

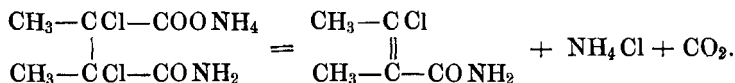
(Norwegen). Die Reactionen wurden vorgenommen in einem stählernen, innen platinirten Rohre bei 500°; die Versuchsdauer betrug 14—16 (bei schwer angreifbaren Mineralien etwa 60) Stunden. Es entstanden die in der Ueberschrift genannten Mineralien. Gabriel.

## Organische Chemie.

Beiträge zur Kenntniss der zwischen den Ketonsäuren und Sulfo-carbonsäuren bestehenden Analogien, von A. Rössing (*Journ. f. prakt. Chem.* 41, 369—396). Die  $\beta$ -Sulfo-carbonsäuren erleiden unter der Einwirkung von Säuren und Alkalien keine Säurespaltung, wie sie bei den  $\beta$ -Ketonsäuren neben der Ketonspaltung auftritt; die Phenylsulfo-essigsäure,  $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ , beispielsweise zerfällt immer nur unter Bildung von Methylphenylsulfon und Kohlensäure. Das Metallatom des Natriumphenylsulfo-essigesters lässt sich durch Säurereste nicht substituiren. Substituirte Ester mit Acetyl- und Sulfo-gruppe an demselben Kohlenstoffatom sind auch nicht durch Einwirkung von benzolsulfo-saurem Natrium auf Mono- und Dichloracetessigester zu erhalten. Durch Einwirkung von Jod auf Natriumphenylsulfo-essigester bei Anwesenheit von Wasser in alkoholischer Lösung entsteht nicht diphenylsulfonirter Bernsteinsäure-ester, sondern nur Jodmethylphenylsulfon. Mono- und diphenylsulfonirte Bernsteinsäure lässt sich auch nicht durch Einwirkung von benzolsulfo-saurem Salz auf Mono- und Dibrombernsteinsäure herstellen. Chloroxalsäureester wirkt auf benzolsulfo-saures Natrium fast ausschliesslich unter Bildung von Kohlensäure, Benzoldisulfoxyd und Oxalsäurediäthylester ein; daneben entstehen nur geringe Mengen von Phenylsulfo-ketonsäureester. Salpetrige Säure erzeugt aus Phenylsulfo-essigsäure eine Verbindung  $(C_6H_5SO_2)_2NHO$ , Schmp. 99°, isomer mit der Dibenzsulfohydroxamsäure von Königs (*diese Berichte* XI, 615). Concentrirte Salpetersäure erzeugt aus Phenylsulfo-essigsäure Phenylnitrososulfon,  $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot NO$ , Schmp. 156°. Dasselbe wird durch Natriumamalgam unter Bildung von benzolsulfo-saurem Natrium und Natriumnitrit reducirt, von Zink- und Essigsäure unter Bildung von Benzolsulfo-säure und Ammoniak. Schotten.

Zur Kenntniss des  $\alpha$ -Dichlorsubstitutes der symmetrischen Dimethylbernsteinsäure, von R. Otto und G. Holst (*Journ. f. prakt. Chem.* 41, 460—483). Die Umwandlung der  $\alpha$ -Dichlorpropion-

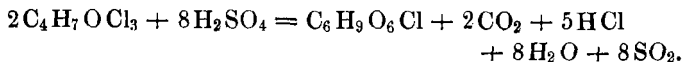
säure in ein Gemisch von  $\alpha$ -Dichlor-*s*-dimethylbernsteinsäure und Pyrocinchonsäure mit Hilfe von sogen. molecularem Silber wurde nach einer von der früher angegebenen (*diese Berichte* X, 1503 und XVIII, 825) in den Einzelheiten etwas abweichenden Methode ausgeführt. Das mittelst Acetylchlorids hergestellte Anhydrid der Dichlordimethylbernsteinsäure geht bei der Behandlung mit Wasser lediglich wieder in die genannte Säure über; eine geometrisch isomere Säure entsteht nicht. Durch kaltes alkoholisches Ammoniak wird das Anhydrid der Dichlordimethylbernsteinsäure in das Ammoniumsalz der  $\alpha$ -Dichlor-*s*-dimethylsuccinaminsäure verwandelt. Erwärmt man das letztere mit 50 procentigem Alkohol, so zerfällt es in Chlorammonium, Kohlensäure und das bei  $108^{\circ}$  schmelzende Chlortiglinsäureamid



Beim Erwärmen der wässrigen Lösung des Alkalisalzes der Dichlordimethylbernsteinsäure entsteht Methyläthylketon und zwei geometrisch isomere  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -chlorcrotonsäuren (Chlortiglinsäuren) Schmp.  $73^{\circ}$  und  $55^{\circ}$ , während beim Erhitzen der freien Säure mit Wasser im Rohr auf  $120^{\circ}$  neben Methyläthylketon nur die bei  $73^{\circ}$  schmelzende Säure entsteht, welche übrigens mit der von Rücker (vergl. *Lieb. Ann.* 219, 322) dargestellten Säure identisch ist. Mit rauchender Salzsäure im Rohr auf  $140\text{—}150^{\circ}$  erhitzt, spaltet die  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -chlorcrotonsäure Kohlensäure ab und gleichzeitig bildet sich ein Oel, wahrscheinlich Dichlorbutan. Bei niedrigerer Temperatur findet eine Einwirkung nicht statt.

Schotten.

Beiträge zur Kenntniss des Acetonchloroforms, Chlorisobuttersäuretrichlorids und des Acetonchloroformäthers, von C. Willgerodt und S. Schiff (*Journ. f. prakt. Chem.* 41, 515—526). Erwärmt man Acetonchloroform mit dem zehnfachen Gewicht concentrirter Schwefelsäure mehrere Stunden auf dem Wasserbad, versetzt dann mit Wasser und schüttelt mit Aether, so extrahirt man die Chlorhydroxyätherpropionsäure,  $\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_6\text{Cl}$ , entstanden wahrscheinlich nach folgender Gleichung:



Die Säure bildet grosse, weisse, federförmige Krystalle; sie schmilzt bei  $31.5^{\circ}$  und siedet bei  $183^{\circ}$ . Sie ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich. Die Säure ist zweibasisch; Baryt-, Blei- und Kupfersalz krystallisiren mit je 2 Molekülen Wasser. Beim Erwärmen mit Kalilauge geht die Säure in die zweibasische Aetheräthyliden-

milchsäure,  $C_6H_{10}O_7$ , über, eine syrupartige Flüssigkeit. Concentrirte Phosphorsäure erzeugt aus Acetonchloroform Ester der Phosphorsäure; Salzsäuregas übt auf die Chloroformlösung von Acetonchloroform keine Einwirkung aus; rauchende Salpetersäure löst Acetonchloroform in der Kälte unverändert auf; beim Erwärmen erfolgt unter Entwicklung von Kohlensäure und Chlor vollständige Zersetzung. Heisse alkoholisch-wässrige Kalilauge erzeugt aus Acetonchloroform das Kalisalz der  $\alpha$ -Oxyisobuttersäure, Schmp.  $79^\circ$ ; Ammoniak erzeugt einen intensiv riechenden, noch nicht näher untersuchten Körper; Anilin wirkt selbst bei hohen Temperaturen nicht ein; eine Anilinkalium-Anilininlösung erzeugt Phenylcarbylamin und Aceton. Jod und Natronlauge wirken auf Acetonchloroform unter Bildung von Jodoform, Kohlenoxyd und Ameisensäure. Unter der Einwirkung des Natriumacetessigesters entstehen aus dem Acetonchloroform drei Säuren, welche noch einer eingehenderen Untersuchung bedürfen. — Bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf eine Lösung von Chlorisobuttersäuretrichlorid in Benzol entsteht das unsymmetrische Dimethyltetraphenyläthan, eine bei  $272^\circ$  siedende Flüssigkeit; bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf eine Lösung des Acetonchloroformäthers in Benzol entsteht der bei  $262^\circ$  siedende Tetramethylhexaphenyläthyläther. Alkoholische Kalilauge verwandelt den Acetonchloroformäther in ein bei  $166^\circ$  siedendes Liquidum, welches als tertiärer Aether-iso-butyrrichlorid-isobuttersäureäthylester,  $C_{10}H_{17}Cl_3O_3$ , angesprochen wird.

Schotten.

**Untersuchung der Leinölsäure**, von A. Reformatzky (*Journ. f. prakt. Chem.* 41, 529—551). Die Leinölsäure, aus Leinöl nach der Methode von Schüler (*Lieb. Ann.* 101, 252) dargestellt und durch Ueberführen in den Aethylester gereinigt, hat nicht die bisher angenommene Zusammensetzung  $C_{16}H_{28}O_2$ , sondern  $C_{18}H_{32}O_2$ . Durch die aufeinander folgenden Behandlungen mit Jodwasserstoff und mit Zink und Salzsäure wird sie in Monojodstearinsäure, bezw. Stearinsäure, umgewandelt. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat geht sie in Tetraoxy-stearinsäure,  $C_{18}H_{32}O_2(OH)_4$ , Schmp.  $159$ — $161^\circ$ , über; in nur geringer Menge entsteht eine bei  $202^\circ$  schmelzende, nicht näher untersuchte Säure, eine bei  $173$ — $175^\circ$  schmelzende Hexaoxy-stearinsäure (?), Ameisensäure und Azelaänsäure. Verfasser bezweifelt die Annahme Hazura's und seiner Mitarbeiter (*diese Berichte* XXI, Ref. 436), dass die Leinölsäure keine einheitliche Substanz sei.

**Ueber die Chlorirungsproducte des Metaxylols**, von A. Claus und H. Burstert (*Journ. f. prakt. Chem.* 41, 552—563). Die Chlorirung wurde in einer Chloroformlösung ausgeführt mit ge-

pulvertem Eisen als Ueberträger und unter Abkühlung. Durch theilweises Uebertreiben mit Wasserdampf und durch fractionirte Destillation wurden folgende Producte isolirt: Monochlor-*m*-xylol (*diese Berichte* XVIII, 1371 und 1760), 4. 6-Dichlor-*m*-xylol, 4. 6. 2-Trichlor-*m*-xylol, Tetrachlor-*m*-xylol. Das Dichlorxylol bildet farblose perlmutterglänzende Blätter, Schmp. 68°, Sdp. 222°; leicht sublimirbar. Durch Erhitzen mit Salpetersäure 1.18 im Rohr auf 150° und viel weniger vollständig durch Kaliumpermanganat wird das Dichlorxylol zu 4. 6-Dichlor-*m*-toluylsäure, Schmp. 170°, oxydirt, welche noch näher untersucht werden soll. Durch Oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösung wird das Dichlorxylol in 4. 6-Dichlorisophtalsäure, Schmp. 280°, übergeführt. — Das Trichlor-*m*-xylol krystallisirt in farblosen glänzenden Nadeln, Schmp. 117°, zwischen 240 und 250° siedend, leicht sublimirbar. Als Oxydationsproduct desselben konnte bisher nur Trichlorisophtalsäure, Schmp. 223°, erhalten werden. — Das Tetrachlor-*m*-xylol krystallisirt aus einer Mischung von Alkohol und Chloroform in starken farblosen Nadeln, Schmp. 210°. Es ist mit Wasserdämpfen nicht flüchtig und nur zum Theil unzersetzt sublimirbar. Es ist nicht gelungen, eine oder beide Methylgruppen zu oxydiren, da die Oxydation stets unter weiter gehender Zersetzung verläuft.

Schotten.

**Methode zur Darstellung von Azohydrazinen und Polyazoverbindungen**, von C. Willgerodt [vorläufige Mittheilung] (*Journ. f. prakt. Chem.* 41, 563—565). Die vom Verfasser angebahnte Darstellungsweise mehrfach azotirter Verbindungen besteht darin, »Halogenazokörper durch Nitrirung umsetzbar mit Basen und somit auch mit Hydrazinen zu machen. Beim Zusammentreffen der zu verkettenden Körper spaltet sich in der bekannten Weise Salzsäure ab und es tritt der enthalogenirte Rest der Azoverbindung in die Amidgruppe der Base ein«. Eine Erläuterung dieser Darstellungsweise hat der Referent aus der Aufzählung der bereits dargestellten Körper leider nicht entnehmen können.

Schotten.

**Die Bestandtheile des Flachsens**, von C. F. Cross und E. J. Bevan (*Chem. Soc.* 1890 [I], 196—200). In dem alkoholischen Extract von Flachs fanden die Verfasser in Uebereinstimmung mit Hodges (*Proc. of the Royal Irish Acad.* 3, 460) Cerylalkohol; ausserdem ölige Körper mit den Eigenschaften der Ketone. Die Angabe Godefroy's (*Mitth. d. K. K. Techn. Ger. Mus.* 1888—89), dass die Cellulose des Flachsens von derjenigen der Baumwolle durch ihre Fähigkeit, neutrale Silberlösung in der Wärme zu reduciren, unterschieden sei, konnten die Verfasser nicht bestätigen; sie halten vielmehr beide Cellulosearten für chemisch identisch.

Schotten.

**Synthese aromatischer Amine mittelst Resorcin und Ammoniak**, von Alphons Seyewitz (*Moniteur scientif.* [4] 4, 240—246). Ueber die Gewinnung von *m*-Phenylendiamin und Dioxydiphenylamin siehe *diese Berichte* XXIII, Ref. 25 und Ref. 143. Das Verhalten eines noch nicht näher untersuchten braunen Farbstoffes gegen geheizte Fasern wird beschrieben.

Schertel.

**Ueber die *p*-Nitrosulfotoluolsäure**, von J. Hausser (*Bull. soc. chim.* [3], 3, 797). Das in langen, wasserfreien Prismen krystallisierende Ammoniaksalz der Säure wird selbst bei 100° weder von verdünnter noch von concentrirter Schwefelsäure zerlegt; ebenso verhält sich das Natriumsalz. Bringt man krystallisiertes Natrium- oder Ammoniumsulfat mit äquivalenten Mengen der Säure in Berührung, so bedecken sich die in die Sulfosäure getauchten Krystalle mit einer Schicht des Nitrosulfosalzes. Die *m*-Nitrosulfotoluolsäure scheint sich ähnlich zu verhalten. Verfasser wird die thermische Untersuchung dieser Vorgänge vornehmen.

Schertel.

**Ueber die Chlorverbindungen des Tolans**, von Arnold Eiloart (*Americ. Chem. Journ.* 12, 231—253). Durch eine Versuchsreihe wird festgestellt, dass entsprechend der Hypothese von Wislicenus das centersymmetrische Tolandichlorid beständiger sei, als das plansymmetrische. Die in der Arbeit von Blank (*diese Berichte* XXII, Ref. 50) erscheinenden Abweichungen von den durch die Theorie geforderten Mengenverhältnissen zwischen den beiden Chloriden bei ihrer Bildung in verschiedenen Temperaturen werden erklärt durch den Umstand, dass das plansymmetrische Chlorid von Alkohol, welcher das centersymmetrische gelöst enthält, in geringerer Menge aufgenommen wird, als von reinem. Das von Blank bei der Reduction des Tetrachlorides beobachtete Ditolanhexachlorid ist nach dem Verfasser eine zusammenkrystallisierende Mischung von 1 Molekül Tolantetrachlorid mit 1 Molekül des plansymmetrischen Dichlorides; es besteht in Lösung nicht als homogene Verbindung. — Im Einklange mit der Hypothese von Wislicenus ist es auch, dass das plansymmetrische Tolandichlorid durch Zinkstaub rascher reducirt wird, als das centersymmetrische. — Beim Chloriren des Tolans entstehen neben öligen chlorhaltigen Producten etwa 60 pCt. des Hexachlorides.

Schertel.

**Ueber Tetrabromdinitrobenzol**, von C. Loring Jackson und W. D. Bancroft (*Americ. Chem. Journ.* 12, 289—307). Diese Untersuchung schliesst sich an das Studium des Tribromdinitrobenzols und Tribromdinitrobenzols an (*diese Berichte* XXI, 1706; XXII, 990 a und 1232 a); der Plan derselben ist in *diesen Berichten* XXII, 603 a mitgetheilt. Tetrabromdinitrobenzol liefert beim Erwärmen mit Anilin Bromtrianilidodinitrobenzol, welches als feurig-dunkelrothes krystalli-

nisches Pulver erhalten wird. Es schmilzt bei 175—176° und zeigt keine basischen Eigenschaften. — Dibromdinitrophenylmalonsäureester:  $C_6HBr_2(NO_2)_2CH(COOC_2H_5)_2$  bildet lichtgelbe oder farblose Nadeln; Darstellung wie die des entsprechenden Derivates des Tribromdinitrobenzols (*diese Berichte* XXI, 2034); Schmp. 89°. Der Ester hat ausgesprochen saure Eigenschaften. Mit Anilin vereinigt er sich zu Bromanilidodinitrophenylmalonsäureester,  $C_6HBr(C_6H_5NH)(NO_2)_2CH(COOC_2H_5)_2$ , welcher in glänzend rothen Nadeln krystallisirt, bei 127° schmilzt und nur noch schwach saure Eigenschaften besitzt. — Durch Zinn und Salzsäure wurde die alkoholische Lösung des Dibromdinitrophenylmalonsäureesters reducirt. Nach Entfernung des Zinns wurde eingedampft und der Rückstand mit Wasser aufgenommen. Aus demselben schieden sich beim Verdunsten lange Nadeln aus. Aus der concentrirten Lösung derselben fällt starkes Ammoniak einen schweren weissen Niederschlag, der in einer dunkelgrünen Flüssigkeit schwimmt; derselbe besteht aus Bromamidooxindol,  $C_6H_2BrNH_2(CH_2CONH)$ . Dasselbe bildet, frisch gefällt, mikroskopische, weisse, zu Scheiben gruppirte Nadeln, welche an der Luft sich leicht verändern. Die Verbindung schmilzt ungefähr bei 212° unter Schwärzung. Von kaltem Wasser, von Aether und Chloroform wird sie so gut wie nicht gelöst, in heissem Wasser, heissem Alkohol und besonders in heissem Eisessig ist sie löslich. In Ammoniaklösung nimmt Bromamidooxindol nach einigem Stehen eine dunkel blaugrüne Farbe an, in Natronlauge löst es sich mit röthlicher Farbe, Alkalicarbonat ist ohne Wirkung auf dasselbe. Wird Fichtenholz mit der freien Basis und verdünnter Schwefelsäure gekocht, so färbt es sich orangeroth (Indolreaction). Nach Ansicht der Verfasser ist die Substanz Orthobromparamidooxindol. Das Chlorid der Basis,  $C_6H_2BrNH_2(CH_2CONH)HCl \cdot H_2O$ , krystallisirt aus Wasser in zuweilen centimeterlangen Prismen und Nadeln, welche kugelförmige Aggregate bilden. — Bei der Darstellung des Tetrabrombenzols aus Tribromanilin nach V. v. Richter's Verfahren erschien dem Tetrabrombenzol bisweilen ein schon bei 87° schmelzender Körper beigemischt, welcher nur durch wiederholte Krystallisationen aus Mischungen von Alkohol und Benzol entfernt werden konnte. Wurde solch ein unreines Tetrabrombenzol nitriert, so erfolgte eine heftige Reaction und man erhielt eine oftmals ölige Mischung von Tetrabromdinitrobenzol mit einem anderen Körper, welcher sich erst nach Behandlung der Mischung mit Anilin oder Natriummalonsäureester entfernen liess. Derselbe erwies sich als Pentabromnitrobenzol. In Wasser, Ligroin, kaltem Alkohol ist dasselbe unlöslich, in heissem Alkohol oder Eisessig schwer löslich, leicht löslich in heissem Benzol oder Chloroform. Es bildet dünne, weisse Nadeln, die bei 248° schmelzen.

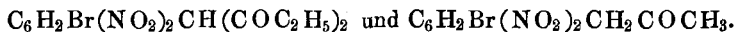
Schertel.

**Allgemeine Betrachtungen über gewisse von den Bromnitrobenzolen ausgehende Verbindungen**, von C. Loring Jackson (*Americ. Chem. Journ.* 12, 307—313). Die in dem obenstehenden Berichte und früheren Arbeiten beschriebene Einwirkung des Natriummalonsäure- oder Natriumacetessigäthers auf verschiedene Bromnitrobenzole durchläuft folgende Stadien:

1.  $C_6Br_3(NO_2)_3 + CHNa(COOC_2H_5)_2 = NaBr$   
 $+ C_6Br_2(NO_2)_3CH(COOC_2H_5)_2.$
2.  $C_6Br_2(NO_2)_3CH(COOC_2H_5)_2 + CHNa(COOC_2H_5)_2$   
 $= C_6Br_2(NO_2)_3CNa(COOC_2H_5)_2 + CH_2(COOC_2H_5)_2.$
3.  $C_6Br_2(NO_2)_3CNa(COOC_2H_5)_2 + CH_2(COOC_2H_5)_2$   
 $= C_6HBr(NO_2)_3CNa(COOC_2H_5)_2 + CHBr(COOC_2H_5)_2.$

Die Bildung von Brommalonsäureester im dritten Stadium wird bekräftigt dadurch, dass aus dem secundären öligen Producte, welches die Bildung des Bromtrinitromalonsäureesters begleitet, Acetylentetracarbonsäureester oder Tartronsäureester abgeschieden werden konnte. Dieselben können schwerlich auf andere Weise entstanden sein, als nach den Gleichungen:  $CHBr(COOC_2H_5)_2 + CHNa(COOC_2H_5)_2 = CH_2(COOC_2H_5)_2 + NaBr$  und  $CHBr(COOC_2H_5)_2 + NaOH = CHOH(COOC_2H_5)_2 + NaBr.$

Das eigenthümliche Verhalten der Bromatome in diesen Verbindungen, von welchen eines durch das Radical des Malonsäureesters, das andere, auch bei Gegenwart eines grossen Ueberschusses von Natriummalonsäureester, durch Wasserstoff ersetzt wird, während das dritte (und vierte) unangegriffen bleibt, steht nicht in ursächlicher Verbindung mit ihrer Stellung im Benzolringe. — Bei der Untersuchung der relativen Acidität der substituirten Malonsäureester, Acetessigester und Ketone ergab sich u. A., dass die Vertretung eines Wasserstoffatoms in der Orthostellung durch Brom die Acidität vermindert, und dass der substituirte Acetessigester stärker saure Eigenschaften besitzt, als der entsprechende Malonsäureester. Fast gleiche Acidität besitzen:



Die Beständigkeit der Salze dieser Verbindungen beweist der Umstand, dass auch die Natriumverbindung des Anilidodinitrobenzylmethylketons bestehen kann.

Schertel.

**Bemerkung über die fetten Säuren des Olivenöls und anderer Oele**, von Robert R. Tatlock (*Soc. Chem. Ind.* IX, 374—375). Verf. beobachtete bei der Analyse von Olivenölseifen, dass die abgeschiedenen Fettsäuren, nachdem sie von jeder Spur Fett befreit waren, bei länger dauerndem Verweilen in einer Temperatur von etwa 90° noch fortwährend an Gewicht verloren. Die Beobachtung wurde an Fettsäuren

gemacht, welche von ausgepressten, als auch mittelst Schwefelkohlenstoffs extrahirten Oelen stammen. Ueber die Natur der flüchtigen Substanz wurde keine Erfahrung gewonnen.

Schertel.

Ueber die löslichen, im Samen der Leguminosen vertretenen Kohlenhydrate, von W. Maxwell (*Americ. Chem. Journ.* 12, 265—269). Samen von *Phaseolus vulgaris* wurde mit 75 procentigem Alkohol extrahirt, der klare Auszug zum Sieden erhitzt, eine gesättigte Lösung von Strontiumhydrat zugegeben und das Kochen eine Stunde lang mit Rückflusskühler fortgesetzt. Die abgeschiedenen Saccharate wurden zerlegt, die Lösung zum Syrup eingedampft und derselbe mit absolutem und 98 procentigem Alkohol extrahirt. Aus dem Extracte krystallisirte Rohrzucker. Der in Alkohol unlösliche Theil erwies sich als Galactan, welches etwa 5.36 pCt. des Samens ausmacht. Lässt man den Samen keimen bis die Wurzel etwa 1.5 cm lang ist, so beträgt der Gehalt an Kohlenhydraten nur noch 3.35 pCt.

Schertel.

Darstellung farbloser Gerbstoffe, von A. Villan (*Bull. soc. chim.* [3], 3, 784—785). Der geklärte Gerbstoffauszug, dessen Gehalt ermittelt ist, wird auf je 1 kg gelösten Tannins, mit einer Lösung von 2.5 kg krystallisirten Zinkvitriols im 5 fachen Gewichte warmen Wassers versetzt. Darauf leitet man in die Flüssigkeit Ammoniakgas, welches aus 2.5 kg Ammoniumsulfat für jedes kg Tannin entwickelt wird und schlägt dadurch eine Verbindung des Gerbstoffes mit Zinkoxyd nieder. Der Niederschlag wird abgepresst, in Wasser vertheilt, mit verdünnter Schwefelsäure gelöst und darauf durch Schwefelbaryum sowohl Schwefelsäure, als auch Zink gefällt. Man kann auf diese Weise 20 bis 30 procentige Tanninlösungen frei von Extractivstoffen erhalten.

Schertel.

Ueber die Synthese der Fluorkohlenstoffe, von C. Chabrié (*Compt. rend.* 110, 1202—1204). Durch  $\frac{1}{2}$  stündiges Erhitzen von 1.7 g Methylenchlorid mit 5.8 g Fluorsilber auf  $180^{\circ}$  hat Verfasser Methylfluorid,  $\text{CH}_2\text{F}_2$ , als Gas von der Dichte 1.82 (statt 1.81) erhalten.

Gabriel.

Ueber die Producte, welche bei der Verzuckerung stärkehaltiger Stoffe mittelst Säuren auftreten, von G. Flourens (*Compt. rend.* 110, 1204—1206). Verfasser schliesst aus seinen Beobachtungen, dass bei der Verzuckerung stärkehaltiger Stoffe mittelst Säuren nur ein einziges Dextrin auftritt, wie bereits Payen angenommen hat, und dass sich keine Maltose bildet, während nach Musculus und Anderen verschiedene Dextrine auftreten und vor ihrem Uebergang in Glucose zu Maltose werden sollen.

Gabriel.



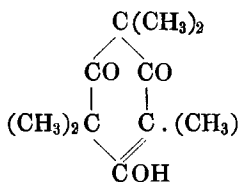
**Ueber den Zerfall der organischen Dünger im Erdboden**, von A. Muntz (*Compt. rend.* 110, 1206—1209). Die Beobachtungen des Verfassers zeigen, dass im Boden neben dem salpeterbildenden Ferment ein ammoniakbildendes Ferment vorhanden ist, dessen wichtige, vielleicht unumgänglich nothwendige Rolle darin besteht, den Stickstoff zunächst in Ammoniak, d. i. in diejenige Form überzuführen, in welcher er am leichtesten nitrificirt wird. In den Böden, welche, wie die wahren Ackerböden, nitrificirendes Ferment enthalten, wird das Ammoniak in dem Maasse, wie es entsteht, oxydirt, während es sich in denjenigen Böden anreichert, in denen die Nitrification gehindert ist.

Gabriel.

**Ueber das Phenol des Sassafrasöls**, von C. Pomeranz (*Monatsh. f. Chem.* 11, 101—103). Der alkalilösliche Antheil des Sassafrasöls (Grimaux und Ruott, *Compt. rend.* 68, 928) ist identisch mit Eugenol.

Gabriel.

**Ueber methyilirte Phloroglucine**, von Alfons Spitzer (*Monatsh. f. Chem.* 11, 104—119). Eine bessere Ausbeute an alkylierten Phloroglucinen als sie Margulies (*diese Berichte* XXII, Ref. 163) erzielte, wurde vom Verfasser erhalten, indem er statt Kali metallisches Natrium (in trockenem Methylalkohol gelöst) und alle Substanzen in trockenem Zustande anwandte. Die Verarbeitung des Productes geschah nach dem von Herzig und Zeisel (*diese Berichte* XXI, Ref. 437) angegebenen Verfahren, welches darauf beruht, dass Hexamethylphloroglucin und ein aus Methyläthern bestehendes Oel in Kali unlöslich, dagegen Penta-, Tetramethylphloroglucin und ein noch nicht untersuchtes Product in Kali löslich sind. — Das Tetramethylphloroglucin von Margulies (l. c.) hat sich als Pentamethylphloroglucin, und das Trimethylphloroglucin von Margulies hat sich, wenigstens der Analyse nach, als Tetramethylphloroglucin erwiesen. — Hexamethylphloroglucin schmilzt bei 80° (M.) und siedet bei 247.7° (corr.); es wird durch rauchende Salzsäure bei 190° zerlegt unter Bildung von Di-*i*-propylketon, C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>O und *i*-Buttersäure. — Pentamethylphloroglucin schmilzt bei 114° und siedet bei 261.8—263.8° (corr.); in methylalkoholischer Lösung wird es durch Brom in das Monobromsubstitut, C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>Br (Nadeln vom Schmp. 75—76°), verwandelt, welches beim Kochen mit 1 procentiger Natronlauge Di-*i*-propylketon liefert. Die Pentamethylverbindung wird durch concentrirte Salzsäure bei 180° gespalten in Di-*i*-propylketon (und Aethyl-*i*-propylketon?), *i*-Buttersäure, Propionsäure und Kohlensäure. Nach allen diesen Umsetzungen scheint für das Pentamethylphloroglucin kaum eine andere als die folgende Formel



zuzutreffen. — Bei der Oxydation des Pentamethylphloroglucins durch Luftsauerstoff wurden Essigsäure, Kohlensäure und Di-*i*-propylketon beobachtet.

Gabriel.

**Ueber das Lobelin**, von Heinrich Paschkis und A. Smita (*Monatsh. f. Chem.* 11, 131—132). Lobelin wurde aus *Lobelia inflata* gewonnen, indem man das Kraut mit essighaltigem Wasser auszog, den eingedickten, filtrirten Auszug alkalisch machte, mit Aether extrahirte, das sauer reagirende Extract mit Wasser aufnahm, ebenfalls alkalisch machte und mit Aether auszog. Nach Verdunsten des Aethers verblieb das Lobelin als dickflüssige, honiggelbe Masse von einem an Tabak und Honig erinnernden Geruche. Das freie oder schwefelsaure Alkaloid giebt bei der Oxydation mit Chamäleon Benzoësäure.

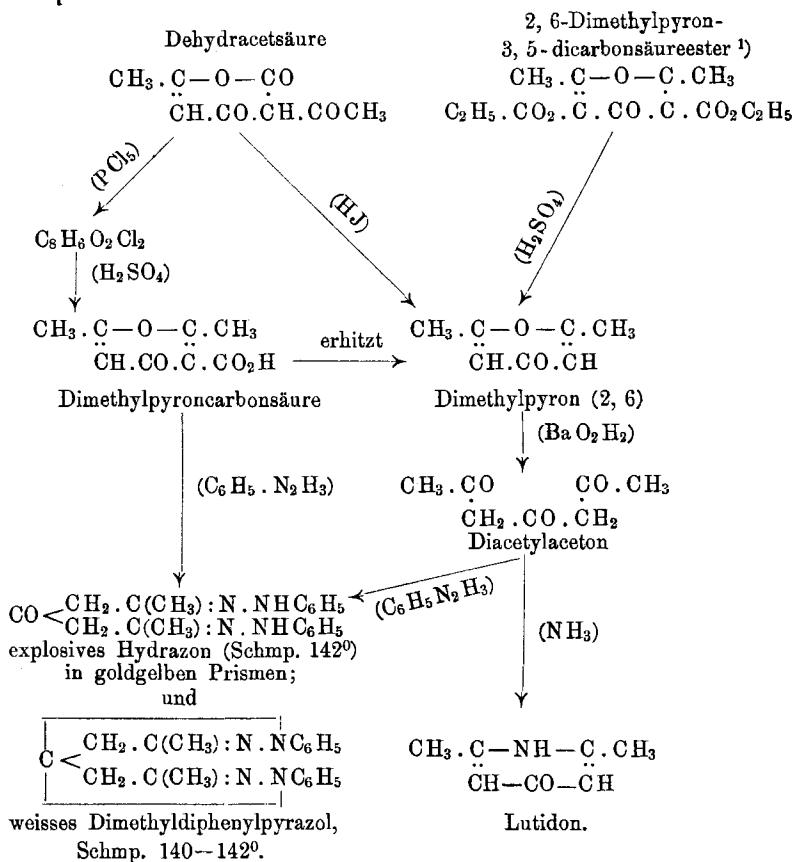
Gabriel.

**Zur Kenntniss der *o*-Dicarbonsäuren des Pyridins**, von H. Strache (*Monatsh. f. Chem.* 11, 133—148). Cinchomeronsäure ( $\beta$ - $\gamma$ -Pyridindicarbonsäure). Ueber das Anhydrid und den Monoäthyl-(methyl)-ester liegt bereits eine Mittheilung in *diesen Berichten* XXII, Ref. 405 vor. Nachzutragen ist Folgendes. Cinchomeronsäuredianilid,  $\text{C}_5\text{H}_3\text{N}(\text{CONHC}_6\text{H}_5)_2$ , entsteht beim Erwärmen von 4 Th. Anilin mit der Säure auf  $100^\circ$ , krystallisirt aus wasserhaltigem Alkohol in gelblichen Nadelchen vom Schmp.  $199$ — $206^\circ$  und geht oberhalb dieser Temperatur in Cinchomeronsäurephenylimid (gelbliche Nadeln vom Schmp.  $212$ — $215.5^\circ$ ) über. — Löst man Cinchomeronsäure in siedendem Phenylhydrazin, so fällt auf Zusatz von Aether sofort oder nach einiger Zeit Cinchomeronsäurediphenylhydrazid,  $\text{C}_5\text{H}_3\text{N}(\text{CON}_2\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2$  in gelben, krystallinischen Flocken; aus Alkohol schießt es in Nadelbüscheln an, und geht schon bei  $100$ — $110^\circ$  in Cinchomeronsäurephenylhydrazid,  $\text{C}_5\text{H}_3\text{N}\text{C}_2\text{O}_2\text{N}_2\text{H}\text{C}_6\text{H}_5$ , über, welches oberhalb  $260^\circ$  schmilzt, aber schon bei geringerer Wärme als citronengelbes Pulver sublimirt und sich ziemlich leicht in Alkohol löst.

Gabriel.

**Ueber Dehydracetsäure**, von Franz Feist (*Lieb. Ann.* 257, 253—297). Die vom Verfasser vor Kurzem (vergl. *diese Berichte* XXII, 1570) angekündigte Untersuchung, durch welche die Constitution der Dehydracetsäure aufgeklärt worden ist, wird nunmehr ausführlich mitgetheilt. Zum bequemeren Verständniss sei den Einzelheiten das über-

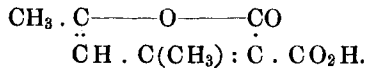
sichtliche Schema vorausgeschickt, durch welches der Verfasser den genetischen Zusammenhang der in der Untersuchung behandelten Körper verdeutlicht.



Dehydracetsäure; ihre Reduction zu 2, 6-Dimethylpyron wird durch 1½ tages Erhitzen mit 10 Th. Jodwasserstoffsäure (d = 1.5) auf 150–160° vorgenommen. — Der Dimethylpyron-dicarbon säureester wird zur Umwandlung in Dimethylpyron ½ Stunde lang mit einer Mischung von 1 Th. Schwefelsäure und 2 Th. Wasser gekocht. — Das sogenannte Dehydracetylchlorid, C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, (s. oben) von Oppenheim und Precht (ebend. 9, 1101) giebt mit Phenylhydrazin ein Hydrazon C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub> · N<sub>2</sub>HC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, welches aus Alkohol in Krystallen anschießt und bei 203° unter Zersetzung schmilzt. Aus demselben Chlorid entsteht durch Erwärmen mit Schwefelsäure auf 74–100° die mit der Dehydracetsäure isomere,

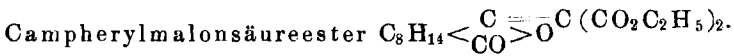
<sup>1)</sup> Conrad und Gutzeit, *diese Berichte* XX, 156.

wahre Dimethylpyroncarbonsäure, welche die von Haitinger der Dehydratsäure zugeschriebene Constitution (s. oben) besitzt; die Dimethylpyrondicarbonsäure krystallisirt aus lauem Wasser, schmilzt bei 98.5°—99°, ist einbasisch und viel stärker sauer als Dehydracetsäure, liefert die Salze  $C_8H_7O_4Na + 1H_2O$  und  $C_8H_7O_4Ag + AgNO_3$  in krystallinischer Form, giebt beim Erhitzen für sich oder mit Wasser Dimethylpyron und zerfällt durch Barythydrat in der Hitze in Aceton, Kohlensäure und Essigsäure. — Verfasser giebt schliesslich eine vergleichende Tabelle über die 3 Isomeren  $C_8H_8O_4$ , welche direct oder indirect durch Condensation aus 2 Mol. Acetessigester entstehen: Dehydracetsäure (Schmp. 108.5°—109°), 2,6-Dimethylpyrondicarbonsäure (Schmp. 98.5°) und Isodehydracetsäure:



Gabriel.

**Ueber Campherylmalonsäureester**, von Hugo Winzer (*Lieb. Ann.* 257, 298—321). Während sich Phtalsäurechlorid (resp. -anhydrid) mit Natriummalonsäure nach J. Wislicenus (*diese Berichte* XX, Ref. 786) zu Phtalylmalonsäureester, Phtalyldimalonsäureester und Phtaloxylmalonsäureester umsetzt, erhielt Verfasser aus Camphersäurechlorid (oder -anhydrid) und Natriummalonester nur ein Product, nämlich



Zur Darstellung des letzteren wurde in einen Brei von Natriummalonester und Benzol das Campherylchlorür eingetragen oder der Brei allmählich zu einer siedenden Lösung von Camphersäureanhydrid gegeben. Nach ziemlich langem Kochen wird das Lösungsmittel auf dem Wasserbade verjagt, der Rückstand mit Wasser behandelt und das ungelöste Oel zur Krystallisation gestellt. Die Krystalle werden zur Entfernung von anhaftendem Anhydrid in fein gepulvertem Zustande mit Sodalösung verrieben und längere Zeit stehen gelassen. Der Campherylmalonsäureester krystallisirt rhombisch, schmilzt bei 82°, siedet bei 284° (corr.) unter 40 mm Druck unzersetzt und unter gewöhnlichem Druck etwas über 360° unter geringem Zerfall, ist leicht in Alkohol, Aether u. s. w., schwer in heissem Ligroin, nicht in Wasser löslich. Der Ester wird durch Natriumamalgam in schwach sauer erhaltener Lösung theilweise reducirt zu Hydrocampherylmalonsäure  $CO_2H \cdot C_8H_{14} \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H)_2$ , welche aus Alkohol-Benzol in krystallinischen Krusten anschießt, bei 182° (corr.) schmilzt und dabei in Kohlensäure und Hydrocampherylessigsäure  $CO_2H \cdot C_8H_{14} \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (aus heissem Wasser in farblosen Blättchen vom Schmp. 143—144° corr.) zerfällt. Bei obiger Reduc-

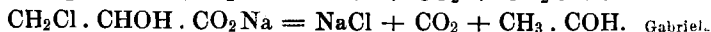
tionentsteht neben der Hydrocampherylmalonsäure ein öliges Gemisch von deren Mono- und Diäthylester, welche als Kupfersalze niedergeschlagen wurden und nach Ueberführung in die Silbersalze mit Jodäthyl ergaben: 1) Hydrocampherylmalonester  $C_2H_5 \cdot CO_2 \cdot C_8H_4 \cdot C_2H_3 \cdot (CO_2 C_2H_5)_2$  vom Sdp.  $262 - 264^\circ$  (corr.) bei 80 mm Druck und 2) ein schon vorher übergehendes, unter Luftdruck bei  $270 - 271^\circ$  siedendes Oel (A) (s. unten). In absolut alkoholischer Lösung liefern Hydrocampherylmalonester und überschüssiges Natriumäthylat allmählich das weisse krystallinische Natriumsalz der Hydrocampherylmalonäthersäure,  $C_{15}H_{24}O_6$ , welche aus Aether-Ligroin, resp. Wasser in Blättchen resp. Nadelchen vom Schmp.  $138 - 140^\circ$  (corr.) anschießt. — Der Campherylmalonsäureester zeigt ferner folgendes Verhalten: 1) mit Ammoniak in ätherischer Lösung zerfällt er in Malonester und Campheryldiamid  $C_{10}H_{14}O_2(NH_2)_2$ , welches anscheinend unzersetzt bei  $197 - 198^\circ$  (corr.) schmilzt, sich leicht in Alkohol und besonders in Wasser löst und durch Kochen mit Natronlauge zerfällt in Ammoniak und Campherylimid  $C_{10}H_{14}O_2:NH$  (Blättchen vom Schmp.  $248 - 249^\circ$  (corr.) aus heissem Wasser; schon von  $120^\circ$  an sublimirend); dasselbe Imid wird quantitativ durch Erhitzen einer mit Ammoniak gesättigten alkoholischen Lösung des Camphersäureanhydrides gewonnen. 2) Mit Barytwasser gekocht zerfällt der Campherylmalonsäureester theils in Camphersäure und Malonsäure, theils in Kohlensäure und eine neue Säure  $C_{10}H_{17}O \cdot COOH$  (B), welche aus Benzol-Ligroin in Prismen vom Schmp.  $95^\circ$  krystallisirt und aus Wasser zunächst als Oel, dann in Blättern vom Schmp.  $68 - 69^\circ$  (anscheinend aus Hydrat) erhalten wird. 3) Durch Natriumäthylat wird der Campherylmalonester, wenn man beide in absolut alkoholischer Lösung 8 Tage lang stehen lässt, zerlegt in Kohlensäure, Malonsäure und den sauren Ester der Camphersäure, ferner in ein neutrales, schwach campherartig riechendes Oel (50—60 pCt. Ausbeute), welches bei  $270 - 271^\circ$  ( $280 - 281^\circ$  corr.) siedet, mit dem oben erwähnten Oel A identisch ist und den Aethylester der vorher genannten Säure B darstellt. Letztere liefert mit Hydroxylamin ein Oxim,  $C_{10}H_{17}(NOH)CO_2H$ , in Nadeln vom Schmp.  $169^\circ$  corr., und wird als Acetocampherylcabonsäure  $CO_2H \cdot C_8H_{14} \cdot COCH_3$  aufgefasst, (welche wohl aus einem voraussichtlich intermediär auftretenden Lacton  $C_8H_{14} < \overset{C}{\underset{CO}{>}} O \overset{CH_2}{}$  entstanden ist). 4) Durch concentrirte Schwefelsäure bei  $100^\circ$  wird Campherylmalonester in Kohlensäure und eine zweibasische Säure  $C_{21}H_{32}O_4$  verwandelt, welche letztere auf Wasserzusatz ausfällt, bei  $231^\circ$  (corr.) schmilzt und aus Aether in Prismen anschießt; dieselbe Säure entsteht, wenn man Acetocampherylcabonsäureester einige Stunden lang mit absolut-alkoholischer Natriumäthylatlösung kocht.

Gabriel.

**Ueber die Condensation von Dichloräther mit den Kresolen**, von Carl Brückner (*Lieb. Ann.* 257, 322 — 330). Die von Wislicenus (*diese Berichte* XXI, Ref. 91) entdeckte Reaction zwischen Dichloräther und Phenolen hat Verf. an den 3 Kresolen studirt und gefunden, dass auch diese unter Bildung analoger Producte reagiren, nämlich gemäss der Gleichung:  $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CHCl} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5 + 3\text{C}_7\text{H}_7\text{OH} = 2\text{HCl} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{OH} \cdot \text{C}_7\text{H}_6 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{C}_7\text{H}_6\text{OH})$  (Trioxytritolyläthan). Zu dem *m*-Kresol darf man angesichts der besonders heftigen Reaction den Dichloräther nur allmählich hinzufliessen lassen. Die 3 Trioxytritolyläthane sind weisse, amorphe Pulver, röthen sich bald an feuchter Luft, sind in Alkohol, Aether u. s. w. leicht, in Schwefelkohlenstoff schwer, in Wasser, Chloroform und Petroläther nicht löslich. Die *o*-Verbindung wird schon von verdünnter Kalilauge gelöst und durch Säuren (auch Kohlensäure) wieder gefällt, dagegen lösen sich die *m*- und *p*-Verbindung nur in warmer concentrirter Lauge und fallen theils beim Erkalten, theils beim Verdünnen der Lösung wieder aus. Ohne direct zu schmelzen sintern die *o*- resp. die *m*- resp. die *p*-Verbindung bei 85°, resp. 90°, resp. 100°. Die Triacetate der genannten Körper sind amorphe, schwach gelbliche Pulver. Durch Kochen mit Eisenchlorid werden die essigsauren Lösungen der Trioxytritolyläthane schnell tiefbraunviolett gefärbt; filtrirt man diese Lösungen in Wasser ein, so fallen violettbraune Flocken aus, welche die Formel  $\text{C}_{40}\text{H}_{46}\text{O}_7 (= 2\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{O}_4 - \text{H}_2\text{O})$  besitzen und in alkoholischer Lösung Wolle und Seide braunviolett färben. Diese Farbstoffe liefern beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat gelbe pulverige Acetate, und zwar sind die aus der *p*- und *o*-Verbindung erhältlichen Hexaacetate ( $\text{C}_{58}\text{H}_{58}\text{O}_{18}$ ), während die aus der *m*-Verbindung entstehende anscheinend ein Gemenge ist.

Gabriel.

**Ueber die Zersetzungsproducte der Natriumsalze der gechlorten Milchsäuren**, von Eugen Reisse (*Lieb. Ann.* 257, 331 — 338). Der fast allgemeine Zerfall der  $\beta$ -halogenfettsauren Natriumsalze in Natriumhaloid, Kohlensäure und eine ungesättigte Verbindung liess bei den Salzen der  $\beta$ -Halogenmilchsäuren eine analoge Reaction vermuthen; die in letzterem Falle zunächst entstehenden ungesättigten Verbindungen  $\text{CH}_a(\text{Cl}_{2-a}) : \text{CH} \cdot \text{OH}$  müssten sich indessen wahrscheinlich in die gesättigten Aldehyde  $\text{CH}_a(\text{Cl}_{3-a}) \cdot \text{COH}$  umlagern. Die Ergebnisse vorliegender Untersuchung entsprachen durchaus dieser Erwartung. Es zerfallen nämlich das mono-, resp. di-, resp. trichlormilchsäure Natrium beim Erwärmen der wässrigen Lösungen nach folgenden Gleichungen:



Gabriel.

Ueber das Verhalten der alkylsubstituirten Acetessigester gegen wässriges Ammoniak von Theodor Peters (*Lieb. Ann.* 257, 339—353). Wie nach Geuther (*Jahresberichte* 1863, 323) der Aethylacetessigester, werden nach der vorliegenden Untersuchung die Alkylacetessigester im Allgemeinen durch wässriges Ammoniak in zweierlei Weise zersetzt: theils (bei Anwendung von trockenem Ammoniak ausschliesslich) entstehen unter Wasseraustritt die in Alkohol und Aether leicht, in Wasser nicht löslichen Ester der  $\alpha$ -Alkyl- $\beta$ -amidocrotonensäuren:  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CHR} \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 + \text{NH}_3 = \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{NH}_2) : \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ , theils bilden sich unter Austritt von Alkohol die meist in Wasser und Alkohol leicht, in Aether sehr schwerlöslichen Amide der Alkylacetessigsäuren:  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CHR} \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 + \text{NH}_3 = \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CHR} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ . Auf diese Weise wurden erhalten

Aus	das Amid	der Amidocrotonsäureester
Methylacetessigsäure- äthylester	$\text{CH}_3 < \begin{matrix} \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \\ \text{CO} \cdot \text{NH}_3 \text{ (Smp. 73}^\circ) \end{matrix}$	$\text{CH}_3 < \begin{matrix} \text{C}(\text{NH}_2) : \text{C}(\text{CH}_3) \\ \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \text{ (Smp. 53}^\circ) \end{matrix}$
Aethylacetessigsäure- methylester	$\text{CH}_3 < \begin{matrix} \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5) \\ \text{CO} \cdot \text{NH}_2 \text{ (Smp. 96}^\circ) \end{matrix}$	$\text{CH}_3 < \begin{matrix} \text{C}(\text{NH}_2) : \text{C}(\text{C}_2\text{H}_5) \\ \text{CO}_2\text{CH}_3 \text{ (Smp. 36}^\circ) \end{matrix}$
Aethylacetessigsäure- äthylester	$\text{CH}_3 < \begin{matrix} \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5) \\ \text{CO} \cdot \text{NH}_2 \text{ (Smp. 96}^\circ) \end{matrix}$	$\text{CH}_3 < \begin{matrix} \text{C}(\text{NH}_2) : \text{C}(\text{C}_2\text{H}_5) \\ \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \text{ (Smp. 60}^\circ) \end{matrix}$
<i>i</i> -Butylacetessigsäure- äthylester	$\text{CH}_3 < \begin{matrix} \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{C}_4\text{H}_9) \\ \text{CONH}_2 \text{ (Smp. 88}^\circ) \end{matrix}$	$\text{CH}_3 < \begin{matrix} \text{C}(\text{NH}_2) : \text{C}(\text{C}_4\text{H}_9) \\ \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \text{ (Smp. 41—42}^\circ) \end{matrix}$
<i>i</i> -Amylacetessigsäure- äthylester	$\text{CH}_3 < \begin{matrix} \text{CO} \cdot \text{CH}_3(\text{C}_5\text{H}_{11}) \\ \text{CO} \cdot \text{NH}_2 \text{ (Smp. 129}^\circ) \end{matrix}$	$\text{CH}_3 < \begin{matrix} \text{C}(\text{NH}_2) : \text{C}(\text{C}_5\text{H}_{11}) \\ \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \text{ (Smp. 50}^\circ) \end{matrix}$

Die Angabe von Brandes (*Jahresb.* 1866, 305), Aethylacetessigsäuremethylester liefere mit Ammoniak Methylacetessigsäureamid, ist falsch. — Auf Diäthylacetessigester ist sowohl trockenes (vergl. Conrad und Epstein, *diese Berichte* XX, 3056), wie wässriges Ammoniak ohne Einwirkung.

Gabriel.

Ueber die Einwirkung von Alkoholen auf die Acetessigester von Theodor Peters (*Lieb. Ann.* 257, 353—358). Acetessigsäureester und Aethylacetessigsäureäthylester (30 g) werden beim blossen Stehen mit Methyl- und *i*-Amylalkohol (150 g), in denen zuvor Natrium (0.5 g) aufgelöst worden ist, bei gewöhnlicher Temperatur völich in die Methyl- bzw. Amylester verwandelt; dieselbe Umwandlung erfolgt mit denselben Alkoholen und dem *i*-Butylalkohol bei 100° schon in 16—20 Stunden. Auch bei Abwesenheit von Natrium wird der Acetessigsäureäthylester durch *i*-Butyl- und *i*-Amylalkohol (aber nicht durch Methylalkohol) in die entsprechenden Ester umgesetzt, wenn man den Aethylester mit einem noch grösseren Ueberschuss von Alkohol längere Zeit kocht. Die erhaltenen Producte zeigten folgende Siedepunkte: Acetessigsäuremethyl-, resp. -*i*-butyl-, resp. -*i*-amylester: 167—168°, 198—202°, 217—219°; Aethylacetessigsäure-

methyl-, resp. -*i*-butyl-, resp. -*i*-amylester: 180—184°. 211—215°, 226—230°. — Vgl. hierzu die Notiz von Th. Purdie (*diese Berichte* XX, 1554), nach welcher die Umsetzung zwischen Säureestern und fremden Alkoholen bei Anwesenheit von etwas Natriumalkylat eine allgemeine gültige Reaction zu sein scheint.

Gabriel.

### Analytische Chemie.

**Ein neues Verfahren colorimetrischer Analyse mit Hilfe des Tintometers**, von J. W. Lovibond (*Soc. Chem. Ind.* IX, 10—15). Das bereits in *diesen Berichten* XXII, Ref. 605, erwähnte Tintometer wird in weiteren Verwendungen vorgeführt.

Schertel.

**Verfahren zur Bestimmung von Alkali in Gegenwart von Sulfiten**, von Jas. Grant und J. B. Cohen (*Soc. Chem. Ind.* IX, 19—20). Die Lösung des alkalischen Sulfites wird mit Wasserstoffhyperoxydlösung gelinde aufgeköcht, nach erfolgter Abkühlung mit Methylorange oder Lakmus versetzt und das Alkali titrit. Die genannten Indicatoren werden in der Kälte durch Wasserstoffhyperoxyd nicht verändert.

Schertel.

**Trennung von Kobalt und Nickel**, von James Hope (*Soc. Chem. Ind.* IX, 375—376). Aus der Lösung, aus welcher Eisenoxyd und Thonerde in der Form von basischen Acetaten ausgefällt sind, werden Nickel und Kobalt durch Schwefelwasserstoff niedergeschlagen, die Sulfide getrocknet, calcinirt und zur annähernden Bestimmung der Gesamtmenge beider Metalle gewogen. Die Oxyde werden in Salzsäure unter Zusatz von etwas Salpetersäure gelöst und durch Eindampfen mit wenig Schwefelsäure in Sulfate verwandelt. Der Rückstand wird mit heissem Wasser aufgenommen und die Lösung auf etwa 50 cm gebracht. Nun löst man Ammoniumphosphat, etwa das vierfache Gewicht beider Metalle, in der geringsten zureichenden Menge Wassers, erhitzt mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure zum Kochen und giebt diese Lösung zu der gleichfalls bis zum Kochen erhitzten Lösung der Metalle. Man fügt darauf verdünntes Ammoniak (1 Theil von 0.880 spec. Gew. auf 2 Theile Wasser) vorsichtig hinzu, bis der zuerst entstehende lichtblaue Niederschlag sich theilweise wieder löst, und versetzt weiter unter fortwährendem Umrühren tropfenweise mit Ammoniak, bis das Kobalt als krystallisches röthliches Kobaltammoniumphosphat,  $\text{CoNH}_4\text{P}_2\text{O}_7$  ausfällt. Hat man das Becherglas 5 bis