

Organische Chemie.

Ueber einige Abkömmlinge des symmetrischen Isodichloräthyläthers (Aethylidenoxychlorids) von A. Geuther (*Ann.* 226, 223—231). Lässt man auf den symmetrischen Isodichloräthyläther ($\text{CH}_3 \cdot \text{CHCl}$)₂O (vergl. Laatsch, *Ann.* 218, 13) trockene Sauerstoffsäuresalze wirken, so werden die Chloratome gegen Säurereste ausgetauscht, und es entstehen zusammengesetzte Aether des Isodihydroxyläthers $[\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OR})]_2\text{O}$. Auf diese Weise wurde dargestellt: Aethylidenoxyacetat, $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_5$, indem 20 g Aethylidenoxychlorid auf 23 g gepulvertes Natriumacetat gegossen, die Mischung 8 Tage lang von Zeit zu Zeit geschüttelt und schliesslich mit absolutem Aether extrahirt wurde; die Substanz siedet bei 191—193°, hat bei 16° resp. 20° die Dichte 1.071 resp. 1.067, und zersetzt sich mit kaltem, schneller mit heissem Wasser in Essigsäure und Aldehyd: $[\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})]_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{C}_2\text{H}_4\text{O} + 2\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$. Aethylidenoxypropionat, $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_5$, analog dem vorigen aus 42 g Natriumpropionat und 30 g Aethylidenoxychlorid bereitet, siedet zwischen 210—215°, und hat bei 26° die Dichte 1.027. Aethylidenoxybutyrat, $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_5$, aus 130 g Natriumbutyrat und 80 g Aethylidenoxychlorid, siedet zwischen 235—240° und hat das spezifische Gewicht 0.994 bei 20°. Aethylidenoxyformiat, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$, aus 100 g des Chlorids und 210 g Bleiformiat, siedet unter nicht unbedeutender Zersetzung hauptsächlich zwischen 175—178° und hat die Dichte 1.134 bei 21°. Aethylidenoxybenzoat, $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_5$, aus 20 g des Chlorids und 45 g Natriumbenzoat, bildet farblose Nadelchen. Aethylidenoxysuccinat, $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_5$, ist eine zähflüssige Substanz, welche sich in sodahaltigem Wasser reichlich löst, durch Säuren wieder ausfällt und über Schwefelsäure sich unter Abscheidung von Bernsteinsäure stetig zersetzt. Durch 24 stündige Digestion von Buttersäureanhydrid (25 g) mit Aethylidenoxyacetat (30 g) bei 180—190° erhielt man hauptsächlich Aethylidenoxybutyrat und Essigsäureanhydrid (daneben Essigsäure), während umgekehrt Essigsäureanhydrid auf Aethylidenoxybutyrat bei 180° im Wesentlichen keine Einwirkung ausübt. Erhitzt man Essigsäureanhydrid mit Aethylidenoxyformiat, so werden schon bei 100°, offenbar durch Bildung von Kohlenoxyd u. s. w., die Röhren zertrümmert.

Gabriel.

Zur Kenntniss des Acetessigäthers von J. William James (*Ann.* 226, 202—222). Natriumäthylacetessigäther durch Auflösen von Natrium in Aethylacetessigäther (Siedepunkt 192—194°), welcher mit 3—4 Volumen Aether oder Benzol verdünnt war, bereitet, wird durch verdünnte Essigsäure wieder in Aethylacetessigäther zurückver-

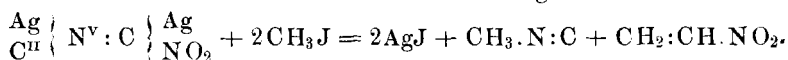
wandelt. — Um zu erfahren, ob gemischte disubstituirte Acetessigäther identisch oder verschieden sind, wenn man die Reihenfolge des Eintritts der beiden Substituenten ändert, wurden folgende Verbindungen dargestellt. Allylmethylacetessigäther aus Allylacetessigäther (Siedepunkt 198—205°), Natriumalkoholat und Jodmethyl, siedet unter geringer Zersetzung bei 209—211°; ebenso verhält sich der Methylallylacetessigäther (aus Methylacetessigäther und Jodallyl); doch bleibt die Identität beider ungewiss, da sie nicht rein erhalten wurden (Deficit im Kohlenstoff 1.9 resp. 1.3 pCt.). Methyläthylacetessigäther sowie Aethylmethylacetessigäther sieden beide bei 195—196°; doch reicht die Identität des Siedepunkts nicht hin, die Identität der Verbindungen zu begründen. — Acetylacetessigäther, $C_8H_{12}O_4$ wird erhalten, wenn man in 65 g mit gleichem Volumen Aether verdünntem Acetessigäther 9 g Natrium löst, 30 g mit dem doppelten Volumen Aether vermischtes Acetylchlorid unter Kühlung hinzutröpfelt, dann auf dem Wasserbade erwärmt, vom abgeschiedenen Kochsalz abfiltrirt und das Filtrat destillirt; der Acetylacetessigäther siedet bei 200—205° unter partieller Zersetzung, bildet eine farblose, leichtbewegliche Flüssigkeit, riecht angenehm an Essigäther erinnernd, hat die Dichte 1.064 bei 15°, giebt mit Eisenchlorid himbeerrothe Färbung und röthet erst nach Wasserzusatz Lakmuspapier; mit concentrirter, neutraler Kupferacetatlösung geschüttelt, liefert er ein himmelblaues, krystallinisches Kupfersalz $(C_8H_{11}O_4)_2Cu + 2H_2O$ (Unterschied vom Acetessigäther), welches über Schwefelsäure unter Wasserabgabe smalteblau wird, bei 148° schmilzt, bei 128° wieder erstarrt, und in wasserfreiem Zustand von Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform gelöst wird. Das entsprechende hellgrüne Nickelsalz enthält ebenfalls $2H_2O$. Der Acetylacetessigäther zerfällt mit Wasser bei gewöhnlicher Temperatur allmählich in Essigsäure und Acetessigäther, und mit Natriumalkoholat in Natracetessigäther und Essigäther. Acetylmethylacetessigäther $C_9H_{14}O_4$ entsteht, wenn man in 15 g Methylacetessigäther, mit dem doppelten Volumen Aether verdünnt, 2 g Natrium löst und die berechnete Menge mit Aether verdünntes Acetylchlorid zusetzt; die Substanz siedet unter Zersetzung zwischen 190—220°, färbt sich durch Eisenchlorid himbeerroth, giebt kein Kupfersalz und wird durch Wasser nur wenig zersetzt. — Benzoylacetessigäther wurde mittelst Benzoylchlorids, welches mit 2 Volumen Aether verdünnt war [dann ist Eiskühlung (Bonné) nicht nöthig] bereitet; seine schmutzignblaue Kupferverbindung $(C_{13}H_{13}O_4)_2Cu + 2H_2O$ wurde nicht rein erhalten; das wasserfreie, schön blaue Salz krystallisirt aus Benzol, schmilzt zwischen 180—190° unter Zersetzung und löst sich ferner in Alkohol und Aether. (Vgl. auch Elion *diese Berichte* XVII, Ref. 569.)

Wirkungsweise von Chlorkohlensäureäther auf stickstoffhaltige organische Verbindungen von E. v. Meyer (*Journ. pr. Chem.* 30, 115—124). Carboxäthylkyanäthin, durch Erwärmen von Kyanäthin mit Chlorkohlensäureäther und Extrahiren des Reaktionsproduktes mit Benzol dargestellt, ist ein gegen 247° fast unzersetzt siedendes Oel, welches bei niedriger Temperatur zu einer aus Nadeln bestehenden, sich talgartig anfühlenden und auf Papier Fettflecke erzeugenden Krystallmasse erstarrt; in Wasser mit deutlich alkalischer Reaktion ziemlich löslich, beim Erwärmen sich in Oeltropfen abscheidend; leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform. Aus seiner Lösung in Säuren wird es durch Basen wieder abgeschieden. Beim Erwärmen mit Basen oder längerem Erhitzen mit Wasser zerfällt es in Kohlensäure, Alkohol und Kyanäthin. Die kalte wässrige Lösung giebt mit Quecksilberchlorid, Goldchlorid und Silbernitrat Fällungen. Die flockige Silberverbindung enthält ein Atom Silber an Stelle eines Amidwasserstoffs und nach dem Trocknen bei 100° noch 1 Molekül Wasser. Ammoniakgas in eine heisse Benzollösung des Carboxäthylkyanäthins geleitet, verwandelt das letztere in das nur schwer krystallisirende Carbamidokyanäthin; Anilin verwandelt das Urethan in Carbanilidokyanäthin. Letzteres krystallisirt aus Alkohol in langen, bei 184° schmelzenden Nadeln; leicht löslich in heissem Alkohol und Benzol, wenig in den kalten Flüssigkeiten; in Wasser gar nicht löslich. Von Säuren wird es leicht gelöst, von kochendem alkoholischem Kali nicht verändert. Mit verdünnter Salzsäure erwärmt und dann abgekühlt, erstarrt es zu einem dicken Magma feiner Nadeln so vollständig, dass man das Gefäß umkehren kann. Im Chlorwasserstoffstrom erhitzt, zerfällt es in Kyanäthin und Phenylcyanat, welches letztere zunächst mit Salzsäure in krystallinischer Verbindung bleibt und erst durch Wasser in Freiheit gesetzt wird. Durch Erwärmen von Kyanäthin mit Phenylcyanat lässt sich das Carbanilidokyanäthin leicht wieder darstellen. Ein Homologes entsteht aus Kyanmethin, während das Phenylcyanat auf die Oxybase, Kyanconiin und Chlorkyanconiin in ganz anderer Weise einwirkt. Die Untersuchung dieser Reaktionen, sowie der Einwirkung des Phenylcyanats auf Guanidinderivate, Pyridin und Chinolin ist noch nicht abgeschlossen. — Aus Oxykyanconiin (*diese Berichte* XVI, 82) und Chlorkohlensäureäther entsteht bei gelindem Erwärmen gleichfalls ein Urethan. Vom Oxykyanconiin hat der Verfasser neuerdings vergeblich versucht ein Acetylderivat herzustellen. Das Kyanäthin bildet, mit Essigsäureanhydrid auf 170° erhitzt, ein bei 59° schmelzendes, leicht in kaltem, schwierig in heissem Wasser lösliches Monoacetylkyanäthin, welches durch Alkalien und Säuren wieder in seine Componenten zerlegt wird. — Auf Acetamid, Benzamid und Acetanilid

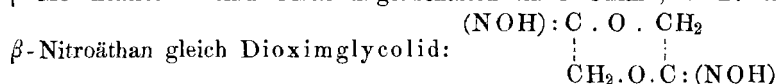
wirkt Chlorkohlensäureäther nicht unter Bildung von carboxäthylirten Verbindungen; Chinolin scheint er in Aethylchinolin zu verwandeln.

Schotten.

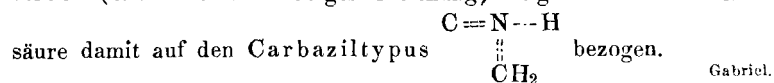
Ueber die Einwirkung primärer Alkoholjodide auf Knallsilber von G. Calmels (*Compt. rend.* 99, 794—797) (vergl. *diese Berichte* XVII, Ref. 419). 25 g trockenes Knallsilber werden mit 25 g Jodmethyl und 40 g Aether 24 Stunden auf 50° erhitzt; dabei bildet sich ein gelbes Pulver, welches neben Jodsilber die gelbe, harzige, unlösliche β -Modification des Nitroäthylens enthält, während sich Methylcarbylamin in Lösung befindet. Wendet man Aethyl- statt Methyljodid an, so entstehen β -Nitropropylen und Aethylcarbylamin. Die Reaktion verläuft also ersterenfalls wie folgt:



Bei einem Versuch, die intermediäre Verbindung $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{C} \left\{ \begin{array}{l} \text{N} : \text{C} \\ \text{NO}_2 \end{array} \right\} \text{CH}_3 \end{array}$, Nitroäthanmethylcarbазил, durch mehrtägiges Stehenlassen einer Mischung von 50 g Knallsilber 100 g Jodmethyl und 50 g Aether zu erhalten, resultirte ausser obigen Produkten noch flüssiges, farbloses, ätherlösliches α -Nitroäthylen. Analog dem Methyljodid verhalten sich Jodäthyl und die höheren primären Jodide. Nur die α -Nitroalkylene sind wahre Nitroverbindungen d. h. enthalten die Nitrogruppe; die β -Modificationen sind ihren Eigenschaften nach Oxime, z. B. ist



Das Knallsilber wird demnach als Nitromethansilber-Carbazilsilber (s. d. Formel in obiger Gleichung) aufgefasst und die Knall-



Nochmals die Türkischrothölfrage von A. Müller-Jacobs (*Dingl. polyt. Journ.* 254, 302—312). Verfasser (vergl. *diese Berichte* XVII, Ref. 206) wendet sich gegen eine Erwiderung, welche L. Liechti und W. Suida in den *Mittheilungen des Technologischen Gewerbemuseums in Wien, Fachzeitschrift für die chemische Seite der Textilindustrie* 1884, 59 gebracht haben. (Hierauf antworten diese Autoren in *Dingl. Journ.* 254, 350—352.) Nach der Beobachtung (vergl. Schmid, *Soc. industr. Mulhouse*, 10. Juli 1884), dass einfaches Ammonricinoleat den aus Triglyceriden erhaltenen Mordant trotz Abwesenheit von Estern oder unveränderten Glyceriden zu ersetzen vermag, modificirt Müller-Jacobs seine Theorie von der Wirkung des Türkischrothöls wie folgt: nicht unbedingt ein Triglycerid, sondern irgend ein fetter Körper im unverseiften Zustande sei nothwendig;

die Ammoniaksalze der Oel-, Oxyöl- und Oxystearinsäure, welche beim Trocknen die Säure wieder freilassen, seien hierzu nur im geringen Masse befähigt; am wirksamsten sei ein Triglycerid, weil der davon durchdrungene Farblack gegen Seife- und Alkalicarbonatlösung sehr widerstandsfähig werde (vergl. das folgende Referat).

Gabriel.

Bemerkungen zu den Arbeiten Müller-Jacobs über das Türkischrothöl (s. d. vorangehende Referat) von H. Schmid (*Dingl. polyt. Journ.* **254**, 346—350). Es wird damit bezweckt, Sichtung und Berichtigung der hauptsächlichsten bis jetzt gewonnenen Resultate bezüglich Constitution und Wirkungsweise des Türkischrothöls, aus denen nur folgendes hervorgehoben werden möge. Liechi und Suida geben zu, dass bei der Spaltung ihres Aethers (vergl. *diese Berichte* XVI, 2543) neben Oxyoleinsäure der Hauptmenge nach Oxystearinsäure auftritt, welche letztere bereits von Müller-Jacobs beobachtet worden war. Andererseits muss entgegen Müller-Jacobs die Schwefelsäure oxydirend gewirkt (also schweflige Säure geliefert) haben, da aus der Oleinsulfosäure Oxyoleinsulfosäure entsteht. Versuche Heinr. Fischli's, bei welchen statt des gewöhnlichen Türkischrothöls eine mit Natron und Ammoniak abgesättigte Ricinusölsäure zur Verwendung kam, lieferten ein dem auf gewöhnlichen Wege erhaltenen völlig gleichwerthiges Roth. Der Chemismus der Reaktion sei einfach: Bildung von Aluminiumoleat und schliesslich Bildung eines Doppellackes von ölsauerm und alizarinsauerm Aluminium.

Gabriel.

Ueber Traubensäure aus Fumarsäure und die Calciumsalze der vier isomeren Weinsäuren von Richard Anschütz (*Ann.* **226**, 191—201). Verfasser weist nach, dass die durch Oxydation der Fumarsäure mittelst Kaliumpermanganats entstehende Traubensäure, welche mit gewöhnlicher Traubensäure krystallographisch identisch ist (vergl. Kekulé und Anschütz *diese Berichte* XIII, 2150), sich wie letztere mittelst des Natriumammoniumsalzes in Links- und Rechtsweinsäure zerlegen lässt; Krystallmessungen des so gewonnenen linksweinsäuren Natriumammoniums, und des traubensauren Natriumammoniums bestätigten das Resultat. Traubensaures Calcium, $C_4H_4O_6Ca + 4H_2O$, konnte nicht in messbaren Krystallen erhalten werden, sondern trat in Folge der durch seine Schwerlöslichkeit bedingten schnellen Abscheidung in mikroskopischen Nadeln und Prismen auf. Inactiv-weinsäures Calcium, $C_4H_4O_6Ca + 3H_2O$, bildet messbare, dem asymmetrischen System angehörige Krystalle, wenn man 1 g Calciumsalz in Salzsäure löst, auf 80 cc verdünnt, die siedende Lösung mit siedendem Ammoniakwasser versetzt (wobei nichts ausfallen darf), sofort mit verdünnter, siedender Essigsäure ansäuert und langsam erkalten lässt; das aus Rechtsweinsäure, so wie

das aus Dibrombernsteinsäure und das aus Trioxymaleinsäure gewonnene inactiv-weinsaure Calcium sind untereinander identisch. Rechts- und linksweinsaures Calcium, $C_4H_4O_6Ca + 4H_2O$, sind leichter löslich als das traubensaure Salz, und werden ebenso, wie für das inactiv-weinsaure Calcium angegeben, in gut ausgebildeten, rhombischen Krystallen erhalten. Die dem Original beigefügtem Krystallmessungen sind von Hintze ausgeführt.

Gabriel.

Untersuchungen über die Saccharosebildung in der Zuckerrübe von Aimé Girard (*Compt. rend.* 99, 808—811). Verfasser bestätigt durch weitere Versuche seine frühere (*diese Berichte* XVII, Ref. 17) Beobachtung, dass die Rohrzuckermenge in den Blättern der Zuckerrübe unter dem Einflusse des Lichtes steigt, in der Dunkelheit sinkt und daher bei Tage grösser als bei Nacht ist. Auch an bereits abgeschrittenen Blättern konnte Verfasser den nämlichen Wechsel wahrnehmen. Die Gesamtmenge der reducirenden Zuckerarten hängt dagegen von noch nicht ermittelten Bedingungen ab.

Gabriel.

Verseifung einfacher aromatischer Aether durch neutrale Körper von A. Colson (*Compt. rend.* 99, 801—804). Bei Digestion von 2 Molekülen Wasser mit 1 Molekül der 3 Tolylenbromide $[C_6H_4(CH_2Br)_2]$, oder des Dibrommesitylens $C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot (CH_2Br)_2$ bei 100° zeigte sich, dass die Grenze der Verseifung schneller erreicht wird aber niedriger liegt als bei den fetten Aethern, dass sie gleich ist bei allen 3 Isomeren und wahrscheinlich auch bei allen Homologen. Die Gesamtmenge der entwickelten, beträgt nur etwa 9 pCt. der bei vollkommener Umsetzung möglichen Bromwasserstoffsäure. Durch Alkohol werden die 3 Tolylenbromide bei $30\text{--}32^\circ$ schneller als primäre, fette Aether zersetzt und zwar die Metaverbindung am schnellsten, die Paraverbindung am langsamsten. Mit 2 Molekülen Amylalkohol bei 100° zerlegen sich die Bromverbindungen schneller als die entsprechenden Chlorverbindungen und zwar scheint die Zersetzung nach Bildung von 5 pCt., der bei vollkommener Umsetzung möglichen Säure ihre Grenze zu erreichen. Mit Aethyläther zerfällt Tolylenbromid bei 100° oder besser bei 150° und besonders bei 185° nach der Gleichung: $C_6H_4(CH_2Br)_2 + (C_2H_5)_2O = C_6H_4(CH_2OC_2H_5)_2 + 2C_2H_5Br$.

Gabriel.

Ueber die Einwirkung von Chlorcyan auf Ortho- und auf Para-Amidophenetol von J. Berlinerblau (*Journ. pr. Chem.* 30, 97—115). Orthoäthoxyphenylcyanamid, durch die Einwirkung von Chlorcyan auf Orthoamidophenetol in ätherischer Lösung erhalten, ist unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in heissem, dagegen leicht löslich in heisser Salzsäure, heissen Alkalien, in Al-

kohol und in Aether. Es schmilzt bei 94° , ohne sich dabei zu polymerisiren. Mit Salzsäure im Rohr auf 120° erhitzt, zerfällt es in Amidophenol, Ammoniak, Kohlensäure und Chloräthyl. Das isomere Paraäthoxyphenylcyanamid bildet sich auf dieselbe Weise, gleicht der Orthoverbindung, schmilzt bei 78° . Unter nicht bekannt gewordenen Bedingungen entsteht aus demselben durch Wasseraddition der Paraäthoxyphenylharnstoff, der sich auch sehr leicht aus Amidophenetol und Kaliumcyanat in wässriger Lösung darstellen lässt. Er ist fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in heissem, leichter in heisser, concentrirter Salzsäure, in Alkohol und in Aether. Er schmilzt bei 160° . Salpetrige Säure verwandelt ihn bei längerer Einwirkung in alkoholischer Lösung in eine Nitroverbindung. Bei kürzerer Einwirkung scheint eine Nitrosoverbindung zu entstehen. — Die oben beschriebenen Aethoxyphenylcyanamide entstehen ferner durch Entschwefelung der Thioharnstoffe der Phenetole mittels frisch gefällten Bleihydroxyds und verdünnter Natronlauge in der Wärme. Orthoäthoxyphenylthioharnstoff, nach dem Verfahren von Clermont (*Compt. rend.* 1876) aus Amidophenetol und Rhodan ammonium dargestellt, krystallisirt aus Alkohol, in welchem er ziemlich leicht löslich ist, in Tafeln, Schmp. 110. Aus alkalischen Lösungen wird er durch Säuren wieder gefällt. In concentrirter Salzsäure ist er löslich. Der Paraäthoxyphenylthioharnstoff löst sich etwas leichter in Wasser und lässt sich gut aus verdünntem Alkohol umkrystallisiren. — Bringt man Orthophenetolcyanamid in einer alkoholischen Lösung mit einer Auflösung von Natrium in Alkohol zusammen, so scheidet sich Orthophenetolcyanamidnatrium in mikroskopischen, atlasglänzenden Nadeln aus. Es ist fast unlöslich in Alkohol, ziemlich leicht löslich in Wasser. Salpetersaures Silber fällt aus der Lösung Orthophenetolcyanamidsilber als weissen, käsigen Niederschlag. Weiss sind auch die analogen Verbindungen mit Quecksilber und mit den alkalischen Erden, dunkelviolett die Kupferverbindung. — Aus alkoholischer Lösung von Paraphenetolcyanamid liess sich durch Natriumalkoholat keine Verbindung fällen, wohl aber durch Silbernitrat. Bei der Zerlegung der Silberverbindungen durch Schwefelwasserstoff polymerisiren sich die Phenetolcyanamide nicht. Schotten.

Ueber die Zersetzung des Benzonitrils mittels rauchender Schwefelsäure von A. Pinner (*Journ. pr. Chem.* 30, 125). Mit Rücksicht auf die, dieselbe Ueberschrift führende¹⁾ Publikation von Gumpert (*diese Berichte* XVII, Ref. 485) theilt der Verfasser mit, dass, wenn man, wie auch früher gethan und angegeben, Benzonitril

¹⁾ Im Druck ist fälschlich in der Ueberschrift Salpetersäure statt Schwefelsäure gesetzt worden.

in überschüssige (das fünf- bis zehnfache Gewicht) Schwefelsäure einträgt, allerdings Kyanphenin entsteht, und zwar etwa 10 pCt. vom Gewicht des angewendeten Benzonitrils. Die Identität von Dibenzamid mit Benzimidobenzoat (*diese Berichte* XI, 764) ist dem Verfasser seit längerer Zeit bekannt, wogegen sich nach seiner Ansicht über die Constitution von Dibenzimidooxyd, welches Gumpert als Benzimidobenzamid auffast, nichts Sicheres sagen lässt. Schotten.

Einfache und ergiebige Methode der Darstellung von Anthranilsäure von H. Kolbe (*Journ. pr. Chem.* 30, 124). Beim Erhitzen mit starker, wässriger Salzsäure auf dem Wasserbade zerfällt die Isatosäure (*diese Berichte* XVII, Ref. 488) unter Aufnahme von einem Molekül Wasser in Kohlensäure und Anthranilsäure. Schotten.

Ueber die Aethylenamidobenzoësäuren von Hugo Schiff und C. Parenti (*Ann.* 226, 243—248). Eine mit Aethylenbromür vermischte, heiss gesättigte, alkoholische *m*-Amidobenzoësäurelösung wird einen Tag am Rückflusskühler gekocht, dann die noch nach dem Verjagen des Alkohols bleibende Krystallmasse mit warmem Wasser extrahirt und der Rückstand aus Alkohol fraktionirt krystallisirt, wobei ein gelber, noch nicht bei 300° schmelzender Körper und ein farbloses, bei 222—225° schmelzendes Krystallpulver resultiren; letzteres ist Aethylen-dibenzamsäure, $C_2H_4(NH.C_6H_4CO_2H)_2$ (30 pCt. der angewandten Säure), welche sich kaum in Wasser, leicht in kaustischen Alkalien und in nicht zu verdünnter Salzsäure löst, ein grünblaues Kupfersalz, $C_{16}H_{14}N_2O_4.Cu + H_2O$, bildet und in alkoholischer Lösung durch 10stündige Digestion mit 4 Molekülen Kali und 6 Molekülen Jodäthyl bei 100° in den Diäthyläther der Aethylen-diäthyl-dibenzamsäure, $C_2H_4.[N(C_2H_5).C_6H_4.CO_2C_2H_5]_2$, übergeht, welcher farblose, wenig in Aether lösliche, aus Alkohol krystallisirbare, bei 98—100° schmelzende Nadeln bildet. Die noch nicht bei 300° schmelzende, gelbe Substanz ist eine höhere Aethylenamidobenzoësäure, welche den Analysen zufolge, der Formel $4C_7H_7NO_4 + 3C_2H_4Br_2 - 6HBr$ oder $10C_7H_7NO_2 + 9C_2H_4Br_2 - 18HBr$ entsprechen könnte. Gabriel.

Einwirkung des Chlors auf siedendes Cymol aus Campher, und über einige Derivate der Cuminreihe von Giorgio Errera (*Gazz. chim.* XIV, 277—289). Bei der Einwirkung des Chlors auf siedendes Cymol erhält Verfasser Monochlorcymol, $C_6H_4 \begin{matrix} C_3H_7 \\ \diagdown \\ CH_2Cl \end{matrix}$ als eine farblose, sich mit der Zeit gelb färbende, bei 225—229° unter theilweiser Zersetzung siedende Flüssigkeit; bei der Oxydation liefert sie Cuminaldehyd und Cuminsäure. Monochlorcymol, dargestellt aus Cuminalkohol und Salzsäure, siedet bei derselben Temperatur. Beide

Chlorcymole, am Rückflusskühler während einiger Stunden im Sieden erhalten, liefern unter Chlorwasserstoffentwicklung einen Kohlenwasserstoff der Formel $C_{20}H_{24}$. Die Bildung dieses Kohlenwasserstoffes geschieht auch durch den Einfluss gewisser Substanzen, wie Chlorcalcium, Chlorzink und metallisches Zink. Durch Eintragen in rauchende Salpetersäure erhält man ein Binitroderivat. — Beim Kochen der beiden Chlorcymole mit alkoholischem Kali zeigen sich jedoch Unterschiede. — Chlorcymol aus Cuminalkohol liefert dabei nur Cymyl-

äthyläther, $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} C_3H_7 \\ CH_2OC_2H_5 \end{array} \right.$ als obstartig riechende, bei 227° siedende Flüssigkeit, welche, mit Salpetersäure oxydirt, Nitrocuminaldehyd giebt. Chlorcymol aus Cymol liefert, ohne dass es gelingt das Chlor vollständig zu eliminiren, neben Cymyläthyläther auch noch einen bei 192° siedenden Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{12}$, der bei der Oxydation Paratoluylsäure giebt und bei der Behandlung mit Brom solches addirt.

Verfasser spricht ihn als Parapropyltoluol, $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} C_3H_5 \\ CH_3 \end{array} \right.$, an. Durch den Einfluss des Chlorcalciums verwandelt er sich in eine feste, polymere Modification. — Es bilden sich also bei der Einwirkung des Chlors auf siedendes Cymol drei Chlorderivate, von denen das eine mit alkoholischem Kali Cymyläthyläther, das zweite den Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{12}$ liefert, das dritte aber unangegriffen bleibt. — Was den letzteren Körper anbelangt, so ist der Eintritt des Chlors in den Benzolring ausgeschlossen, da man aus ihm durch längeres Kochen mit verdünnter Salpetersäure chlorfreie Säuren erhält. Verfasser weist ihm die Formel $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} C_3H_6Cl \\ CH_3 \end{array} \right.$ zu.

Dennstedt.

Derivate der beiden isomeren α - und β -Naphtholazobenzole von Luigi Margarry (*Gazz. chim.* XIV, 271—273). Im Gegensatz zu den Untersuchungen von Typke (*diese Berichte* X, 1576) und in Analogie zu dem Verhalten des β -Naphtholazobenzols (*diese Berichte* XVI, 2929) erhielt Verfasser auch durch direkte Bromirung des α -Naphtholazobenzols in essigsaurer Lösung Bromderivate. Es bilden sich 2 isomere Monobromverbindungen, wahrscheinlich entsprechend den beiden isomeren α -Naphtholazobenzolen Typke's; sie schmelzen bei 185° und 195 — 196° und zeigen in Betreff ihrer Lösungsverhältnisse bemerkenswerthe Unterschiede von dem Bromderivate des β -Naphtholazobenzols. Bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure erhielt Verfasser Parabromanilin und Amido- α -Naphtol.

Dennstedt.

Synthese des Homochinins von O. Hesse (*Ann.* 226, 240—242). Verfasser bestätigt die Beobachtung von Paul und Cownley (*diese Berichte* XVII, Ref. 493), wonach aus Homochinin durch Natronlauge und Aether nur etwa die Hälfte an Chinin (52 pCt.) gewonnen werden

kann, während Cupreïn (48 pCt.) in der Natronlauge gelöst bleibt; letzteres krystallisirt aus Aether in farblosen, concentrisch gruppirten, bei 191° schmelzenden Prismen, und bildet mit Säuren und Basen Verbindungen. Löst man Cupreïn und Chinin im oben ermittelten Verhältniss in überschüssiger, verdünnter Schwefelsäure, fällt die Lösung mit Ammoniak und schüttelt die Fällung mit Aether aus, so krystallisirt aus dem Aether Homochinin.

Gabriel.

Ueber die Zersetzung von Terpenen durch Hitze von W. Tilden (*Chem. Soc.* 1884, I, 410—420). Amerikanisches Terpentinsel (Sdp. $156\text{--}160^{\circ}$) verändert sich beim Durchleiten durch eine 1—2 m lange, zu drei Vierteln auf dunkle Rothglut erhitzte, eiserne Röhre grösstentheils in vierfach verschiedener Weise. Es bildet sich optisch inactives Terpen, polymeres Colophen, Cymol und Wasserstoff, Pentin C_5H_8 . Das mit Isopren (Williams, *Phil. Trans.* 1860, 241; Bouchar dat, *Compt. rend.* 87 und 89) identische Pentin polymerisirt sich bei höherer Temperatur und unter der Einwirkung der Schwefelsäure zu Terpilen. Da das Pentin keine Metallverbindungen bildet, ist es nicht als ein substituirtes Acetylen aufzufassen. Werden die Dämpfe des Terpentins in der eisernen Röhre auf helle Rothglut erhitzt, so bildet sich viel Benzol (Schultz, *diese Berichte* X, 113).

Schotten.

Ueber brennend schmeckende Pflanzenstoffe von Thresh (*Pharm. Journ. Trans.* 1884, 208—210). Brennend schmeckende, geruchlose, weder bitter, widrig noch scharf schmeckende Stoffe werden am besten aus Cayenne- und anderen Pfefferarten, Ingwer- und Galgantwurzeln und Paradieskörnern gewonnen, sind leicht in 50 procentigem Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Terpentinsel, Essigsäure und dünner Kalilauge, wenig in kaltem Ligroïn und nicht in Ammoniak und Alkalicarbonat löslich. Die aus Paradieskörnern gewonnene, halbflüssige Substanz, Paradol, scheint nach der Formel $C_9H_{14}O_2$, das ebenfalls nicht krystallinisch erhaltliche Gingerol (aus Ingwer) nach der Formel $x(C_5H_8O)$ zusammengesetzt zu sein; beide Körper liefern durch Oxydation mit Permanganat Oxal- und Capronsäure. Paradol giebt mit Brom eine dunkelbraune Flüssigkeit $C_{18}H_{28}Br_6O_4$ (?), welche durch Kalilauge in ein alkalilösliches Harz $C_{17}H_{24}O_3$ (?) verwandelt wird. Die Stoffe aus den übrigen genannten Pflanzen, z. B. das Alpinol (aus Galgant) sind noch weniger untersucht.

Gabriel.