

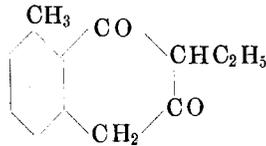
## Organische Chemie.

**Ueber eine Verfälschung des französischen Terpentins; qualitative und quantitative Prüfung,** von A. Aignan (*Compt. rend.* 109, 944—946). Die Verfälschung des Terpentins mit Harzöl lässt sich nach dem Verfasser durch optische Untersuchung erkennen und bestimmen. Die optische Drehung  $[\alpha]_D$  des reinen Terpentins beträgt zwischen  $-60^\circ 26'$  und  $-63^\circ 20'$ , im Mittel  $-61^\circ 30'$ . Dieser Werth sinkt nach Zusatz von 5 pCt. Harzöl auf  $-54^\circ$ , vermindert sich also um  $7^\circ 30'$ . Von den drei Sorten Harzöl: I) huile blanche de choix rectifiée  $[\alpha]_D = -72^\circ$ ; II) h. b. fine rectifiée  $[\alpha]_D = -32^\circ$  und III) h. b. rectifiée  $[\alpha]_D = -21^\circ$ , scheint nur das erste häufig zu Verfälschungen verwendet zu werden. Man kann das zugesetzte Harzöl erkennen, wenn man von einer Probe (250 ccm) des fraglichen Terpentins 180 ccm abdestillirt und den Rest (70 ccm) optisch prüft: letzteres zeigte, je nachdem das untersuchte Terpentinöl mit 5 pCt. von I, resp. von II, resp. von III. versetzt worden war, die Drehung  $[\alpha]_D = -28^\circ 6'$  bis  $22^\circ 9'$  resp.  $-16^\circ 24'$  resp.  $9^\circ 10'$ . Um in einem verfälschten Terpentinöl den Procentgehalt (h) an Harzöl I, resp. II, resp. III aus der Drehung  $[\alpha]_D$  zu berechnen, bedient man sich folgender Formeln:  $[\alpha] = -61^\circ 30' + \frac{7^\circ 50'}{5} h$ , resp.  $= -61^\circ 30' + \frac{8^\circ 30'}{5} h$ , resp.  $-61^\circ 30' + \frac{9^\circ 30'}{5} h$ . — In ähnlicher Weise lässt sich der Procentgehalt (e) an gewöhnlicher, resp. rectificirter Harzessenz im Terpentinöl bestimmen, nämlich durch die Formeln:  $[\alpha]_D = -61^\circ 30' + \frac{6}{5} e$ , resp.  $= -61^\circ 30' + \frac{3}{5} e$ . Gabriel.

**Synthese des Dioxydiphenylamins und eines rothbraunen Farbstoffs,** von Seyewitz (*Compt. rend.* 109, 946—951). Resorcin wird mit 4 Th. Chlorcalciumammoniak circa 10 Stunden auf  $190-200^\circ$  erhitzt, die dunkelgelbe Masse pulverisirt mit 20 Th. kaltem Wasser 10 Minuten lang verrührt, abfiltrirt und der aus dem Filtrate bei der Neutralisation mit Salzsäure ausfallende Niederschlag mit dem auf dem Filter verbliebenen vereinigt. Das Product löst man wiederholt in Alkohol und schlägt es durch Wasser in mikrokristallinischen braunen Flocken nieder, welche Dioxydiphenylamin,  $\text{NH}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OH})_2$ , darstellen. Es wird durch glühenden Zinkstaub zu Diphenylamin reducirt. — Wenn man das eingangs erwähnte Gemisch 8 Stunden lang bis gegen  $300^\circ$  erhitzt, so bildet sich ein rothbrauner Farbstoff. Gabriel.

**Ueber eine neue Klasse von Diketonen,** von A. Béhal und V. Auger (*Compt. rend.* 109, 970—973). 500 g *m*-Xylol und 80 g Aethylmalonylchlorid,  $\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{COCl})_2$  (vom Sdp.  $57-60^\circ$  bei

20 mm Druck) werden allmählich mit etwa 160 g Aluminiumchlorid (in Portionen zu je 20 g) versetzt, nach Aufhören der Reaction auf 60° 2 Stunden lang erhitzt, dann auf Eis gegossen, mit Salzsäure versetzt, die Lösung abgegossen, mit Wasser gewaschen und mit 10procentiger Sodalösung so oft geschüttelt, als sich letztere roth färbt. Die Lösungen werden zur völligen Klärung mit Aether ausgeschüttelt, dann angesäuert und nun mit Aether extrahirt. Letzterer hinterlässt beim Verdunsten einen Rückstand, der aus Alkohol in verfilzten Nadeln vom Schmp. 63° anschießt, die Formel  $C_{13}H_{14}O_2$  besitzt und wahrscheinlich ein Methyläthyltetrahydro-*m*-naphtochinon,



darstellt. Es färbt sich wie alle aus Methyl- oder Aethylmalonylchlorid und aromatischen Kohlenwasserstoffen entstehenden Körper mit Ammoniak, fixen und kohlen sauren Alkalien dunkelroth, wobei das Wasserstoffatom der Gruppe  $—CO \cdot CH \cdot CO—$  in Wirkung tritt, denn die Färbung bleibt aus, sobald dies Wasserstoffatom durch Aethyl ersetzt ist. Der Körper  $C_{13}H_{14}O_2$  wird: 1) durch Oxydation mit Ferricyankalium in  $C_{26}H_{26}O_4$  (Schmp. 182°) verwandelt, welcher nicht mehr eine Färbung giebt; 2) durch Hydroxylamin in ein Oxim übergeführt, welches sich bei 200° schwärzt und gegen 235° schmilzt; 3) durch Barytwasser bei 195—200° unter Wasseranlagerung verwandelt in Methylbutyrylphenylelessigsäure,  $C_7H_6(CH_2CO_2H) \cdot (CO C_3H_7)$  oder  $C_7H_6 \cdot CH_2 \cdot CO C_3H_7)(CO_2H)$ , welche sich leicht in Aether, schwer in Wasser löst, beim Erwärmen sellerieähnlich riecht, schwierig krystallisirt und bei 74° schmilzt. Durch Oxydation dieser Säure oder des Körpers  $C_{13}H_{14}O_2$  erhält man Propionsäure und Methylcarboxylphenylelessigsäure,  $C_7H_6(CH_2CO_2H)(CO_2H)$ , welche gegen 178° schmilzt und dabei in Kohlensäure und eine Dimethylbenzoë- oder Methylphenylelessigsäure vom Schmp. 113—114° zerfällt.

Gabriel.

**Ueber  $\beta$ -Inosit**, von Maquenne (*Compt. rend.* 109, 968—970). Dass in dem  $\beta$ -Inosit (vergl. *diese Berichte* XXIII, Ref. 24) ein Stellungsisomeres des gewöhnlichen Inosits vorliegt, wird des Weiteren durch vorliegende Untersuchung bestätigt. Das  $\beta$ -Inosit geht ähnlich dem Inosit durch Behandlung mit Jodwasserstoff und dann mit Jod und Kali in Trijodphenol (Schmp. 159°) über. Das  $\beta$ -Hexaacetyl- $\beta$ -inosit stellt eine glasige Masse, die Hexabenzoylverbindung Nadeln vom Schmp. 253° dar. Die Drehung des  $\beta$ -Inosits beträgt  $[\alpha]_D = 65^\circ$ . (Vergl. die folgenden Referate.)

Gabriel.

**Ueber Matezit und Matezo-Dambose**, von Charles Combes (*Compt. rend.* 110, 46—47). Girard's Matezit aus dem Kautschuksaft von Madagaskar und die daraus mit kochender Jodwasserstoffsäure erhaltliche Matezo-Dambose sind identisch mit dem  $\beta$ -Pinit bezw.  $\beta$ -Inosit von Maquenne (*diese Berichte* XXIII, Ref. 24 und vorangehendes Referat), wie folgende Uebersicht zeigt:

	Matezit	$\beta$ -Pinit	Matezo-Dambose	$\beta$ -Inosit
Schmelzpunkt . .	187°	186.5°	246°	246°
Dreh.-Verm. . .	66°	65° 7'	67° 6'	68° 4'

Auch Girard (*ebend.* 84—85) hat, durch die vorliegende Untersuchung veranlasst, das Drehungsvermögen der beiden Substanzen neu berechnet resp. bestimmt und nahezu ebensogross (64° 7') gefunden; seine älteren Angaben (79° resp. 6°) beruhen auf einem Druck- oder Schreibfehler. (Vergl. das folgende Referat.) Gabriel.

**Trauben-Inosit, ein neuer Inosit**, von Maquenne und Ch. Tanret (*Compt. rend.* 110, 86—88). (Vergl. die vorangehenden Referate.) Verfasser haben gefunden, dass zwischen dem rechtsdrehenden  $\beta$ -Inosit aus  $\beta$ -Pinit (*diese Berichte* XXIII, Ref. 24) und dem linksdrehenden Inosit aus Quebrachit (*ebend.* Ref. 26) dieselben Beziehungen wie zwischen Rechts- und Links-Weinsäure vorhanden sind. Beide Zucker zeigen nämlich  $[\alpha]_D$  im wasserfreien Zustande = + resp. —65°, und als Hydrate = + resp. —55° und besitzen keine Biration. Ihre Acetylerster zeigen  $[\alpha]_D$  = + 9° 75' resp. —10° und sind amorphe Körper; ihre Benzoylerster krystallisiren in Nadeln vom Schmp. 252°. Beide Zuckerarten erweichen gegen 210° und schmelzen bei 247°; sie krystallisiren in hemiedrischen, rhomboedrischen Prismen mit 2 Mol. Wasser, doch vermag die rechtsdrehende Modification aus kaltem Wasser auch wasserfrei zu krystallisiren. Das Hydrat des + Inosits löst sich in 2.13 Th. Wasser von 14°, das Hydrat des — Inosits in 2.3 Th. Wasser von 12°. Vermischt man gleiche Theile + und — Inosit in je 4 Th. Wasser gelöst, so krystallisirt bald inactiver oder Trauben-Inosit wasserfrei aus, welcher bei 253° ohne vorher zu erweichen schmilzt, sich in 22 [26] Th. Wasser von 15° [11°] löst, einen Acetyl-(Benzoyl-)ester vom Schmp. 111° [217°] liefert und, im Gegensatz zum gewöhnlichen Inosit, warme Fehling'sche Lösung nicht grün färbt. Gabriel.

**Ueber carballylsaure Salze**, von E. Guinochet (*Compt. rend.* 110, 47—49). Um sie mit den Salzen der neuerdings (*diese Berichte* XXIII, Ref. 25) aufgefundenen Isomeren zu vergleichen, hat Verfasser folgende Salze der Tricarallylsäure bereitet. (Letztere war durch Reduction der Aconitsäure bereitet, schmilzt bei 158°, sublimirt

dabei unter theilweiser Zersetzung und löst sich in 100 ccm Wasser von 18° resp. 100 ccm Aether zu 49.55 resp. 0.9 g.) Die Salze sind denen der Aconitsäure sehr ähnlich, doch reagieren die tertiären Salze der letzteren alkalisch gegen Phenolphthaleïn und Lakmus, während die entsprechenden tricarballylsauren Salze neutral sind.  $C_6H_7KO_6 + 2H_2O$  (Prismen),  $C_6H_7KO_6 + C_6H_6K_2O_6 + \frac{1}{2}H_2O$  (Pulver),  $C_6H_5K_3O_6 + H_2O$  (Warzen),  $C_6H_7NaO_6 + H_2O$  (Prismen),  $C_6H_6Na_2O_6 + H_2O$  (Kruste),  $C_6H_5Na_3O_6 + \frac{1}{2}H_2O$  (Nadeln),  $C_6H_7(NH_4)O_6 + C_6H_6(NH_4)_2O_6$  (Blättchen),  $C_6H_5(NH_4)_3O_6 + H_2O$ ,  $C_6H_5Li_3O_6 + 2H_2O$  und  $C_6H_6CaO_6 + H_2O$  (Nadeln),  $C_6H_5Ca_3O_6 + 1\frac{1}{2}H_2O$  (Pulver),  $C_6H_5Ba_3O_6 + 3\frac{1}{2}H_2O$  (amorph),  $C_6H_5Mg_3O_6 + 1\frac{1}{2}H_2O$  (krystallinisch),  $C_6H_5AlO_6 \cdot \frac{1}{2}Al_2O_3 + H_2O$  (Pulver),  $C_6H_5CrO_6 \cdot \frac{1}{2}Cr_2O_3 + H_2O$  (amorph),  $C_6H_5Ni_3O_6 + 2\frac{1}{2}H_2O$  (glasig, grün) resp.  $+ 1\frac{1}{2}H_2O$  (Pulver),  $C_6H_5Co_3O_6 + 2H_2O$  (weinroth) resp.  $+ \frac{1}{2}H_2O$  (violett),  $C_6H_5Zn_3O_6$  (Prismen),  $C_6H_5Zn_3O_6 + 1$  resp.  $\frac{1}{2}H_2O$  (Pulver),  $C_6H_5Cu_3O_6 + H_2O$  (blaue Flocken),  $C_6H_5PbO_6$  und  $C_6H_5Ag_3O_6$  (dichte Fällungen).

Gabriel.

**Ueber die Absorption ultravioletter Strahlen durch einige Glieder der Fettreihe**, von J. L. Soret und Alb. A. Rilliet (*Compt. rend.* 110, 137—139). Die von den Verfassern erhaltenen Resultate stimmen grösstentheils, aber nicht in allen Punkten mit den von Hartley und Huntington (*diese Berichte* XIV, 501) gewonnenen überein. — Wenngleich sich die Substanzen nur sehr schwer in einer für die genaue Untersuchung genügenden Reinheit beschaffen lassen, so viel ist sicher, dass die Glieder einer homologen Reihe sehr grosse Analogie hinsichtlich der Absorption zeigen. So lassen alle Fettalkohole die ultravioletten Strahlen im Allgemeinen leicht durch; allein, die Behauptung von Hartley und Huntington, dass die Absorption der Alkohole mit wachsendem Molekül abnimmt, mag zwar richtig sein, doch sind die Unterschiede zwischen den einzelnen Alkoholen geringer als sie jene Forscher angegeben; so zeigt absoluter Alkohol, wenn man ihn nicht zu scharf trocknet (wodurch er partiell zersetzt und in Folge dessen weniger durchsichtig wird), nahezu dieselbe Durchlässigkeit für ultraviolettes Licht, wie der Methylalkohol. — Die Ketone, einschliesslich des Aldehyds, sind sehr wenig durchlässig für Ultraviolet. — Die Alkylhaloide untereinander (ebenso die Bromide resp. Jodide) zeigen keine merklich verschiedene Absorption, d. h. also, der Ersatz eines Alkoholradicales durch ein anderes beeinflusst nicht die Durchsichtigkeit. Das Jod-, resp. Brom-, resp. Chlorkalium sind durchsichtiger als die Alkyljodide bzw. -bromide bzw. -chloride. Von den Haloïdestern kommt den Jodiden die grösste, den Chloriden die kleinste Absorption zu. — Aethylester besitzt nach dem Wasser die grösste Durchsichtigkeit für Ultraviolet.

Gabriel.

**Ueber die Substitutionsproducte des Chlorammoniums**, von J. A. Le Bel (*Compt. rend.* 110, 144—147). Die Frage, ob die fünf Valenzen des Stickstoffs in den Ammoniumverbindungen gleichartig oder ungleichartig sind, ist schon oft erwogen worden. Stellt man sich nun das Molekül einer Verbindung  $\text{NRR}'_3\text{Cl}$  räumlich vor in der Weise, dass die fünf am Stickstoff haftenden Radicale auf einer Kugel liegen, so können dieselben entweder gegeneinander verschiebbar sein — alsdann wird der Körper  $\text{NRR}'_3\text{Cl}$  nur in einer Form existiren, — oder sie sind festgelegt, dann wird die Verbindung  $\text{NRR}'_3\text{Cl}$  in mindestens zwei isomeren Formen existiren. — Die erstere Annahme scheint zutreffen bei den einfachen Ammoniumsalzen, welche nur Wasserstoff oder Methyl enthalten. Complicirtere Radicale dagegen werden begreiflicher Weise angesichts ihrer Schwere und Grösse die Plätze nicht so leicht tauschen, wie der Wasserstoff oder das Methyl: so vereinigt sich bekanntlich das Jodmethyl mit trockenen Aminen explosionsartig, während Jodäthyl viel träger wirkt. — Nebenbei bemerkt, können 2 Isomere  $\text{NRR}'_3\text{Cl}$  existiren, ohne dass sie nothwendiger Weise auf 2 verschiedenen Wegen, d. h. aus  $\text{RCl} + \text{NR}'_3$  und aus  $\text{RCl} + \text{NRR}'_2$ , zu entstehen brauchen. — Bei seiner Untersuchung der Platinsalze dieser Basen musste nun Verfasser voraussichtlich auf derartige Isomere stossen. Er hatte eine Gruppe von cubisch krystallisirenden Platinsalzen zusammengestellt, welche sich sämmtlich von Salzen der Formel  $\text{NRR}'_3\text{Cl}$  ableiteten; nunmehr suchte er die Grenze zu bestimmen, bei welcher die Salze die cubische Form verlieren, und fand, dass noch aus Trimethylpropylum- und Tripropylmethylumchlorid, aber nicht mehr aus Trimethyl-*i*-butylumchlorid cubische Platinsalze entstehen. Während nun im Allgemeinen die Salze, welche sich von einem cubischen Platinsalz nur durch ein Methyl unterscheiden, wenigstens in würfelähnlichen Krystallen auftreten (so dass man sie oft irrthümlich für cubisch gehalten hat und zur Entscheidung die optischen Axen bestimmen musste), schießt das Platinsalz des Trimethyl-*i*-butylumchlorids sofort in langen, doppelbrechenden Nadeln an. Als aber Verfasser dieses Salz in messbaren Krystallen erhalten wollte, resultirten Octaëder, welche den regulären sehr ähnlich waren und nur schwache Doppelbrechung zeigten: das Salz ist also dimorph. Die octaëdrischen Krystalle gehen beim Umkrystallisiren aus Alkohol oder Salzsäure nicht wieder in die ursprünglichen Nadeln über. Wenn man die Octaëder jedoch in wässriger Lösung durch Schwefelwasserstoff von Platin befreit, so liefert das in Lösung verbliebene Chlorid mit Platinchlorid ein Gemenge von nadeligem mit octaëdrischem Platinsalz: offenbar ist durch die bei der Entfernung des Platins verbrauchte Zeit und Wärme das ursprüngliche Chlorid theilweise wieder verändert worden; in der That konnte man, als man das Platinsalz durch Silberoxyd von Chlor und Platin zugleich befreite, die filtrirte Lösung der Am-

moniumbase mit Salzsäure neutralisirte, im Vacuum einengte und mit Platinchlorid versetzte, sofort das octaëdrische Platinsalz erhalten. Somit existiren nicht bloß zwei Chlorplatinate, sondern auch zwei Chloride, und zwar entspricht das beständige Chlorid dem unbeständigen Platinsalz; — Das octaëdrische Platinsalz geht in das nadelförmige über, wenn man ersteres mit überschüssigem, unbeständigem Chlorid, besonders in angesäuerter Lösung, stehen lässt. (Vergl. hierzu die Controverse über die Isomerie des Trimethylbenzylumjodids, V. Meyer und Ladenburg, *diese Berichte* X.)

Gabriel.

**Ueber die verschiedenen Rechts-, Links- und Traubenbornylphenylurethane und über die Isobornylphenylurethane**, von A. Haller (*Compt. rend.* 110, 149—152). Um die in der letzten Mittheilung (*diese Berichte* XXII, Ref. 685) beschriebenen beständigen ( $\alpha$ )- und unbeständigen ( $\beta$ )-Camphole zu charakterisiren, hat sie Verfasser mit Phenylcyanat in die Bornylphenylurethane übergeführt:  $C_{10}H_{17}OH + C_6H_5NCO = C_{10}H_{17}O \cdot CO \cdot NHC_6H_5$  (vgl. Leuckart, *diese Berichte* XX, 115). Alle diese Urethane krystallisiren aus Alkohol in Nadeln; ihre Drehung wurde in Toluollösung ( $\frac{1}{5}$  Mol. pro 1 L enthaltend) bestimmt.

	Schmp.	$[\alpha]_D$
I. + Bornylphenylmethan, $\alpha$ . . .	137° 75	+ 34° 22
II. — » $\alpha$ . . .	137° 25	— 34° 79
III. — » $\beta$ . . .	130° 05	— 56° 77
IV. Traubenbornylphenylmethan, $\alpha^+$ $\alpha^-$ . . .	140°	0
V. Mischung von I und II . . .	140°	0
VI. Bornylphenylurethan aus $\alpha^+$ $\beta^-$ . . .	133°	— 7° 50
VII. » » $\alpha^-$ $\beta^+$ . . .	132° 6	+ 7° 32.

Während ferner das  $\beta$ -Isocamphol in verschiedenen Lösungsmitteln verschiedene Drehung zeigt (vergl. l. c.), besitzt das aus ihm bereitete Urethan die gleiche Drehung ( $-56^\circ 77$ ) in Toluol wie in Alkohol: demnach scheint durch den Eingriff der verschiedenen Lösungsmittel in die asymmetrische Gruppe:  $C \cdot CH(OH) \cdot CH_2$  die verschiedene Drehung bedingt zu sein.

Gabriel.

**Ueber die Einwirkung des Bromwasserstoffs und der Schwefelsäure auf primäre Alkohole**, von L. Niemitowicz (*Monatsh. f. Chem.* 10, 813—828). Verfasser hat versucht, in einer Operation primären Alkoholen mit Vitriolöl Wasser zu entziehen und die entstandenen Olefine sofort mit Brom abzusättigen. Da nun Brom schwer vertheilbar ist und niedrig siedet, hat er ein Gemisch von Bromwasserstoffsäure ( $d = 1.49$ ) und concentrirter Schwefelsäure benutzt, welches freies Brom liefert. Zunächst wurde die Einwirkung

der beiden Säuren aufeinander studirt, wobei sich Folgendes ergab: 1) Je höher die Einwirkungstemperatur (beim Vermischen der beiden Säuren) ist, desto geringer ist die Zersetzung des Bromwasserstoffs, und umgekehrt wird in niederen Temperaturen mehr Brom frei; 2) die Menge des Wasserentziehungsmittels ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) begünstigt nur bis zu einem gewissen Grade die Bromentwicklung. Es erwies sich als zweckmässig, für die Darstellung der Alkylenbromide mindestens 4 Theile Vitriolöl auf 1 Theil Bromwasserstoffsäure ( $d = 1.49$ ) anzuwenden. — Ausser der beabsichtigten Bildung von Alkylenbromiden I:  $\text{RCH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Br}_2 = \text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CH}_2\text{BrR} + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ , findet auch die Reaction II:  $\text{RCH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HBr} = \text{RCH}_2 \cdot \text{SO}_3\text{H} + \text{H}_2\text{O} + \text{HBr} = \text{RCH}_2\text{Br} + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$  statt, und überdies entstehen höhere Bromide. Die Reaction II wird durch den von Vitriolöl nicht zerlegten Antheil des Bromwasserstoffs besorgt: so kann man Methyl- und Aethylalkohol fast ganz in Brommethyl- resp. -äthyl verwandeln. Aus den höheren Alkoholen entsteht dagegen vorwiegend Alkylenbromid, wenig Alkylbromid. Jeder Alkohol (ausgenommen Methyl- und Aethylalkohol) liefert bei einer bestimmten Temperatur (Dehydrattemperatur) eine Maximalausbeute an Dibromid; diese Dehydrattemperatur hängt ab von der Einwirkungsdauer und der Bromzahl (Menge des in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gelösten Broms) und liegt für Propyl- resp. *n*-Butyl resp. *i*-Butyl resp. *i*-Amylalkohol bezw. bei  $60^\circ$  resp.  $50^\circ$  resp.  $40^\circ$  resp.  $30^\circ$ . Erhalten wurden 1) aus Methylalkohol: Brommethyl und anscheinend Bromäthyl; 2) aus Aethylalkohol: Bromäthyl; 3) aus *n*-Propylalkohol: Propylenbromid vom Siedep.  $141.6^\circ$  (60 pCt. der Theorie), Propylbromid und Tribrompropan; 4) aus *n*-Butylalkohol: *n*-Butylbromid, *n*-Butylenbromid und Tribrombutan; 5) aus *i*-Butylalkohol: *i*-Butylbromid, *i*-Butylenbromid (30 pCt. der Theorie) und Tribrom-*i*-butan; 6) aus *i*-Amylalkohol: Amylbromid und Tribrompentan.

Gabriel.

**Ueber *o*-Nitrobenzylsulfid und Derivate desselben**, von Rudolf Jahoda (*Monatsh. f. Chem.* 10, 874—883). Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine erwärmte alkoholisch-ammoniakalische Lösung von *o*-Nitrobenzylchlorid scheidet sich *o*-Nitrobenzylsulfid,  $(\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2\text{S}$ , aus, welches aus Alkohol in blätterigen, federartig vereinten, monoklinen Krystallen anschießt, bei  $124^\circ$  schmilzt und durch Zinn und Salzsäure zu *o*-Amidobenzylsulfid,  $(\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2)_2\text{S}$ , reducirt wird. Letzteres stellt gelbe, schwach bräunliche, seidenglänzende Nadeln vom Schmp.  $70^\circ$  dar und bildet ein Chlorhydrat,  $(\text{C}_7\text{H}_8\text{N} \cdot \text{HCl})_2\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$  (rubinrothe Krystalle aus Alkohol), und ein gelbes Platinsalz. Das *o*-Nitrobenzylsulfid wird 1) durch concentrirte Salpetersäure (im Rohr bei  $100^\circ$  oder in 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur) oder durch Chamäleon in essigsaurer

Lösung oxydirt zum Sulfoxyd,  $(\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2\text{SO}$ , vom Schmelzpunkt 163—164°, und 2) durch rauchende Salpetersäure in 3 Stunden bei 150° übergeführt in das Sulfon,  $(\text{NO}_2\text{C}_7\text{H}_6)_2\text{SO}_2$  (seidenglänzende Nadelchen vom Schmp. ca. 200°). — In der alkoholischen Mutterlauge des *o*-Nitrobenzylsulfids ist das Disulfid,  $(\text{NO}_2\text{C}_7\text{H}_6)_2\text{S}_2$ , enthalten; es scheidet sich aus Alkohol in gelben Krystallen ab, riecht heftig, reizend, ist flüchtig mit Wasserdampf und schmilzt bei 47°.

Gabriel.

**Ueber die Verbindungen der flüchtigen Fettsäuren mit Phenolen**, von M. Nencki (*Monatsh. f. Chem.* 10, 906—907). Anlässlich der Publikation von Perkin sen. über die Bildung von Propionyl- resp. Butyrylphenol aus dem betreffenden Säurechlorid und Phenol (*diese Berichte* XXII, Ref. 746) erinnert Verfasser daran, dass er vor längerer Zeit aus Eisessig, Phenolen und Chlorzink Acetylphenole u. s. w. bereitet habe (*diese Berichte* XIV, 676, 1566, 1567; XV, 1578). Er hat nunmehr die Untersuchung wieder aufgenommen und aus Propion- resp. Butter- resp. Valeriansäure, Phenolen und Chlorzink die entsprechenden Oxyketone erhalten und wird sie genauer untersuchen.

Gabriel.

**Ueber die Zersetzung des Leims durch anaerobe Spaltpilze**, von Louis Selitrenny (*Monatsh. f. Chemie* 10, 908—917). Im Anschluss an Nencki's Untersuchung über die Zerlegung des Eiweisses durch anaerobe Spaltpilze (*diese Berichte* XXII, Ref. 701) hat Verfasser die Zersetzung des Leims durch die gleichen Mikroben und unter gleichen Bedingungen studirt. Dass das Leimmolekül einen aromatischen Kern enthält, ist seit Langem bekannt (vergl. Maly, *diese Berichte* XXII, Ref. 331); doch versuchte Schultze (*Zeitschr. f. physiol. Chemie* 9, 121) vergeblich, aus dem Rohleucin, welches er aus Gelatine, Zinnchlorür und Salzsäure bereitet hatte und welches bei der Oxydation mit Kaliumbichromat Benzoësäure lieferte, die gesuchte Phenylamidopropionsäure zu isoliren. Nun lässt aber die Beobachtung Nencki's (l. c.), dass die bei der anaerobiotischen Gährung des Eiweisses abgespaltene Phenylamidopropionsäure zu Phenylpropionsäure reducirt und nicht weiter verändert wird, erwarten, dass man der letzteren Säure bei der anaerobiotischen Vergährung des Leims begegnen werde.

Zur Verwendung kam reinste Gelatine und *Bacillus liquefaciens* Magnus; die beobachteten Producte waren: Methylmercaptan, Phenylpropionsäure<sup>1)</sup>, Glycocoll und als Hauptproduct das zähe, syrupöse,

<sup>1)</sup> Bei einer zweiten Gährung mit Rauschbrandbacillen, an welcher sich aber in Folge eines Unfalls auch fremde Organismen betheiligten, wurde statt der Phenylpropionsäure ein Gemisch von dieser Säure mit Phenyllessigsäure erhalten.

in absolutem Alkohol unlösliche Leimpepton. Letztere wird durch Salpetersäure zu Bernsteinsäure, dagegen durch Chamäleon zu Benzoösäure und Bernsteinsäure oxydirt. — Die Menge der aus 800 g Gelatine erhaltenen Phenylpropionsäure betrug ca. 6 g; berücksichtigt man die Verluste bei der Darstellung und Reinigung, so wird man annehmen können, dass aus dem Leim 1 pCt. Phenylamidopropionsäure entstanden ist. Da nun bei der Vergärung des Leims ca. die Hälfte desselben in krystalloide Producte, der Rest in Pepton verwandelt worden ist, so darf man wohl bei Spaltung des Leims in nur krystalloide Producte 2 — 3 pCt. Phenylamidopropionsäure erwarten. — Die von früheren Autoren bei der Oxydation des Leims beobachtete Benzoösäure (vergl. Maly, *diese Berichte* XXII, Ref. 331) stammt begreiflicher Weise aus der Phenylamidopropionsäure. Da weder *p*-Oxyphenylpropionsäure noch Skatolessigsäure (vergl. Nencki l. c.) noch deren Derivate beobachtet werden konnten, so liegt in dem Mangel dieser beiden aromatischen Stoffe ein wesentlicher Unterschied zwischen den eigentlichen Eiweissstoffen und Leim. Ein weiterer Unterschied zwischen den letztgenannten wird durch die relativen Mengen der fetten Amidosäuren im Molekül bedingt: so erhielt Nencki bei der Leimgärung über 12 pCt. Glycocoll, d. i. eine Ausbeute, welche aus den eigentlichen Eiweissstoffen nie erzielt wurde.

Gabriel.

• **Antwort auf die Entgegnung von K. Hazura**, von A. Saytzeff (*Journ. f. prakt. Chemie* 40, 419—421). Verfasser berichtigt die Angaben Hazura's (*diese Berichte* XXII, Ref. 743) bezüglich der Priorität bei der Untersuchung der Oxydation der Oelsäuren.

Schotten.

**Zur Richtigstellung**, von K. Peters (*Journ. f. prakt. Chemie* 40, 422—424). Berichtigung und Ergänzung der Angaben Hazura's in derselben Angelegenheit.

Schotten.

**Ueber die durch Kali aus den Halogenalkylaten des Papaverins entstehenden Basen**, von A. d. Claus (*Journ. f. prakt. Chemie* 40, 465 — 479). In der vorliegenden polemisch gehaltenen Abhandlung wiederholt der Verfasser seine bereits früher in einem Anhang zu einer gemeinschaftlich mit Edinger gemachten Publication (*diese Berichte* XXII, Ref. 102) ausgesprochenen Erfahrungen, nach welchen das Papaverin allerdings die von Goldschmidt (vergl. *diese Berichte* XXII, 755) ermittelte Zusammensetzung besitzt, andererseits aber die von Claus und Hültlin (*diese Berichte* XVIII, 1576) aus der unreinen Base dargestellten Derivate, vielleicht abgesehen von ganz untergeordneten Differenzen im Schmelzpunkt u. s. w., mit den nachträglich aus der reinen Base dargestellten Derivaten, namentlich was das chemische Verhalten anbetrifft, vollkommen übereinstimmen, in dem Sinne, dass

die Einwirkung des Kalis auf die Halogenalkylate des Papaverins genau so verläuft, wie auf diejenigen der Chinaalkaloide und des Narceins.

Schotten.

**Ueber einige Derivate des *m*-Dichlorchinons**, von Fr. Kehrmann und W. Tiesler (*Journ. f. prakt. Chemie* 40, 480—494). Das durch Oxydation von symmetrischem Trichlorphenol mit Chromsäure und Eisessig bei gewöhnlicher Temperatur hergestellte *m*-Dichlorchinon, Schmp. 121<sup>o</sup>, liefert, in kalter alkoholischer Lösung mit alkoholischer Kalilauge versetzt, im Verlauf einiger Stunden einen rothen krystallinischen Niederschlag. Derselbe besteht aus dem Kalisalz des Monochlor-*p*-dioxychinons; aber die Ausbeute beträgt nur 5—6 pCt. Eine 4—5 mal grössere erzielt man, wenn man durch Zusammengiessen von concentrirtem Ammoniak und einer alkoholischen *m*-Dichlorchinonlösung das bei 258—260<sup>o</sup> schmelzende Chlordioxychinondiimid,  $C_6HCl(NH)_2(OH)_2$ , herstellt und letzteres mit concentrirter Aetzkalilösung erwärmt. Das aus dem rothen Kalisalz durch Salzsäure in Freiheit gesetzte Monochlor-*p*-Dioxychinon,  $C_6HClO_2(OH)_2$ , bildet gelbrothe Krystalle, Schmp. 240<sup>o</sup>, löslich schon in kaltem Wasser, weit leichter in heissem, sehr leicht in Alkohol und in Aether. Das in *p*-Stellung zum Chlor befindliche Wasserstoffatom wird ausserordentlich leicht ersetzt. Aus dem Chlordioxychinon entsteht so unter der Einwirkung des Chlors Chloranilsäure oder Dichlordioxychinon, des Broms Bromchlordioxychinon, des Jods Jodechlordioxychinon, der salpetrigen Säure Nitroschlordioxychinon, der Salpetersäure Nitrochlordioxychinon. Bei der Reduction des Chlordioxychinondiimids mit Zinnchlorür erhält man das Chlorhydrat des Monochlor-*p*-Diamidohydrochinons,  $C_6HCl(OH)_2(NH_2 \cdot HCl)_2$ , nach Einleiten von Salzsäuregas in Krystallen, die in Wasser sehr leicht löslich sind. Die freie Base liess sich nicht darstellen, da sie sich sehr leicht oxydirt. Durch Kochen des Chlorhydrats mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid erhält man das Tetracetyl-*p*-Diamidochlorhydrochinon, Schmp. 255<sup>o</sup>. Beim Auflösen desselben in verdünnten Alkalien werden die den Hydroxylwasserstoff ersetzenden Acetylgruppen abgespalten; nach dem Ansäuern mit Salzsäure bleibt das Hydrochinon in Lösung und lässt sich durch Eisenchlorid in das Chlor-*p*-diacetamidochinon, Schmp. 225<sup>o</sup>, überführen. An die mitgetheilten Thatsachen schliessen sich Erörterungen über die Constitution der beschriebenen Verbindungen.

**Ueber einige Derivate des symmetrischen Dinitroresorcins**, von Fr. Kehrmann (*Journ. f. pr. Chem.* 40, 494—497). Zum Beweise, dass das in vorstehender Abhandlung beschriebene Chlordioxychinon wirklich ein Chorderivat des jüngst (*diese Berichte* XXI, 2374) von Nietzki und Schmidt dargestellten *p*-Dioxychinons ist, wurde es aus

dem bisher nicht bekannten Chlordinitroresorcine OH:Cl:OH:NO<sub>2</sub>:NO<sub>2</sub> = 1:2:3:4:6) hergestellt, welches letztere leicht durch Chloriren des Typke'schen Dinitroresorcins erhalten wird. Die Chlorirung geschah in Eisessiglösung. Das Chlordinitroresorcine krystallisirt aus Alkohol in hellgelben Prismen. Schmp. 181—182°. Durch vorsichtig ausgeführte Reduction mit Zinnchlorür in der Kälte erhält man das Chloramidoresorcine und, ohne letzteres zu isoliren, durch Behandlung der salzsauren Lösung mit Eisenchlorid oder der ammoniakalisch gemachten Lösung mit Luft das Chloramidooxychinonimid (O:NH = 1:4). Das letztere scheidet sich aus saurer Lösung in Gestalt braunvioletter, in Wasser und verdünnten Säuren fast unlöslicher Nadeln ab; in Alkalien löst es sich mit carminrother Farbe. Es bildet mit Säuren und Alkalien krystallisirte Salze und unterscheidet sich hierdurch, wie durch Farbe und Löslichkeit, von dem oben beschriebenen Isomeren, dem Chlordioxychinonimid. Kurzes Kochen der alkalischen, nicht aber der sauren, Lösung führt es in das Chlordioxychinon über.

Schotten.

Ueber einige von den Glycinen derivirende Lactone, von P. W. Abenius (*Journ. f. prakt. Chem.* 40, 498—504). Kocht man Chloracetphenylglycine (*diese Berichte* XXI, Ref. 830) mit Sodalösung, so erhält man unter Ersatz des Chlors durch Hydroxyl das Glycolylphenylglycine, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N(COCH<sub>2</sub>OH)(CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>H). Aus der angesäuerten Lösung mit Aether oder Chloroform extrahirt und aus einer Mischung von Benzol mit wenig Alkohol umkrystallisirt, erscheint es in rhombischen Tafeln, Schmp. 127—128°, leicht löslich in Wasser und Alkohol. Das Calciumsalz krystallisirt mit 6, das Baryumsalz mit 7 Mol. aq. Erhitzt man das Glycine auf etwa 160°, so geht es unter Wasserabgabe in das bei 169° schmelzende, aus Alkohol in Nadeln krystallisirende Anhydro-Glycolylphenylglycine, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.N< $\begin{matrix} \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \end{matrix}$ >O, über. In die alkoholische Lösung eingeleitetes Ammoniak verwandelt dasselbe in Glycolylphenylglycinamid, Schmp. 128°. Die entsprechenden Umsetzungen wurden mit dem Chloracet-*o*-tolylglycine (*loc. cit.*) ausgeführt und es wurden auf diese Weise dargestellt: Glycolyl-*o*-tolylglycine, Schmp. 143—144°; dessen Anhydrid, Schmp. 108—109°; Amid, Schmp. 152°. Der Versuch, aus diesem Amid durch Erhitzen mit Schwefelsäure das *o*-Tolyl-diacidihydropiazin darzustellen, führte nicht zu der gewünschten Abspaltung von Wasser.

Schotten.

Untersuchungen aus der Furfurangruppe I. Ueber die angeblichen Isomeren der Brenzschleimsäure und des Furfurols, von V. Oliveri und A. Peratoner (*Gazz. Chim.* XIX, 633—639). Von der Theorie sind zwei Furfuranmonocarbonsäuren angezeigt,

während man in der Literatur die Isomeren Isobrenzschleimsäure, und  $\beta$ -Brenzschleimsäure neben der Brenzschleimsäure erwähnt findet. Erstere wurde von Limpricht (*Lieb. Ann.* 165, 256) in kleiner Menge neben der Brenzschleimsäure bei der trockenen Destillation der Schleimsäure erhalten. Die Verfasser zeigen, dass diese Beobachtung irrig war, und dass bei diesem Process, selbst bei Ausführung in grösserem Maassstabe ausser einer geringen öligen Beimengung nichts als die gewöhnliche Brenzschleimsäure entsteht. Das geeignetste Krystallisationsmittel zur Entfernung des verunreinigenden Oeles ist Benzol. Die  $\beta$ -Brenzschleimsäure wurde von Stenhouse (*Lieb. Ann.* 74, 284) aus Fucusol, dem durch Destillation von Algen und Flechten mit verdünnter Schwefelsäure entstehenden Aldehyde, erhalten. Verfasser zeigen, dass das Fucusol — durch Destillation von *Cetraria islandica* mit verdünnter Schwefelsäure erhalten — mit Furfurol vollkommen identisch ist, mithin auch die  $\beta$ -Brenzschleimsäure mit der gewöhnlichen Brenzschleimsäure zusammenfällt. Es sind also die Ergebnisse zu denen die Verfasser gelangt sind, dieselben wie diejenigen, welche fast gleichzeitig von K. Bieler und B. Tollens (*Chem. Zeit.* 1889, 956 und *diese Berichte* XXII, 3062) mitgetheilt worden sind. Die von den Letzteren im rohen Fucusol gefundene kleine Beimengung von Methylfurfurol, welche wohl den Irrthum von Stenhouse veranlasste, wird von den Verfassern nicht erwähnt.

Foerster.

**Untersuchungen über die Pyrazolgruppe. Ueber einige Derivate des Trimethylenphenyldiamins (5. Mittheilung),** von L. Albiano (*Gazz. chim.* XIX, 688—692). Wie bereits *diese Berichte* XXII, 238c vom Verfasser mitgetheilt ist, entsteht durch Einwirkung von Natrium und Alkohol auf N-Phenylpyrazol — neben dem entsprechenden Pyrazolin — unter Sprengung des Ringes Trimethylenphenyldiamin. Durch Oxalsäure fällt man die Base in Gestalt ihres Oxalates, welches alsbald rein erhalten wird. (Ausbeute 45 pCt. der Theorie.) Die freie Base siedet bei 758.1 mm Druck (bei 0°) bei 281—282°, ihre Dichte ist bei 0° 1.0356, bei 15° 1.0256, bei 99.8° 0.9573. In Aether und Alkohol ist sie löslich, 300 Theile Wasser nehmen 1 Theil Base auf; ihre salzsaure Lösung wird von Kaliumwismuthjodid nicht gefällt. Das bernsteinsäure Salz ist in Wasser sehr leicht, in Alkohol weniger löslich, unlöslich in Aether und Alkoholäther. Schmp. 100—102°. Durch Behandeln mit Benzoylchlorid und Natronlauge giebt letzteres Salz quantitativ Dibenzoyltrimethylen-diamin, schöne weisse Blättchen mit einem Stich in's Röthliche, die in Wasser unlöslich, in Alkohol löslich sind und bei 96.5° bis 97.5° schmelzen. Mit Schwefelkohlenstoff giebt die Base das trimethylenphenylsulfocarbaminsäure Trimethylenphenyldiamin, welches aus Wasser in glänzend weissen Blättchen krystallisirt

die in kaltem Wasser wenig, in Alkohol unlöslich sind und sich unter Gasentwicklung bei 116° zersetzen. Quecksilberchlorid erzeugt einen weissen Niederschlag, der beim Kochen Schwefelquecksilber abscheidet und nach dem Trocknen sich bei 210—220° zersetzt, indem eine schwach senförlartig riechende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit übergeht, deren weitere Untersuchung jedoch durch Substanzmangel verhindert wurde.

Foerster.

**Ueber Nitroderivate der Indole**, von C. Zatto (*Atti d. R. Acc. d. Lincei Rndct.* 1889, I. Sem. 376—378). Nitriert man Methylketol mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1.5 in der Kälte und lässt die resultierende Substanz aus Alkohol, dem etwas Wasser zugesetzt wird, krystallisiren, so erhält man gelbe Nadeln eines Dinitromethylketols, welches sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen, zersetzt, in Wasser, Benzol und Chloroform wenig, in Alkohol, Essigäther und Eisessig leicht löslich ist und schwach saure Reaction besitzt. Aus seiner alkalischen Lösung erhält man ein gelbes Silbersalz. Salpetersäure vom spec. Gew. 1.47 greift Methylketol nur langsam an, beim Erwärmen resultirt ebenfalls ein Dinitroproduct, welches amorph ist und etwas andere Löslichkeitsverhältnisse zeigte, als das erstgenannte. Ueber die Constitution dieser Verbindungen, sowie über ihre Oxydations- und Reductionsproducte werden weitere Mittheilungen versprochen.

Foerster.

**Ueber das *m*-benzoldisulfosaure Kalium**, von M. Zenani (*Atti d. R. Acc. d. Lincei Rndct.* 1889, I. Sem. 378—380). Das *m*-benzoldisulfosaure Kalium krystallisirt mit 1 H<sub>2</sub>O, ist in Alkohol unlöslich, 100 Theile Wasser lösen 105.772 Theile des Salzes. Dasselbe bleibt bis 228° unzersetzt. Das Krystallsystem ist monosymmetrisch: *a* : *b* : *c* = 1.5659 : 1 : 1.8740. Beobachtete Formen (110) (001) (120) (011) ( $\bar{1}11$ ), wovon (110) überwiegt.

Foerster.

## Physiologische Chemie.

**Ueber den Einfluss der salinischen Abführmittel auf den Gaswechsel des Menschen**, von A. Loewy (*Arch. f. d. ges. Physiol.* 43, 515—532). Versuche von Zuntz und von Mehring (*diese Berichte* XVII, Ref. 51) an Thieren sprechen dafür, dass die unmittelbar nach Nahrungsaufnahme zu beobachtende Steigerung des Gaswechsels durch die Arbeit des Verdauungskanales (d. h. seiner