese Berichte* XII, 219, XIII, 344), dass Jod auf aromatische Verbindungen, welche längere Seitenketten besitzen, bei 250° derart einwirkt, dass die Seitenketten in Methylene zerspalten werden und diese letzteren dann in den Kern substituierend eintreten. Zugleich entstehen durch die hydrirende Kraft des Jodwasserstoffs in kleinerer Menge die

Hydrirungsprodukte der aromatischen Verbindungen. Jetzt haben die Verfasser, um ihre früheren Behauptungen zu stützen, direkt Alkylphenylsynthesen durch Erhitzen aromatischer Kohlenwasserstoffe mit Jodmethyl oder Jodäthyl und wenig Jod bei 250° auszuführen gesucht. So erhielten sie aus Benzol und Jodmethyl neben Grubengas Toluol; aus Toluol und Jodäthyl Metaxylol und in geringer Menge Paraxylol und Kohlenwasserstoffe C_9H_{12} ; aus Metaxylol und Jodmethyl Pseudocumol und Mesitylen; aus käuflichem Pseudocumol und Jodäthyl symmetrisches Aethyl-dimethylbenzol. Aus Hexyljodid und Jod erhielten sie Hexan C_6H_{14} .

Pinner.

Ueber die Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Anilin von C. Loring Jackson und A. E. Mencke (*Amer. chem. Journ.* **6**, 189—197, vgl. *diese Berichte* **XVI**, 569). Verfasser konnten bei dieser Reaktion Tait's Verbindung $(C_6H_5N)_3P \cdot 3HCl$ (*J. B.* **1865**, 411) nicht erhalten, sie glauben vielmehr, dass durch Erhitzen der Masse auf 100° oder besser auf 150° und auch darüber, wobei sie orangeroth wird, die Verbindung $(C_6H_5NH)_2PCl$ sich bildet; letztere liess sich nicht isoliren, ist aber wahrscheinlich vorhanden, weil die alkoholische Lösung des Reaktionsproduktes (eine rothe, unlösliche phosphorhaltige Substanz hinterbleibt) mit Wasser versetzt eine Fällung von Phosphoranilid, $(C_6H_5NH)_2POH$, giebt; selbiges ist ein weisses, amorphes, bei 87° schmelzendes Pulver, leicht in Alkohol und Aether, nicht in kaltem, vielleicht etwas in heissem Wasser löslich; durch rauchende Salzsäure wird es nach zwölfstündigem Kochen in Anilin, Phosphorsäure und etwas kohleartige Materie zersetzt; rauchende Salpetersäure giebt Pikrinsäure oder *m*-Dinitrophenol; Acetanhydrid liefert Acetanilid. — Wird das Reaktionsprodukt von Anilin auf Phosphortrichlorid vor oder nach dem Erhitzen mit überschüssigem Anilin gekocht, so entsteht ein Gemisch, aus welchem Verfasser die orangerothe Substanz, Phosphoranilid, Anilinchlorhydrat und -phosphit, und eine bei 208° schmelzende Substanz isolirten; letztere wurde aus Alkohol gereinigt und zeigt die Formel $(C_6H_5NH)_7P_3O_2H_2$, krystallisirt in kleinen, anscheinend-monoklinen Prismen oder strahligen Nadeln, löst sich schwach in kaltem Alkohol, nicht in Wasser, nicht wesentlich in Aether. Ausserdem bildet sich noch eine bei 150° schmelzende, der vorigen hinsichtlich der Löslichkeit ähnliche Verbindung ($C = 55.62$, $H = 6.37$, $Cl = 12.83$, $P = 9.70$ pCt.).

Gabriel.

Ueber die Einwirkung der Monochloressigsäure auf Ortho- und Paraamidophenol und die sich hierdurch bildenden Oxyphenylglycine von H. Vater (*Journ. pr. Chem.* **29**, 286—299). Werden 1 Molekül Chloressigsäure und 2 Moleküle *o*-Amidophenol mit der zwanzigfachen Menge Wasser etwa eine halbe Stunde zum

Sieden erhitzt, die kalt filtrirte Lösung zur Entfernung von Ha mit Aether ausgeschüttelt und eingedampft, so krystallisirt zunächst *o*-Oxyphenylglycin, $C_8H_9NO_3 + H_2O$, aus, und zwar in farblosen, meist zu Zwillingen verwachsenen Blättchen. Es ist schwer löslich in Wasser und Aether, leicht in Alkohol. Auf $100-105^{\circ}$ erhitzt verliert es 2 Moleküle Wasser und geht dabei in ein aus Alkohol in würfelförmlichen Krystallen ausfallendes Anhydrid über. Bei 143° entweicht abermals Wasser. Durch einstündiges Kochen der wässrigen Lösungen der Anhydride wird wieder Oxyphenylglycin hergestellt. — *p*-Oxyphenylglycin entsteht in analoger Weise, jedoch fast ohne jede Harzbildung. Es ist schwer löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether; es krystallisirt ohne Krystallwasser in kugeligen Aggregaten oder glimmerähnlichen Blättchen. Auch beim Erhitzen auf 200° erleidet es keine Veränderung. Die salzsaure Lösung wird durch Chlorkalk erst violett, dann gelb gefärbt. Beide Oxyphenylglycine reagiren neutral und verbinden sich mit Basen und Säuren zu krystallisirten Salzen. — *o*-Methoxyphenylglycin, aus Anisidin hergestellt, krystallisirt aus Wasser in länglich rechteckigen Blättchen, Schmelzpunkt 141.5° , leicht löslich in Alkohol und Aether. — *p*-Methoxyphenylglycin ist schwer löslich in Wasser und Aether, leichter in Alkohol, zersetzt sich bei 200° , ohne vorher zu schmelzen. — *o*-Aethoxyphenylglycin, Schmelzpunkt 120° , gleicht der Methylverbindung. Die substituirten Oxyphenylglycine reagiren ebenfalls neutral, verbinden sich mit Basen und Säuren und treiben, wie jene, beim Erhitzen Kohlensäure aus den Alkali-Carbonaten aus. — *o*-Aethoxyphenylglycinäthylester wird in Form eines salzsauren Salzes gewonnen, wenn eine alkoholische Lösung von gleichviel Molekülen Chloressigsäureester und *o*-Amidophenetol sechs Stunden erhitzt und dann zur Krystallisation verdampft wird. Natronlauge fällt den freien Ester in schweren öligen Tropfen, die allmählich krystallinisch erstarren. Er ist in Alkohol und Aether sehr leicht löslich, schwer in Wasser, mit Wasserdämpfen flüchtig. Isomer damit ist das *o*-Aethoxyphenyläthylglycin, durch Erhitzen einer alkoholischen Lösung von 1 Molekül Chloressigsäure und 2 Molekülen Aethylamidophenetol gewonnen, ist ein nicht krystallisirendes Oel. 1 Molekül Chloressigsäure mit 1 Molekül Diäthylamidophenetol in ätherischer Lösung im geschlossenen Rohr auf 100° erhitzt liefert *o*-Aethoxyphenyldiäthylglycinchlorid. Dasselbe ist ölig. Analysirt wurde das Platinsalz, welches sich trotz der reducirenden Eigenschaft des Glycins durch Fällen mittelst Aether darstellen lässt. Das freie Glycin ist unlöslich in Natronlauge, löslich in Säuren. Die Oxyphenylglycine färben sich, wie Leucin und Tyrosin, mit Eisenchlorid blutroth, mit Kupfersulfat aber grün. Die alkalischen Lösungen lösen kein Kupferoxyd, geben aber ein grünlich gelbes, organische Substanz enthaltendes

erinnel. Glycine werden durch Quecksilbernitrat gefällt, aber nicht, wie das Tyrosin, beim Kochen roth gefärbt.

Schotten.

Ueber das *m*-Azo- und Hydrazophenetol von M. Buchstab [vorl. Mittheil.] (*Journ. pr. Chem.* 29, 299). Durch Reduktion von *m*-Nitrophenetol mittels Natriumamalgam erhält man das *m*-Azo-phenetol. Es krystallisirt aus Alkohol in Prismen, Schmelzp. 91°. Es ist löslich in Aether, unlöslich in Wasser und in Salzsäure. Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die alkoholisch-ammoniakalische Lösung scheidet sich das *m*-Hydrazophenetol in Nadeln ab, die bei 85° schmelzen. Das letztere geht bei der Behandlung mit Mineralsäuren in Diäthoxybenzidin über.

Schotten.

Ueber das Paräthoxyphenylurethan und einige Derivate desselben von H. Köhler (*Journ. pr. Chem.* 29, 257—286). Das Paräthoxyphenylurethan wurde durch Zusatz von Chlorkohlensäureäther zu einer alkoholischen Lösung von *p*-Amidophenetol und Ausfällen mit Wasser dargestellt. Aus Alkohol krystallisirt es in fast farblosen, bei 94° schmelzenden Nadeln. Bei länger fortgesetztem Kochen mit Natronlauge und beim Erhitzen mit Salzsäure auf 130° spaltet es sich in *p*-Amidophenetol, Kohlensäure und Alkohol, resp. *p*-Amidophenol, Kohlensäure und Chloräthyl. Mit Wasserdämpfen ist es wenig flüchtig. Für sich erhitzt destillirt es zwischen 250 und 270° zum Theil unzersetzt, zum Theil zerfällt es in Alkohol und Paräthoxycarbanil. Aus dem Gemisch wird das Urethan durch Benzol extrahirt; das in Benzol unlösliche Isocyanat krystallisirt aus Eisessig in starken weissen Nadeln, Schmp. 219°. Es verbindet sich mit Alkohol nicht wieder, auch nicht beim Erhitzen auf 140°. — Mononitroparäthoxyphenylurethan bildet sich, wenn das Urethan unter Abkühlen allmählich mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1.4 versetzt wird, bis das Ganze in einen dünnen Brei verwandelt ist. Nach dem Ausfällen und Abwaschen durch Wasser wird es aus Alkohol umkrystallisirt. Es fällt dabei in langen, goldglänzenden Nadeln, Schmp. 71. Durch Natronlauge wird es an der Oberfläche roth gefärbt, aber nicht gelöst. Dasselbe Nitroprodukt bildet sich beim Erhitzen des Urethans mit einer Salpetersäure vom spec. Gew. 1.125. Bei der Reduktion mittelst Zinn- und Salzsäure geht es in Amido-*p*-äthoxyphenylurethan über. Dessen salzsaures Salz krystallisirt nach dem Eindampfen der entzinneten Lösung in Nadeln, die bei 156° schmelzen. Das Eindampfen muss, um Oxydation zu vermeiden, im Schwefelwasserstoffstrom vorgenommen werden. Das salzsaure Salz löst sich in Wasser und Alkohol; es reducirt Platin- und Silberlösung. Durch Chlorkalk und durch Eisenchlorid wird es blutroth gefärbt. Das oxalsaure und phosphorsaure Salz, durch Fällen mit Ammoniumoxalat bezw. Natriumphosphat hergestellt, sind krystallisirt und in

Wasser schwer löslich. Die durch Natriumcarbonat gefällte freie Base krystallisirt aus heissem Wasser in sternförmig gruppirt, bei 88° schmelzenden Nadeln. Die wässrige Lösung reducirt Silbernitrat schon in der Kälte. Wird das salzsaure Salz mit rauchender Salzsäure zunächst nur zwei Stunden auf 130° erhitzt, dann nach dem Herauslassen des Chloräthyls noch ein- oder zweimal ebenso lange, so resultirt das in länglichen Blättchen krystallisirende Orthodiamidophenol, isomer mit dem *p*-Diamidophenol von Gauhe (*Ann. Chem.* 147, 66) und Hemilian (*diese Berichte* VIII, 768). Zum Unterschied von diesem ist das erstere immer schwach röthlich gefärbt und leicht an der Luft oxydirbar, leicht löslich in Salzsäure und Alkohol, immer in Blättchen, nicht in Prismen krystallisirt. Durch Eisenchlorid wird es mehr violett, die Paraverbindung blutroth gefärbt. Beim Nitriren des Urethans ist also die Nitrogruppe zur Amidogruppe in die Ortho-, zur Aethoxygruppe in die Metastellung getreten. — Aus dem Amidourethan wird durch Kaliumnitrit in wässriger und durch salpetrige Säure in alkoholischer Lösung Diazoimidäthoxyphenylurethan erhalten. Dasselbe krystallisirt aus Alkohol in silberweissen, feinen Nadeln, die sich schon unter 100°, ohne vorher zu schmelzen, zersetzen. Es unterscheidet sich von anderen Diazoverbindungen dadurch, dass es nicht explodirt und sich auch bei langem Erhitzen mit Alkohol nicht verändert. Beim Erwärmen mit Säuren und Alkalien entwickelt es reichlich Stickstoff. — Zwei Dinitro-*p*-äthoxyphenylurethane bilden sich beim Behandeln des Urethans mit rother, rauchender Salpetersäure in der Kälte. Das eine krystallisirt aus Alkohol in mikroskopischen Nadeln, Schmp. 141°. In den Mutterlaugen befindet sich das leicht lösliche, Schmp. 121°. Durch Reduktion des ersteren mittelst Zinn- und Salzsäure entsteht das bei 238° schmelzende salzsaure Diamidourethan. Die freie Base krystallisirt in Nadeln und ist in Wasser und Alkohol schwer löslich. — Trinitro-*p*-äthoxyphenylurethan bildet sich bei Behandeln des Urethans mit rother, rauchender Salpetersäure oder Salpetersäure vom spec. Gew. 1.4 in der Siedehitze, und zwar in fast der berechneten Menge. Es krystallisirt aus Alkohol in hellgelben, prismatischen Nadeln, Schmp. 211°. In Natronlauge ist es, wie das Mono- und die Dinitroprodukte, unlöslich. Bei der Reduktion geht es in das entsprechende Triamidourethan über, welches sich auch nur mit einem Molekül Salzsäure zu einem krystallisirten Salz verbindet. Die aus der Lösung des letzteren durch Alkalien in Form kleiner, weisser Nadeln gefällte freie Base oxydirt sich sofort. Das Trinitrourethan geht mehrere Stunden mit Schwefelsäure (spec. Gew. 1.14) am Rückflusskühler gekocht in Trinitroamidophenetol über. Dasselbe wurde, obwohl gut krystallisirt, nicht vollkommen rein erhalten. Das durch Reduktion daraus gewonnene Tetraamidophenetol ist zweisäurig. Das salzsaure Salz

ist leicht löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol. Es reducirt Silber- und Platinlösung. Durch Chlorkalk und durch Eisenchlorid wird es zuerst dunkelgrün, dann violettroth gefärbt. Die Farbe geht dann in braun und gelb über und verschwindet schliesslich.

Schotten.

Ueber die Einwirkung von Aethoxalylchlorid auf Diphenylsulfoharnstoff und Triphenylguanidin, vorl. Notiz von M. v. Stojentin (*Journ. pr. Chem.* 29, 302). Beim Zusetzen von Aethoxalylchlorid zu einer Lösung von Diphenylharnstoff in Benzol bildet sich unter heftiger Reaktion ein bei 231° schmelzender, krystallisirter Körper von der Zusammensetzung $C_{21}H_{17}N_3S_2O$. Derselbe geht bei der Behandlung mit Silbernitrat in die schon bekannte Diphenylparabansäure über; bei der Behandlung mit Salpetersäure in ein Nitroprodukt, welches, mit Alkalien erhitzt, *p*-Nitroanilin abspaltet. — Triphenylguanidin wird durch Aethoxalylchlorid in einen Körper von der Zusammensetzung $C_{20}H_{16}N_3ClO$ übergeführt, dessen Chloratom durch alkoholisches Kali oder Natriumamalgam unter Bildung von Triphenylguanidin eliminirt wird. Aus Phenyl- und Diphenylharnstoff werden durch die Einwirkung des Aethoxalylchlorids ebenfalls krystallisirte Produkte gewonnen.

Schotten.

Ueber die Einwirkung von Reduktionsmitteln auf *o*-Nitrophenoxylessigsäure von A. Thate (*Journ. pr. Chem.* 29, 145—191). Die *o*-Nitrophenoxylessigsäure, von Fritzsche (*diese Berichte* XII, 2178) *o*-Nitrooxyphenylelessigsäure genannt, wird zweckmässig durch 10—12stündiges Erhitzen einer concentrirten wässrigen Lösung äquivalenter Mengen von *o*-Nitrophenolnatrium und monochloressigsäurem Natrium im offenen Gefäss oder auch im zugeschmolzenen Rohr auf 100° dargestellt. Bei der Reduktion dieser Säure in saurer Lösung bildet sich immer direkt das Anhydrid der Amidophenoxylelessigsäure, bei der Reduktion in alkalischer Lösung entstehen als Zwischenprodukte Azoverbindungen. Die Azooxy-*o*-phenoxylelessigsäure, $C_{16}H_{14}N_2O_7$, bildet sich neben kleinen Mengen der weiter unten zu besprechenden Reduktionsprodukte, wenn 18 Th. der Nitrosäure mit 5 Th. Natriumcarbonat in 140 Th. Wasser gelöst unter Erwärmen allmählich mit 160—170 Th. 4procentigen Natriumamalgams versetzt werden. Liegt der Schmelzpunkt der rohen Azooxysäure bei 170° oder darüber, so lohnt die Reindarstellung, welche in der Aetherificirung, Umkrystallisiren des Aethers aus Alkohol und Verseifen mit Kalilauge besteht. Die Azooxysäure krystallisirt aus Wasser oder verdünntem Alkohol mit 1 Mol. Krystallwasser in kurzen Prismen oder Skalenoëdern. Die letztere Form geht bei längerem Stehen der Krystalle in ihrer Mutterlauge in Rhomboëder über und nimmt dabei noch $\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser auf. Mit Krystallwasser ist die Säure gelb

wasserfrei weiss. Mit gelber Farbe löst sich die Säure in Wasser, Alkalien, Salzsäure und Eisessig, mit rother Farbe in starker Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure. Sie ist unlöslich in Aether und Benzol. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 186 — 187°. Aus alkoholischer Lösung fällt alkoholisches Ammoniak oder Ammoniakgas das Ammoniaksalz als hellgelben, mikrokrySTALLINISCHEN Niederschlag, leicht löslich in Wasser und verdünntem Alkohol. Mittelt dieser Lösung lassen sich die Salze anderer Metalle herstellen, von denen das Baryt- und das Silbersalz krystallinisch sind. Aus dem Silbersalz und Jodäthyl wird derselbe Diäthylester (Schmp. 114°) erhalten, wie bei Behandlung der alkoholischen Säurelösung mit Salzsäuregas. — Azoo-phenoxylessigsäure, $C_{16}H_{14}N_2O_6$, bildet sich, wenn statt 170 Th. 210—220 Th. Natriumamalgam zur Reduktion verwendet werden. Nach 3—4 maligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol ist die Säure gewöhnlich rein. Sie krystallisirt mit 2 Mol. Wasser in prachtvollen, orangefarbenen, stark doppelt brechenden Nadeln. Die wasserfreie Säure ist ziegelroth und schmilzt bei 162°. Sie löst sich ausser in Wasser, Säuren und Alkalien auch in Aether. Ihre Salze sind mit Ausnahme des zinnoberrothen Silbersalzes gut krystallisirt. Das Kalis-, Natron- und das amorphe Silbersalz enthalten 3 Mol. Wasser, das Barytsalz 2, das Kalksalz 8. Der Diäthylester schmilzt bei 110—111°.

Hydrazo-*o*-phenoxylessigsäure, $C_{16}H_{16}N_2O_6$, lässt sich aus der Nitrosäure durch Natriumamalgam nur schwierig darstellen. Zweckmässiger sättigt man eine starke ammoniakalisch-alkoholische Lösung der Azosäure mit Schwefelwasserstoff, lässt im verschlossenen Kolben stehen und krystallisirt das mit Schwefel ausgeschiedene Ammonsalz der Hydrazosäure aus Alkohol um. Das daraus gewonnene Kalisalz krystallisirt mit 3 Mol. Wasser. Die freie Säure gelang es nicht darzustellen. Unter der Einwirkung von Mineralsäuren geht sie sofort in die Azooxysäure über, durch Oxydation an der Luft in die Azosäure. — Das Anhydrid der *o*-Amidophenoxylessigsäure, $C_8H_7NO_2$, erhält man, wenn das Filtrat des Natronsalzes der bei der Reduktion der Nitrosäure gebildeten Azosäure eingedampft, mit absolutem Alkohol extrahirt und das im Alkohol gelöste wiederholt aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt wird. Dasselbe Anhydrid lässt sich besser in folgender Weise gewinnen. *o*-Nitrophenoxylessigsäure wird mit Eisenfeilspähnen vermischt, mit 25 pCt. Essigsäure eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, die mit Wasser versetzte und noch warm filtrirte Lösung eingedampft, mit starkem Alkohol extrahirt und das gelöste aus heissem Wasser und verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Das Anhydrid bildet kurze, würfelförmliche Prismen, aus viel Wasser umkrystallisirt lange weisse Nadeln, löslich auch in Benzol und Aether. Es sublimirt schon bei 110°, schmilzt aber erst

bei 166—167°. Mit Basen vereinigt sich das Anhydrid zu theilweise gut krystallisirten Salzen der Amidosäure, welche aber zumal beim Erwärmen leicht wieder in die Componenten zerfallen. — Wird eine warme wässerige Lösung der Nitrophenoxylessigsäure mit salzsaurer Zinnchlorürlösung kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, so krystallisirt bald Monochlor-*o*-amidophenoxylelessigsäureanhydrid, $C_8H_6ClNO_2$, in Nadeln aus, nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Wasser oder verdünntem Alkohol bei 196—197° schmelzend. Das Chlor lässt sich durch concentrirte Kalilauge nicht eliminiren. Mit Basen bildet die gechlorte Amidosäure zum Theil gut krystallisirte Salze. — Der bei 144° schmelzende Körper, den Fritzsche (l. cit.) durch Reduktion der Nitrosäure mittelst Zinnchlorür erhielt, ist wahrscheinlich ein Gemenge von Nitrosäure, Amido- und gechlortem Amidosäureanhydrid gewesen.

Schotten.

Neue Bildungsweise von Carbostyryl. Vorläufige Mittheilung von J. Rotheit (*Journ. pr. Chem.* 29, 300). Bei mehrstündigem Einleiten von Chlor in eine erwärmte verdünnt essigsäure Lösung von Chinolin entsteht Trichloroxychinolin, Schmp. 200°. Dieses wird weder durch Zinn und Salzsäure, noch verdünnte Jodwasserstoffsäure reducirt. Mit rauchender Jodwasserstoffsäure auf 250° erhitzt, liefert es dagegen Carbostyryl.

Schotten.

Vorkommen von Vicin in Saubohnen (*Vicia Faba*) von H. Ritthausen (*Journ. pr. Chem.* 29, 359). Das vom Verfasser in den Wicken (*Vicia sativa*) aufgefundene Vicin (*diese Berichte* XIV, 2284) schied sich in feinen farblosen Nadeln ab, als das eingedampfte weingeistige Extract der geschälten Samen mit Aether versetzt wurde. Die Krystalle gaben die loc. cit. angegebene, höchst charakteristische Blaufärbung durch eine Spur Eisenchlorid und Ammoniak nach dem Kochen mit wenigen Tropfen Salzsäure.

Schotten.

Ueber die Löslichkeit von Pflanzen-proteinkörpern in salzsäurehaltigem Wasser von H. Ritthausen (*Journ. pr. Chem.* 29, 360—365). Die Extraction der zu gelbem Pulver zermahlenden Samen gelingt leicht, wenn derselben eine solche mit 85 pCt. Weingeist bei Zimmertemperatur vorausgegangen ist (6—10 L Weingeist auf 1 kg Substanz). In Salzsäurewasser (0.29—0.43 g Salzsäure auf 100 g Substanz) lösen sich dann nur geringe Mengen Proteinsubstanz, dagegen fast die ganze Menge der Salze und verschiedene stickstofffreie und stickstoffhaltige Substanzen wie z. B. Vicin. Bei darauf folgender, ebenfalls kalter Extraction mit Salzsäure (0.58—0.87 g Salzsäure auf 100 g Substanz und 1 L Wasser) geht reine Proteinsubstanz in Lösung und wird aus dem Filtrat beim Neutralisiren mit Alkali gefällt. Die

aus Erbsen, Saubohnen und Lupinen dargestellte Proteïnsubstanz besteht nach ihrem Verhalten zu Salzlösungen (*diese Berichte* XIV, 2285) aus Conglutin und Legumin, die aus weissen Bohnen und Wickensamen nur aus Conglutin.

Schotten.

Chlorophyll, wahrscheinlich eine Verbindung von Eisen mit einem der Glycoside von A. B. Griffiths (*Chem. news* 49, 237). Die grüne, obere Schicht, welche entsteht, wenn man den aus dem alkoholischen Blätterextract sich abscheidenden Bodensatz mit 1 Vol. Aether und 2 Vol. Wasser schüttelt (Schunck, *diese Berichte* XVII, Ref. 174), lässt nach dem Verdunsten einen grünen Rückstand; selbiger giebt, in Alkohol gelöst und mit Kaliumferricyanid versetzt, eine blaue Färbung, wodurch die Anwesenheit von Eisen höchst wahrscheinlich wird. Verfasser hatte bereits früher (*diese Berichte* XVI, 1388) Krystalle von Ferrosulfat in unmittelbarer Nähe der Chlorophyllkörner gewisser Pflanzen beobachtet und glaubt, dass das Eisen wahrscheinlich in das Molekül des grünen Chlorophylls eintritt, da letzteres nicht entsteht in Pflanzen, welche in eisenfreien Lösungen oder Erdböden wachsen. Während demnach das Eisen des Eisensulfats, (dessen Wirksamkeit als Dünger vom Verfasser geprüft worden ist, *Journ. Chem. Soc. trans.* 1884, 71), sich mit der farblosen Varietät des Chlorophylls zu grünem vereinigen, dient der Schwefel dem Protoplasma zur Nahrung: denn Pflanzen wachsen nicht, wenn man ihnen den Schwefel gänzlich entzieht.

Gabriel.

Ueber das Anthemen. — Untersuchungen über die Römische Kamille von Laurent Naudin (*Bull. soc. chim.* 41, 483—488). Kamillenblüthen (1 kg) werden mit Petroleumäther völlig extrahirt, die Auszüge auf $\frac{1}{10}$ eingedampft und die dabei verbleibende Flüssigkeit an einem kühlen Ort eine Woche lang stehen gelassen: es scheiden sich seidenglänzende Krystalle ab, welche aus einem Gemisch von Petroleumäther und Aether umkrystallisirt werden. Selbige bestehen aus zwei Substanzen, welche man trennt, indem man die Krystalle in der 20fachen Menge siedenden, absoluten Alkohols löst, mit Thierkohle kocht und siedend filtrirt: der eine Körper scheidet sich beim Erkalten der Lösung in mikroskopischen Nadeln ab, der andere in seidenglänzenden Büscheln nach dem Einengen des Filtrates. Nach wiederholter Krystallisation schmilzt ersterer (1.5 g) bei 63—64°, letzterer (4.5 g) bei 188—189°. Ersterer ist farb-, geruch- und geschmacklos, kocht gegen 440° ohne merkliche Zersetzung, löst sich in Aether, Petroleum, Schwefelkohlenstoff, Chloroform u. s. w., nicht in Wasser (Alkohol löst bei 25° nur 0.333 g pro Liter), zeigt die Formel $C_{18}H_{36}$ (Ber. 85.82 pCt. und 14.18 pCt. H; Gef. 84.30 resp. 14.17 pCt.) und wird β -Octadecen oder Anthemen genannt.

Gabriel.

Ueber gewisse Substanzen aus Curcuma von C. Loring Jackson und A. E. Menke (*Amer. Chem. Journ.* 6, 77—78; vergl. *diese Berichte* XV, 1761; XVI, 572).

Monacetcurcumin, $C_{14}H_{13}(C_2H_3O)O_4 = C_6H_3 \cdot (OCH_3) \cdot (OC_2H_3O)(C_6H_6COOH)$ wird erhalten, wenn man Curcumin mit Essigsäureanhydrid in geringem Ueberschuss und Natriumacetat auf dem Wasserbade etwa 16 Stunden erhitzt und das dunkelbraune, zähe Produkt wiederholt in Eisessig löst und mit Wasser fällt; die Substanz sintert bei 58—60°, ist bei 100° noch nicht völlig flüssig und in Alkohol und Eisessig, wenig in Aether und Benzol, nicht in Ligroin und Schwefelkohlenstoff löslich.

Diacetcurcumin, $C_6H_3(OCH_3)(OC_2H_3O)(C_6H_6CO_2C_2H_3O)$, wurde nur einmal bei obigem Process erhalten: es krystallisirt aus Eisessig in glänzend gelben, zu Rosetten vereinten, rhombischen Tafeln, schmilzt bei 154°, löst sich weniger in Alkohol als das Curcumin, wenig in Aether und Benzol, nicht in Ligroin und Schwefelkohlenstoff, und giebt, wie die Monacetverbindung, mit Schwefelsäure eine blutrothe Färbung. Durch eine Lösung von Phosphoroxychlorid in Ligroin wird Curcumin in eine zähe, dunkelrothe, grünschillernde Substanz verwandelt, welche durch Wasser in Curcumin zurückgeht, also dessen Anhydrid zu sein scheint. — Turmerol giebt mit überschüssiger, heisser Permanganatlösung Terephtalsäure (vergl. *diese Berichte* XVI, 571); wenn man es aber mit mässig concentrirter Chamäleonlösung bei gewöhnlicher Temperatur bis zum Verschwinden der rothen Farbe stehen lässt, vom abgeschiedenen Manganoxyd und unveränderten Oel abfiltrirt, das Filtrat einengt, ansäuert, mit Aether extrahirt und den Aetherextrakt verdunstet, so restirt ein schwarzer Theer, aus welchem durch Wasserdampf ein gelbes Oel, Turmerinsäure (turmeric acid) $C_{11}H_{14}O_2$, mit einiger Mühe abgeblasen werden kann, während im Kolben neben Harz Apoturmerinsäure, $C_{10}H_{12}O_4$ oder $C_{10}H_{10}O_4$ bleibt, welche oft beim Erkalten der Lösung in weissen Krystallen anschießt. Bei der Oxydation tritt ferner Kohlensäure auf und Essigsäure, welche in der mit Aether extrahirten, wässrigen Flüssigkeit verbleibt. Die Turmerinsäure wird aus dem wässrigen Destillat mit Aether extrahirt, in das Kalksalz, $Ca(C_{11}H_{13}O_2)_2 + 3H_2O$ (kuglige Nadelaggregate) verwandelt, um es von einer löslicheren, amorphen, anscheinend isomeren Verbindung zu befreien, und bildet durch Säure abgeschieden ein zu langen, verzweigten Nadeln erstarrendes, schwach nach Cocosnüssen riechendes Oel, schmilzt bei 34—35° und ist wenig in Wasser, leicht in den üblichen Flüssigkeiten löslich; ihr leicht lösliches Silbersalz stimmte annähernd auf die Formel $C_{11}H_{13}O_2Ag$. Das Baryumsalz ist dem Calciumsalz ähnlich, aber schwieriger krystallisirbar; die Lösung des Zinksalzes zeigt erwärmt eine Trübung, welche beim Erkalten verschwindet. Turmerinsäure geht durch Per-

manganat in Apoturmerinsäure (ca. 10 pCt.) über (siehe auch oben). Das Calciumsalz und das Baryumsalz (?) der letzteren entsprechen der Formel $\text{RC}_{10}\text{H}_8\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ oder $\text{RC}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Die Säure selber scheidet sich aus siedendem Wasser in wolligen Nadeln ab, welche bei 221° schmelzen und sich leicht in Alkohol und Aether, fast gar nicht in kaltem Wasser lösen. — Aus reiner Turmerin- und Apoturmerinsäure war durch Permanganat keine Terephtalsäure zu gewinnen. — Isobutylturmerol addirt nicht Brom, sondern giebt damit Bromwasserstoff und ein zersetzliches Oel.

Gabriel.

Ueber einige Reaktionen des Albumins von E. Grimaux (*Compt. rend.* 98, 1336). Verfasser hat früher mitgetheilt, dass das Amidobenzoësäurecolloïd alle Reaktionen des Albumins (Gerinnbarkeit durch Hitze bei Gegenwart kleiner Mengen von Salzen) zeige. Diese Aehnlichkeit erstreckt sich noch auf eine neue Eigenthümlichkeit des Albumins. Wie bereits Scheele und Chevreul gezeigt haben, verliert das Weisse der Vogeleier durch starke Verdünnung mit Wasser die Fähigkeit, beim Erhitzen zu coaguliren. Diese verdünnte Lösung wird jedoch wieder in der Hitze gerinnbar, wenn kleine Mengen von Kochsalz, Gyps, Bittersalz, Salmiak u. s. w. zugesetzt werden. Ebenso bewirkt Kohlensäure die Gerinnbarkeit solcher Lösungen bei wenig erhöhter Temperatur. In genau gleicher Weise verhält sich das Amidobenzoësäurecolloïd.

Durch das Erhitzen in verdünnter Lösung erleidet das Albumin eine Veränderung. Es wird nämlich alsdann durch Kohlensäure schon in der Kälte gefällt und das Coagulum löst sich beim Durchleiten von Luft durch die Flüssigkeit wieder auf, ebenso wenn es nach dem Filtriren und Auswaschen mit kohlensäurehaltigem Wasser in lufthaltigem Wasser suspendirt wird. Ferner bringt verdünnte Essigsäure in dieser Lösung einen im Ueberschuss der Säure leicht löslichen Niederschlag hervor. Natriumphosphat verhindert die Fällbarkeit durch Kohlensäure, aber nicht durch Essigsäure. Neben diesem durch Kohlensäure fällbaren Eiweiss enthalten die verdünnten Eiweisslösungen nach dem Erhitzen Peptone und letztere in um so grösserer Menge, je länger das Erhitzen gedauert hat.

Pinner.