

Organische Chemie.

Das Nononaphten und seine Derivate, von M. Konowalow (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1890 [1] 4—23 und 118—148). Mit dem Namen »Naphtene« bezeichnen Markownikow und seine Schüler Kohlenwasserstoffe der allgemeinen Formel $C_n H_{2n}$ mit den Eigenschaften von gesättigten Verbindungen (vergl. *diese Berichte* XX, 1850 b). Konowalow isolirte aus kaukasischem Petroleum das Nononaphten $C_9 H_{18}$ (Hexahydropseudocumol nach Beilstein und Kurbatow). Den früheren Angaben (*diese Berichte* XVIII, Ref. 186) sei Folgendes hinzugefügt. Im Allgemeinen verhalten sich die Naphtene nicht so indifferent gegen Reagentien, wie bisher angenommen wurde. Das untersuchte Nononaphten, das, wie aus dem Studium der Derivate hervorging, nicht absolut rein war, sondern geringe Mengen von nicht zu entfernenden aliphatischen Kohlenwasserstoffen enthielt, löst sich in einem grossen Ueberschuss von rauchender Schwefelsäure vollständig auf, unter Bildung von Pseudocumolsulfonsäuren. Brom wirkt bei Gegenwart von wenig $AlBr_3$ energisch ein; durch wiederholtes Bromiren wurden 7 pCt. des Kohlenwasserstoffs in Tribrompseudocumol übergeführt. Von den durch Erhitzen mit concentrirter Jodwasserstoffsäure auf 160° erhaltenen Jodiden siedet die Hauptfraction bei $108 - 111^\circ$ unter einem Druck von 200 mm, ihr spec. Gewicht ist = 1.4228 bei 0° . Aus dem Jodid wird durch Behandeln mit Eisessig und Silberacetat der zwischen 200 und 219° siedende Essigsäureester, $C_2 H_3 O_2 \cdot C_9 H_{17}$, erhalten. Die bei $208 - 212^\circ$ siedende Fraction lieferte beim Verseifen den Nononaphtylalkohol $C_9 H_{17} \cdot OH$. Derselbe ist flüssig, siedet bei $189 - 192^\circ$ und besitzt das spec. Gew. 0.9111 bei 0° . Zum Vergleich wurde aus dem Alkohol und Phosphorpentachlorid das reine Nononaphtylchlorid dargestellt; es zeigte denselben Siedepunkt $185 - 187^\circ$, wie das durch directes Chloriren des Kohlenwasserstoffs erhaltene. Durch Einwirkung von Silberoxyd auf eine ätherische Lösung des Jodids entsteht der Aether $(C_9 H_{17})_2 O$, der durch Destillation über metallischem Natrium vollkommen rein erhalten wird und dann bei 300.5° (corr.) siedet. Die Oxydation des Nononaphtens mit Chromsäuregemisch führte zu einem Gemenge verschiedener Säuren mit niederem Kohlenstoffgehalt, darunter Essigsäure und Bernsteinsäure. Salpetersäure wirkt theils oxydirend, theils nitrirend. Die Oxydationsproducte wurden nicht näher untersucht. Während eine Säure vom spec. Gew. 1.4 in der Kälte so gut wie gar nicht einwirkt, findet ein Ersatz von Wasserstoff durch die Nitrogruppe schon durch sehr verdünnte Salpetersäure statt. Bei 5 stündigem Erhitzen von 5 ccm Nononaphten mit 20 ccm Salpetersäure (spec. Gew. 1.38) und 40 ccm

Wasser auf 120—130° entsteht, unter Abspaltung von CH₃, unter Anderm ein Nitroderivat C₈H₁₅NO₂. Dasselbe stellt eine schwach gelbliche Flüssigkeit dar, die unter geringer Zersetzung bei 218—220° siedet und durch Reduction mit Zinn und Salzsäure in eine dem Coniin isomere Base C₈H₁₅NH₂ übergeht. Die stark nach Coniin riechende Base siedet bei 170—174°, ihr spec. Gew. = 0.8727 bei 0°; sie ist eine starke Base, zieht CO₂ aus der Luft an u. s. w. Die Hoffmann'sche Reaction giebt sie nur sehr schwach.

Grosset.

Ueber die Tetramethyldicarbonsäuren, von W. Markownikow (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1890 [1] 279—290). Die von Markownikow durch Einwirkung von trockenem Natriumäthylat auf α -Chlorpropionsäure erhaltene *p*-Tetryldicarbonsäure CO₂H . CH . CH₂

CH₂ . CH . CO₂H ist, ebenso wie Itaconsäure, *p*-Diäthylbernsteinsäure etc., nicht im Stande, ein eigenes Anhydrid zu bilden; es entsteht stets das Anhydrid der isomeren *o*-Säure. Der beste Weg zur Darstellung des Anhydrids ist der folgende: Man übergiesst das Silbersalz der *p*-Tetryldicarbonsäure mit absolutem Aether, fügt darauf in kleinen Portionen weniger als die theoretische Menge Acetylchlorid hinzu und erwärmt das Ganze 5 Stunden lang am Kühler; nach dem Verdunsten der ätherischen Lösung über Schwefelsäure hinterbleibt das gemischte Anhydrid C₄H₆(CO₂ . C₂H₃O)₂ als dicker Syrup, der bei der Destillation in Essigsäure und *o*-Tetryldicarbonsäureanhydrid zerfällt. Letzteres bildet feine Nadelchen, die bei 49—50° schmelzen und bei 254—255° (corr.) sieden. Beim Behandeln mit Wasser liefert dies Anhydrid ausschliesslich *o*-Tetryldicarbonsäure, CH₂ . CH . CO₂H

, die in kleinen Blättchen oder Prismen vom Schmelzpunkt 138—139° krystallisirt und sich bei 21° in 2.9 Th. Wasser löst (die *p*-Säure erfordert zur Lösung 26 Th. Wasser). Die Säure siedet unter Uebergang in das Anhydrid bei 252°. Von Salzen wurden analysirt das Baryumsalz, Ba . C₆H₆O₄ + 2H₂O und das Silbersalz, Ag₂ . C₆H₆O₄. Ob diese Säure identisch ist mit der von Perkin (*diese Berichte* XIX, 2042b) erhaltenen, liess sich noch nicht endgültig feststellen.

Grosset.

Ueber den Sättigungsgrad des Rechtsterpens aus russischem Terpentin von A. Schtschukarew (*Journ. d. russ. phys.-chem. Ges.* 1890 (1) 290—296). Verfasser liess eine Lösung von Brom in Chloroform auf Rechtsterpen, gleichfalls in Chloroform gelöst, einwirken und bestimmte das in Reaction getretene Brom durch Titration. Bei Anwendung von überschüssigem Brom bildet sich eine unbeständige Verbindung C₁₀H₁₆Br₄, die sich z. Th. in C₁₀H₁₅Br₃ und HBr spaltet.

Grosset.

Reduction des Terpinhydrats von A. Sechtschukarew (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1890 (1) 296—298). Terpinhydrat wurde mit Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1.7—1.9) auf 210° erhitzt und das Product im Dampfstrom destillirt. Der mit Wasserdämpfen flüchtige Antheil zeigte die Zusammensetzung $C_{10}H_{20}$. Sein Siedepunkt lag bei 168—170° (i. D.); das specifische Gewicht betrug 0.797 bei 15°. Der erhaltene Kohlenwasserstoff ist daher wohl identisch mit der von Montgolfier (später auch von Berkenheim u. A. durch Reduction des Menthols) erhaltenen Verbindung. Grosset.

Umwandlung der Maleinsäure in Fumarsäure von S. Tanatar (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1890 (1) 310—312). Maleinsäure geht glatt in Fumarsäure über, wenn man sie für sich im Rohr, oder in 10—30 procentiger, wässriger Lösung auf 200—220° erhitzt. Tanatar weist darauf hin, dass die Ansichten von Wislicenus auf die Erklärung dieser Umwandlung nicht anwendbar sind, besonders da Aepfelsäure, mit Wasser auf 200—220° erhitzt, keine Fumarsäure gab. Grosset.

Ueber Amethylcamphophenolsulfon und ein gelbgefärbtes Tetranitroderivat, von P. Cazeneuve (*Compt. rend.* 110, 961—964). Verfasser nennt die letzthin (*diese Berichte* XXIII, Ref. 384) beschriebene Reihe von Körpern Camphosulfophenole, und bezeichnet speciell die Verbindung $C_9H_{12}SO_2 \cdot (OH)_2O$, weil sie nach der Gleichung: $C_{10}H_{13}ClO + H_2SO_4 = C_9H_{12}(SO_2)(OH)_2O + CH_3Cl$, d. h. unter Abspaltung von Methyl entstanden ist, als Amethylcamphophenolsulfon; letzteres bildet cholesterinähnliche Blättchen, löst sich in Wasser, weniger in Alkohol, nicht in Benzol etc., schmilzt nicht, giebt das Salz $C_9H_{12}SO_2 \cdot O_2Ba \cdot O$, liefert mit Essigsäureanhydrid die krystallisirte Verbindung $C_9H_{12}(SO_2)OH(OC_2H_3O) \cdot 2H_2O$ und mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat den Ester $C_9H_{12}(SO_2)(OC_2H_3O)_2O$. Das Tetranitroproduct $C_9H_9(NO_2)_3(SO_2)(OH)(ON_2O)O$ krystallisirt aus Alkohol in gelben Nadeln, schmilzt bei 87°, erstarrt bei 80°, liefert ein orangefarbiges Barytsalz und färbt Seide gelb resp. orange-gelb. Gabriel.

Untersuchungen über das Cinchonamin, ein neues Alkaloid der Chinarinde, von Arnaud (*Ann. Chim. Phys.* [6], 19, 93—131). Diese Veröffentlichung bringt in ausführlicher Weise die älteren Arbeiten des Verfassers über Cinchonamin, welche in *diesen Berichten* XIV, 2693 b und XVI, 2522 b, wiedergegeben sind. Die Ergebnisse der späteren grösseren Arbeit von O. Hesse: »Ueber die Rinde von *Remijia Purdieana* Wedd. und ihre Alkaloide« (*diese Berichte* XVII, Ref. 493) werden, sofern sich dieselben auf Cinchonamin erstrecken, vom Verfasser bestätigt. — Weiterhin sind folgende Thatsachen ermittelt

worden. Bei der Destillation der Base mit Kalihydrat entwickelt sich Ammoniak und eine röthliche harzige Substanz, welche Geruch und Reactionen der Chinolinbasen zeigt. — Im Gegensatze zu dem isomeren Hydrocinchonin wird Cinchonamin schon in der Kälte leicht von Permanganat oxydirt. Es entsteht Ameisensäure und eine nicht flüchtige Substanz. — Die Schwerlöslichkeit des Cinchonaminnitrates kann zum Nachweise der Salpetersäure dienen. Versetzt man eine Lösung, welche $\frac{1}{1000}$ Kaliumnitrat enthält, mit einer schwach sauren Lösung von Cinchonaminchlorhydrat, so findet man nach einigen Stunden einen krystallischen Niederschlag. Zur quantitativen Bestimmung der Salpetersäure wurde folgendes Verfahren ausgearbeitet. Die Lösung, welche das Nitrat enthält, wird sorgfältig mit Natron oder Schwefelsäure neutralisirt, dann durch essigsaures Silber das Chlor ausgefällt und der kleine Ueberschuss an Silberacetat mit Natriumphosphat entfernt. Die filtrirte Flüssigkeit wird nun nahe zur Trockne eingedampft, erforderlichen Falles nochmals filtrirt, mit einem Tropfen verdünnter Essigsäure leicht angesäuert und kochend mit einer warmen Lösung von Cinchonaminsulfat gefällt. Das Nitrat fällt sofort krystallisch nieder. Man lässt etwa zwölf Stunden an einem kühlen Orte stehen, giebt dann den Niederschlag auf ein gewogenes Filter, wäscht denselben anfänglich mit einer bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten Lösung von Cinchonaminnitrat (um den Ueberschuss des zur Fällung benützten Sulfates zu entfernen) und beendet die Waschung mit einer sehr geringen Menge kalten Wassers. Das Filter wird bei 100° getrocknet und gewogen. 359 Gewichtstheile des Nitrates entsprechen 54 Thl. Salpetersäureanhydrid. Das Verfahren eignet sich besonders zur Bestimmung der Salpetersäure in Pflanzensäften. Schertel.

Ueber Chlornitroanisole, von Louis Hugounenq (*Bull. soc. chim.* [3], 3, 318—321). Wird krystallisirtes Dichloranisol in einzelnen Portionen in sein fünffaches Gewicht rauchende, auf 2—3° abgekühlte Salpetersäure eingetragen, so erhält man ohne Verluste Dichlormononitroanisole, welches in fast farblosen Nadeln krystallisirt, die bei 44° schmelzen und bei 260° sieden. Durch Erhitzen mit concentrirter Jodwasserstoffsäure auf 135° im geschlossenen Rohre wird es in das bei 121° schmelzende Dichlornitrophenol verwaandelt. Dichlordinitroanisole wird gewonnen, wenn die vorher beschriebene Verbindung mehrere Stunden in einer Mischung von Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure auf 70° erwärmt wird. Es bildet orthorhombische Prismen, die bei 68° schmelzen. Ueberlässt man Trichloranisole ($\text{OCH}_3 : \text{Cl} : \text{Cl} : \text{Cl} = 1 : 2 : 4 : 6$) mehrere Tage bei gewöhnlicher Temperatur der Einwirkung der sechsfachen Menge rauchender Salpetersäure, die mit dem gleichen Gewichte Schwefel-

säure versetzt ist, so bildet sich Trichlormononitroanisol, welches aus Alkohol in schönen Nadeln krystallisirt und bei 48.5° schmilzt. Lässt man die Einwirkung bei $70-80^{\circ}$ vor sich gehen, so erhält man Trichlordinitroanisol, welches bei $95-96^{\circ}$ schmilzt und aus Chloroform in dicken triklinen Prismen zurückbleibt.

Schertel.

Ueber einige Producte der Destillation des Holzes, von Vladesco (*Bull. soc. chim.* [3], 3, 510—514). Aus einem bei der Rectification des Holzgeistes gewonnenen, zwischen 85 und 140° siedenden Producte wurde ein in Wasser unlöslicher Antheil abgeschieden, der mit Natriumbisulfit sich verbindet und aus Methylpropylketon besteht. Der in Wasser lösliche Theil wurde als Methyläthylketon erkannt. In der in Wasser unlöslichen Fraction befand sich auch ein Gemenge von Toluol und Xylol. Eine zweite Probe gleichen Ursprunges enthielt dieselben Bestandtheile, wie die erste; doch war darin der Methyläthylketon weit reichlicher vertreten.

Schertel.

Ueber die Weine aus getrockneten Trauben und ihren Gehalt an Stickstoff, von P. Cazeneuve und L. Ducher (*Bull. soc. chim.* [3], 3, 514—518). Weisser süsßer spanischer Wein, aus Trauben gepresst, enthielt im Liter $1.085-1.106$ g Stickstoff, Wein aus getrockneten Trauben derselben Standorte $1.424-1.523$ g Stickstoff im Liter. Herbe Weine zeigten diese Differenz nicht.

Schertel.

Identität der Oxytetrinsäure und Mesaconsäure, von Ch. Cloëz (*Bull. soc. chim.* [3], 3, 602—605). Gorbow (*diese Berichte XXI*, Ref. 180) hat die Identität der Oxytetrinsäure mit der Mesaconsäure vermuthet. Vergleichende Versuche des Verfassers haben nun, einige Angaben von Demarçay berichtend, diese Identität erwiesen. Oxytetrinsäure schmolz bei $201-202^{\circ}$, Mesaconsäure bei 202° . 100 Th. Wasser lösten bei 18° 2.9 Th. Oxytetrinsäure, 2.8 Th. Mesaconsäure. Beide Säuren verflüchtigen sich ohne Zersetzung. Mit Eisenchlorid in der Wärme behandelt, liefern beide braune gallertige Massen. Durch Brom werden beide bei 100° in die bei $170-171^{\circ}$ schmelzende Mesadibrompyroweinsäure übergeführt. Auch mit Chloracetyl liefern beide identische Producte. Verfasser stellt Vermuthungen auf, wie die von ihm beobachtete Bildung der Oxytetrinsäure (siehe *diese Berichte XXIII*, Ref. 284) mit der Constitution der Mesaconsäure vereinbart werden kann.

Schertel.