

einem Glasstabe bilden sich rothe Schlieren in der Mischung. — 2. **Dissociation des Chlorammoniums durch Wärme.** In einem langhalsigen Rundkolben aus schwer schmelzbarem Glase wird festes Ammoniumchlorid über einem offenen Gasbrenner erhitzt, bis das feste Salz (3 bis 5 g) verschwunden ist und farbloses Gas den Kolben erfüllt. Taucht man nun einen Glasstab, um welchen ein längerer Streifen feuchtes rothes Lakmuspapier gewickelt ist, in den Bauch des Kolbens hinab und zieht ihn nach einigen Secunden wieder heraus, so ist das Papier gebläut, weil das Ammoniakgas rascher von der Feuchtigkeit aufgenommen wird als Chlorwasserstoff. Löst man nach dem Erkalten das rückständige Salz in Wasser, so reagirt dasselbe schwach sauer. Schertel.

Ueber die Wirkungen verzögerter Auflösung, von H. N. Warren (*Chem. News* 61, 183). Wird ein Zinkstab, welcher mit einigen Streifen Asbestpapier umwickelt ist, in eine Bleilösung getaucht, so scheidet sich in Folge der langsameren Einwirkung des Zinks das Blei in ziemlich grossen, wohlausgebildeten Octaëdern auf der Oberfläche der Asbesthülle aus. Ebenso werden Kupfer und die meisten anderen durch Zink fällbaren Metalle in deutlich krystallinen Formen ausgeschieden. Aus einer mit Weinsäure versetzten Lösung von Chlorantimon fällt das Antimon theilweise in Krystallen, theilweise als schwarzes amorphes Pulver aus, welches bei höherer Temperatur unter explosionsartigen Erscheinungen sich oxydirt. Mit Asbestpapier umhülltes Magnesium fällt krystallinisches Zink; auch Eisen, Mangan und selbst Zirkon werden durch dasselbe reducirt. Schertel.

Ueber die Entzündungstemperatur des Schwefels, von Bertram Blount (*Chem. News* 61, 153). Der Entzündungspunkt des Schwefels wurde bei 266° gefunden (siehe auch *diese Berichte* XXIII, Ref. 320). Schertel.

Organische Chemie.

Ueber einige Derivate des Cantharidins, von F. Anderlini (*Atti d. R. Acc. d. Lincei. Rendic.* 1890, I. Sem., 215—221). Die speciell chemischen Thatsachen der vorstehenden Mittheilung sind vom Verfasser bereits (*diese Berichte* XXIII, 485) mitgetheilt. Es sind einige krystallographische, von G. B. Negri an den dort beschriebenen Verbindungen ausgeführte Messungen nachzutragen: Die Verbindung $C_{16}H_{18}N_2O_3$ krystallisirt im trimetrischen System, $a : b : c$

= 0.78418 : 1 : 0.47718; die Verbindung $C_{10}H_{13}NO_3$ krystallisirt monoklin, $a : b : c = 0.993766 : 1 : 0.445367$, $\beta = 72^\circ 9'$. Das Cantharidin selbst, welches schon von Marignac und später von Haushofer gemessen ist, gab: Krystallsystem trimetrisch. $a : b : c = 0.88352 : 1 : 0.538763$.

Foerster.

Ueber Orthonitrophenylzimmtsäure und über das Phenylhydrocarbostyryl, von A. Ogliarolo und E. Rosini (*Gazz. chim.* XX, 396—402). Durch 6-stündiges Erhitzen gleicher Moleküle von phenyl-essigsäurem Natrium und von Orthonitrobenzaldehyd mit Essigsäureanhydrid (der Menge nach das Vierfache von dem angewandten Aldehyd) auf 160° erhält man eine feste Masse, aus der, nach dem Erschöpfen mit Wasser, die entstandene Verbindung durch Sodalösung ausgezogen werden kann. Nachdem man die erhaltene Lösung wiederholt mit Aether ausgeschüttelt hat, fällt man mit Salzsäure und zieht nun die abgeschiedene Substanz mit Wasser und wässrigem Alkohol aus, um schliesslich den Rückstand aus Alkohol zu krystallisiren. Die so erhaltene Orthonitrophenylzimmtsäure reinigt man noch durch Ueberführen in das Baryumsalz, welches mit 5 Molekülen Wasser krystallisirt (einmal wurde auch ein Salz mit 8 Molekülen Wasser erhalten), und Wiederabscheiden aus demselben. Die freie Säure bildet kleine, strohgelbe Prismen, welche bei 195° — 196° schmelzen, in Wasser wenig, in Alkohol reichlich löslich sind. Sie lösen sich auch in Benzol, Aether und Chloroform. Nebenproducte bei der Darstellung waren Orthonitrozimmtsäure (wohl in Folge einer Verunreinigung des Natriumphenylacetates mit Natriumacetat) und ein bei 150° schmelzender Körper. Durch Natriumamalgam wird die Säure zu Phenylhydrocarbostyryl reducirt. Den nach dem Ansäuern der erhaltenen Lösung ausfallenden Niederschlag kocht man nach einander mit Wasser, wässrigem Alkohol und reinem Alkohol aus. Die zweite Lösung enthält das reine Reactionsproduct. Dasselbe schmilzt bei 173° — 174° , nachdem es einige Grade vorher schon erweicht ist, löst sich leicht in Alkohol, Chloroform und Benzol, schwerer in Aether und in Petroleumäther. Das beste Krystallisationsmittel für den Körper ist verdünnter Alkohol, aus dem er in gelblichen, seidenglänzenden Nadeln anschießt.

Foerster.

Eine neue Synthese des Asparagins, von A. Piutti (*Gazz. chim.* XX, 402—406). Behandelt man das Silbersalz des *p*-Oximidobernsteinsäureäthers (vergl. diese Berichte XXII, Ref. 242 und XXIII, Ref. 336) mit Jodäthyl, so erhält man ein in vacuo unter theilweiser Zersetzung siedendes Oel, Nitrilobernsteinsäurediäthyläther, $C-CO_2C_2H_5$



. Dieser geht durch concentrirtes wässriges Ammoniak

in Nitrilosuccinaminsäureäthyläther, $\begin{array}{c} \text{C}-\text{CONH}_2 \\ | \\ \text{N} \\ | \\ \text{CH}-\text{CO}_2 \text{C}_2 \text{H}_5 \end{array}$, über.

Der Körper krystallisirt aus Alkohol und Essigsäure in glänzenden rhombischen Tafeln vom Schmp. 166—167°. Durch Bromiren erhält man ein optisch inactives, bei 140° unter Zersetzung schmelzendes Bromid $\text{C}_6 \text{H}_7 \text{N}_2 \text{O}_3 \text{Br}$. Verfasser behält sich vor, auf eine Reihe von

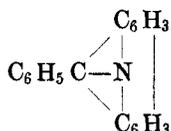
Körpern, welche sich von dem Kern $\begin{array}{c} -\text{C} \\ | \\ \text{N} \\ | \\ -\text{CH} \end{array}$, dem »Aethazolkern«,

ableiten, ausführlich zurückzukommen. Wird obiger Aminsäureäther in essigsaurer Lösung mit 5-procentigem Natriumamalgam reducirt, wobei man dafür sorgen muss, dass die Lösung stets sauer bleibt, und dann nach Abscheiden des grössten Theiles des entstandenen Natriumacetates die möglichst neutrale Mutterlauge längere Zeit mit Kupferacetat stehen gelassen, so bilden sich unlösliche Asparaginkupfersalze, welche mit Schwefelwasserstoff zersetzt werden. Das Filtrat vom Schwefelkupfer liefert dann durch Fällen mit Alkohol und Krystallisiren aus Wasser alle drei, schon im Laufe früherer Arbeiten vom Verfasser beschriebenen Asparagine (*diese Berichte* XIX, 1691 und XXII, Ref. 242). Dieselben sind mit den früher erhaltenen sorgfältig krystallographisch verglichen worden und ihre Identität ist zweifellos festgestellt.

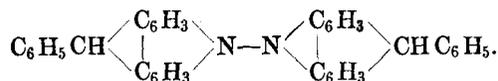
Foerster.

Vorläufige Untersuchung über eine neue Klasse von Acridinen. Ueber das *ms*-Phenylcarbazoncridin, von D. Bizzari (*Gazz. chim.* XX, 407—417). Carbazol und Benzoësäure condensiren sich unter dem Einflusse von geschmolzenem Chlorzink schon bei 5stündigem Erhitzen auf 120—130° zu einem acridinartigen Körper, den man rein erhält, indem man das Reactionsproduct mit siedendem Alkohol auszieht, die Lösung mit Ammoniak fällt, den Niederschlag trocknet, in kaltem Eisessig löst, wieder mit Ammoniak fällt und schliesslich wiederholt aus Alkohol unter Zusatz von Thierkohle krystallisirt. Das so erhaltene *ms*-Phenylazocridin krystallisirt in kleinen, glänzenden Blättchen, schmilzt bei 186.5°, nachdem es bei 150° sich grün gefärbt hat, und zersetzt sich bei höheren Temperaturen. In Wasser ist es unlöslich, ebenso in Petroläther, löslich hingegen in Alkohol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Aether, Essigäther, Aceton und Methylalkohol. In Essigsäure löst sich der Körper mit smaragdgrüner Farbe, bei etwas höherer Concentration erscheint die Lösung im reflectirten Lichte grün, im durchfallenden granatroth. Gegen Alkalien und Oxydationsmittel ist der Körper sehr beständig. Er zeigt die Eigenschaften einer schwachen tertiären Base: bei

5–6 stündigem Erhitzen mit Jodmethyl auf 140° erhält man das entsprechende Jodmethylat. Dasselbe krystallisirt in gelbbraunen, in Alkohol und Essigsäure löslichen Täfelchen, die durch Kalilauge gespalten werden. Die meist grün gefärbten Salze sind nur in Gegenwart der betreffenden Säuren beständig und werden durch Wasser und Alkohol dissociirt. Die Constitution der Base ist nach Ansicht des Verfassers:



Ihre Bildung kann man sich analog der Bildung des Acridins in zwei Phasen verlaufend denken, indem zunächst Benzoylcarbazol entsteht und letzteres ein Molekül Wasser abspaltet. In der That kann man durch 4 stündiges Erhitzen von Benzoylcarbazol und Zinkchlorid auf 150° Phenylcarbazocridin erhalten. Das bis dahin unbekannte Benzoylcarbazol erhält man durch 7 stündiges Erhitzen im Rohr von Carbazol mit seinem 4fachen Gewicht Benzoylchlorid auf 240° und Umkrystallisiren des Reactionsproductes aus Alkohol. Der Körper bildet weisse, strahlig angeordnete Nadeln, die in Alkohol wenig, hingegen in anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich sind, und durch Alkali leicht gespalten werden. — Durch Reduction mit Zinkstaub entfärbt sich die essigsäure Lösung des Phenylcarbazocridins. Den entstandenen Körper fällt man aus der Lösung mit Wasser und krystallisirt ihn aus Alkohol und Essigsäure um. Die alkoholische Lösung reducirt Silbernitrat, aus der Menge des ausgeschiedenen Silbers ergibt sich, dass der Körper nach der Gleichung $2\text{C}_{19}\text{H}_{11}\text{N} + \text{H}_2 = \text{C}_{38}\text{H}_{24}\text{N}_2$ entstanden ist. Verfasser giebt dem Hydrophenylcarbazocridin die Constitution:



Die Moleculargrösse bleibt durch die Gefrierpunkterniedrigung zu controliren. Der Körper bildet gelblichweisse Blättchen, die in Wasser unlöslich, in Alkohol, Essigsäure und Aether löslich sind, bei 172° schmelzen, keine basischen Eigenschaften mehr haben und durch Säuren und Oxydationsmittel leicht wieder in Phenylazocridin übergehen. — Steigert man bei der Darstellung des Phenylazocridins Temperatur und Zeit des Erhitzens, so vermehren sich die harzigen Nebenproducte stark, bis bei 270–280° Verkohlung eintritt. Bei 150–160° erhält man einen noch zu untersuchenden krystallisirten, in Schwefelkohleustoff unlöslichen Körper vom Schmp. 210°.

Ueber die Constitution der Derivate des Thymols und des Carvacrols (VI. Mittheilung) von G. Mazzara (*Gazz. chim.* XX, 417—428). (Vergl. *diese Berichte* XXIII, Ref. 332.) Wird salzsaures Diamidothymol einige Stunden am Rückflusskühler mit überschüssigem Essigsäureanhydrid erhitzt und nach beendigter Reaction bei höchstens 160° der Ueberschuss des letzteren verjagt, und die erhaltene Masse aus Alkohol krystallisirt, so erhält man Pentaacetyldiamidothymol $C_6H[N(C_2H_3O)_2]_2 \cdot O \cdot C_2H_3O \cdot CH_3 \cdot C_3H_7$, glänzende, weisse Tafelchen, die bei 184—186° schmelzen, nachdem sie bei 179° schon erweicht sind. Erhitzt man die Verbindung über 200—260°, so wird Essigsäureanhydrid abgespalten und man erhält Diacetylamidoäthenylamidothymol, $C_6H N(C_2H_3O)_2 \cdot CH_3 \cdot C_3H_7 \cdot \left(\begin{array}{c} N \\ \diagup \quad \diagdown \\ O \end{array} \right) \cdot C \cdot CH_3$.

einen Körper, den man neben dem Pentaacetyldiamidothymol stets als Nebenproduct erhält. Derselbe bildet, aus Petroleumäther krystallisirt, grosse, glänzende, rhomboëdrische Tafeln vom Schmelzpunkt 92—94°, die sich auch in verdünntem Alkohol lösen. Erhitzt man diesen Körper mit verdünnter Salzsäure, so findet nicht, wie zu erwarten, eine Ueberführung der Aethenylgruppe in die Acetylgruppe statt, sondern man erhält Monacetylamidoäthenylamidothymol, das auch direct entsteht, wenn man salzsaures Diamidothymol mit Essigsäureanhydrid auf 210° erwärmt. Aus sehr verdünntem Alkohol krystallisirt der Körper in weissen, flockigen Nadelchen, aus stärkerem Alkohol in wohl ausgebildeten Nadeln vom Schmelzpunkt 132—134°, welche in Benzol und Alkohol sehr leicht, in Aether und Petroleumäther nur wenig löslich sind. Wird überschüssiges Diamidothymolchlorhydrat mit Essigsäureanhydrid 3 Stunden auf 160° erwärmt, so erhält man ausser Monacetylamidoäthenylamidothymol 3 in Alkali lösliche Acetylverbindungen und zwar Tetraacetyldiamidothymol, $C_6H \cdot CH_3 \cdot C_3H_7 [N(C_2H_3O)_2]_2 OH$, Schmelzpunkt 216—222°, Triacetyldiamidothymol, $C_6H \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot NHC_2H_3O \cdot \overset{2}{OH} \cdot \overset{3}{C_3H_7} \cdot N(C_2H_3O)_2$, Schmelzpunkt 238—240° und sym. Diacetyldiamidothymol, $C_6H \cdot CH_3 \cdot C_3H_7 \cdot (NHC_2H_3O)_2 \cdot OH$, Schmelzpunkt 260—262°. Die beiden ersteren gehen bei wiederholtem Auflösen in Alkali und Wiederfällen in die letztgenannte Verbindung über. Alle drei Körper lösen sich in Wasser oder besser in stark verdünntem Alkohol und krystallisiren in weissen, oft schwach violett gefärbten Blättchen, die sich in verdünntem Alkali mit rosa Farbe lösen. Durch Acetylierung von Diamidocarvacrol bei 210° erhält man Acetylamidoäthenylamido-

carvacrol, $C_6H \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{4}{C_3H_7} \cdot NHC_2H_3O \left(\begin{array}{c} O \\ \diagup \quad \diagdown \\ N \end{array} \right) \cdot C \cdot CH_3 \begin{matrix} (2) \\ (3) \end{matrix}$. Man

krystallisirt den Körper aus verdünntem Alkohol um, aus dem er in

flockigen, gelblichen Nadelchen vom Schmelzpunkt 190—192° anschiesst. Die Darstellung dieses Körpers ergänzt den bereits durch die Existenz der entsprechenden Benzenylverbindung erbrachten Beweis, dass im Dinitrocarvacrol eine Nitrogruppe zum Hydroxyl in der Orthostellung steht.

Foerster.

Ueber die Constitution der Derivate des Thymochinons und des β -Oxythymochinons [VIII. Mittheilung] von G. Mazzara (*Gazz. chim.* XX, 481—485; [VII. Mittheilung] siehe *diese Berichte* XXIII, 1390). Nachdem die beiden Oxythymochinone ihren Eigenschaften und ihrer Constitution nach sicher bekannt geworden sind, ist damit offenbar die Constitution aller der Verbindungen sicher festgestellt, welche zu einem der beiden Oxythymochinone in Beziehung stehen, so z. B. des von Zincke und Wülffing (*diese Berichte* XIV, 971) und von Schulz (*diese Berichte* XVI, 900) in ihrer Beziehung zum α -Oxythymochinon erkannten Methyl- und Dimethylamidothymochinons. Zur näheren Charakterisirung des β -Oxychinons wurden seine Anilin- und seine Toluidinverbindung dargestellt, nämlich durch Kochen einer alkoholischen Lösung des Oxythymochinons mit Anilin, beziehentlich Toluidin, Fällen der Lösung mit Wasser und Umkrystallisiren des so ausgeschiedenen Körpers aus Alkohol. Das Anilido- β -Oxythymochinon, $C_6 \cdot CH_3 \cdot C_3H_7 \cdot O_2 \cdot OH \cdot NHC_6H_5$, krystallisirt in kleinen tiefblauen Blättchen, die sich in Alkalien mit violetter Farbe lösen und bei 185—187° schmelzen. Das Toluido- β -oxythymochinon krystallisirt in blauen Täfelchen vom Schmp. 196—197°. Die Schmelzpunkte dieser Körper liegen also wesentlich höher als die der isomeren Derivate des α -Oxythymochinons, wie denn überhaupt häufig die Derivate des Carvacrols höher schmelzen als die des Thymols.

Foerster.

Ueber Homofluoresceïn, von Ed. Grimaux (*Compt. rend.* 110, 1074—1076). Nach vorliegender Untersuchung ist die aus Orcin, Chloroform und Natron erhaltliche Verbindung, welche von Schwarz (*diese Berichte* XIII, 543) als Homofluoresceïn, $C_{23}H_{18}O_5$, aufgefasst worden ist, identisch mit dem von Nencki aus Orcin, Ameisensäure und Chlorzink bereiteten Orcinaurin, $C_{22}H_{18}O_5$ (*diese Berichte* XV, 1578).

Gabriel.

Ueber die Blume der gegohrenen Getränke, von Georges Jacquemin (*Compt. rend.* 110, 1140—1142). Wie bereits Pasteur ausgesprochen hat, hängen Geschmack und die sonstigen Eigenschaften der Weine grösstentheils von der die Gärung bedingenden Hefenart ab. Diese Ansicht hat Verfasser bei seinen seit 1887 ausgeführten Untersuchungen über Gerstenwein bestätigt gefunden: es zeigte sich nämlich, dass Gerstenweine, welche mittelst der den Trauben von Beaune, Chablis und Riquewyhr (Elsass) angehörenden Hefesorten bereitet waren, die charakteristische Blume der entsprechenden Wein-

sorten aufwiesen. (Aehnliche Beobachtungen sind bald darnach von Louis Marx (1888) und von Rommier (1889) gemacht worden.) In ähnlicher Weise nahm Gerstenmost, welcher mit einer aus Apfelwein stammenden Hefe vergohren war, Cidergeschmack an. Gabriel.

**Chloralimid und ein Isomeres desselben; umkehrbare Um-
lagerung**, von Béhal und Choay (*Compt. rend.* 110, 1270—1273). (Vergl. *diese Berichte* XXIII, Ref. 25.) 500 g Chloralammoniak werden mit 200 g Chloral aus dem Wasserbade destillirt; es gehen 100 g Chloroform über; alsdann destillirt man im Vacuum ebenfalls bei 100°, worauf Chloralhydrat übergeht. Der Rückstand im Kolben wird mit 95° Alkohol erhitzt, dann 24 Stunden stehen gelassen und abgesogen. Die Krystallmasse besteht aus Chloralimid, die ölige Mutterlauge enthält das Isochloralimid. Letzteres wird durch Wasser und Alkohol abgeschieden und schmilzt, nachdem es mehrfach aus 90° Alkohol umkrystallisirt ist, bei 103—104°; durch Mineralsäuren zerfällt es in Ammoniak und Chloral, löst sich leichter als sein Isomeres in organischen Lösungsmitteln und geht in Chloralimid (Schmp. 169°) über, wenn man es 48 Stunden lang im Rohr mit Chlormethyl im Wasserbade erwärmt. Umgekehrt wird Chloralimid in Chloroformlösung durch Zusatz von 3 Mol. Brom in Isochlorimid verwandelt. Verfasser betrachtet Chloralimid als $(\text{CCl}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{NH})_3$ (Tertrichlor-methyltriazidin), Isochloralimid als $(\text{CCl}_3 \cdot \text{C} \cdot \text{NH}_2)_3$ (Tertrichlormethyltriazidinium). Gabriel.

**Ueber die Ursache der Veränderung gewisser organischer
Körper unter dem Einflusse von Luft und Licht**, von André Bidet (*Compt. rend.* 111, 47). Die Färbungen organischer Körper an der Luft und im Licht werden durch — oft nur minimale — Verunreinigungen hervorgerufen; reine Körper zeigen diese Eigenschaft nicht. (Vergl. *diese Berichte* XXII, Ref. 256.) Gabriel.

Ueber Phenylthiänyl, von Adolphe Renard (*Compt. rend.* 111, 48—49). Phenylthiänyl, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_4\text{H}_2\text{S} \cdot \text{C}_4\text{H}_3\text{S}$, entsteht neben Phenylthiophen (*Compt. rend.* 109, 699) durch Einwirkung von Schwefel auf Toluol bei Dunkelrothgluth. Man krystallisirt das schwer in Alkohol lösliche Product aus Benzol um, wobei man Phenylthiänyl in farblosen, bei 209° schmelzenden, sublimirbaren Platten erhält. Es giebt mit Isatin und Schwefelsäure eine blaue, mit Phenanthrenchinon eine grüne Färbung, liefert ein Tribromderivat, $\text{C}_{14}\text{H}_7\text{Br}_3\text{S}_2$ (aus Schwefelkohlenstoff in farblosen Krystallen vom Schmp. 320°), ein Dinitroproduct, $\text{C}_{14}\text{H}_8(\text{NO}_2)_2\text{S}_2$ als gelbes Pulver vom Schmp. 273° und eine Disulfosäure, deren Baryumsalz farblose, sehr wasserlösliche Krystalle darstellt. Gabriel.

Verwandlung der Glucose in Sorbit von J. Meunier (*Compt. rend.* 111, 49—51). Eine Lösung von Glucose in 2 Th. Wasser wird

mit 2.5procentigem, nicht zu fein vertheiltem Natriumamalgam im Ueberschusse versetzt, wobei man zu Anfang für genügende Kühlung sorgt. Der entstandene Syrup wird mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, mit Baryumcarbonat neutralisirt, filtrirt, eingedampft, durch Alkohol vom Natriumsulfat befreit, und dann bis zum beginnenden Schäumen auf dem Wasserbade eingedampft; darnach giebt man Salzsäure hinzu und schüttelt mit Benzaldehyd, worauf das Ganze zu einem Krystallbrei erstarrt, welcher aus den früher (*diese Berichte* XXIII, Ref. 283) beschriebenen Benzalverbindungen des Sorbits besteht. Die Ausbeute an letzteren betrug 21 g aus 25 g Glucose. Gabriel.

Ueber die Reduction des Sorbins und die Oxydation des Sorbits, von Camille Vincent und Delachanal (*Compt. rend.* 111, 51—53). Sorbit, $C_6H_{14}O_6$, welcher sich in den Früchten der Rosaceen vorfindet, lässt sich auf folgende Weise durch Reduction des Sorbins, $C_6H_{12}O_6$, gewinnen. Zu einer 33 procentigen Lösung von Sorbin (10 Th.) wird unter Kühlung allmählich 2 procentiges Natriumamalgam (180 Th.) gegeben; dann sättigt man die Flüssigkeit genau mit Schwefelsäure, dampft ein, nimmt zur Entfernung des Natriumsulfates mit Alkohol auf, verjagt letzteren, und schüttelt den verbliebenen Syrup mit 80 pCt. Benzaldehyd und 100 pCt. 50 procentiger Schwefelsäure, worauf das Ganze unter Bildung des Benzacetats, welches nach dem Reinigen den Schmp. (162^0) der betreffenden Sorbitverbindung zeigt, erstarrt. — Bei der Oxydation des Sorbits mit Bromwasser bei 60^0 wurde statt des erwarteten Sorbins Glucose erhalten. Gabriel.

Synthesen mittels des Cyanessigesters; Dicyanessigester, von A. Haller (*Compt. rend.* 111, 53—56). Beim Einleiten von Chlorcyan in Natriumcyanessigester, welche in absolutem Alkohol gelöst oder aufgeschwämmt sind, erhält man Dicyanessigester: $CHNa(CN)CO_2R + ClCN = NaCl + CH(CN)_2CO_2R$, welche sich jedoch in der Lösung sofort mit einem zweiten Molekül der Natriumverbindung, wie folgt, umsetzen: $CH(CN)_2CO_2R + CHNa(CN)CO_2R = CH_2CO_2R + CNa(CN)_2CO_2R$, so dass nur die Hälfte der angewandten Cyanverbindung in die Dicyanverbindung übergeht. Auf diesem Wege werden bereitet: 1) der A ethylester, $CH(CN)_2CO_2C_2H_5$; sein Natriumsalz krystallisirt in Nadeln aus Wasser und in derben Krystallen aus Alkohol; wässrige Lösung des Salzes giebt auf Zusatz von Schwefelsäure und Aether drei Schichten, deren mittlere (gewöhnlich röthlich gelb) aus dem Dicyanessigester in Verbindung mit etwas Aether besteht. Der mit Aether vermischte Dicyanester löst sich in Wasser und Alkohol, aber nicht in Aether, verliert nach dem Trocknen mit Natriumsulfat im Exsiccator allmählich den gebundenen Aether, wird gelb, theilweise gelatinös, trübe und wasserunlöslich. Er zerfällt bei der Destillation. Das Silbersalz bildet mikroskopische Prismen;

das charakteristische Kupfersalz $[\text{C}(\text{CN})_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5]_2\text{Cu} + 3\text{H}_2\text{O}$ ist eine röthlichgelbe Fällung. 2) Der Methylester, $\text{CH}(\text{CN})_2\text{CO}_2\text{CH}_3$; bei seiner Darstellung tritt als Nebenproduct eine in Rauten krystallisirende Verbindung $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_3$ auf.

Gabriel.

Darstellung gewisser Aether durch Gährung, von Georg Jacquemin (*Compt. rend.* 111, 56—57). Verfasser brachte in sterilisirten, mit Kalk versetzten, gegen Luft geschützten Gerstenmost einige Cubikcentimeter einer in Milchsäuregährung befindlichen Flüssigkeit, welche Pasteur's Milchsäurepilz (aërobiotisch), Pasteur's Buttersäurevibionen (anaërobiotisch) und Saccharomyceszellen enthielt; die Flüssigkeit nahm nun ätherischen Geruch an und enthielt Buttersäureester, Aethylalkohol und höhere Alkohole. Wenn man dagegen unter Luftzutritt in sterilisirtem, mit Kalk versetztem Gerstenmost reines Milchsäureferment 8 Tage lang vegetiren lässt und dann Saccharomyces ellipsoideus einsät, so entsteht Milchsäureester.

Gabriel.

Drehungsvermögen des Camphers in verschiedenen Oelen, von P. Chabot (*Compt. rend.* 111, 231—233). Das moleculare Drehungsvermögen des Camphers in Oelen ändert sich sehr wenig mit der Verdünnung; Verfasser fand z. B. für eine 3- resp. 20procentige Lösung in Olivenöl $[\alpha]_D = 55^\circ 42'$ resp. $55^\circ 12'$.

Gabriel.

Ueber die Anwesenheit des Furfurols im käuflichen Alkohol von L. Lindet (*Compt. rend.* 111, 236—238). Das Furfurol, welches wiederholt im käuflichen Spiritus aufgefunden worden ist, ist nach den Untersuchungen des Verfassers kein Product der normalen Gährung; es tritt nämlich einerseits nur dann auf, wenn der Most nicht mit Dampf, sondern über freiem Feuer destillirt wird, weil im letzteren Falle die Pflanzenreste am Boden des Destillirgefäßes theilweise eine Röstung erleiden. Der aus Maischen mittelst Dampf abgetriebene Spiritus andererseits verdankt seinen Furfurolgehalt der Einwirkung, welche die zur Verzuckerung des Getreides benutzte Säure auf die äussere Hülle der Körner ausübt.

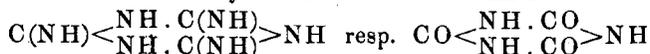
Gabriel.

Beiträge zur Kenntniss des künstlichen Moschus, von Albert Baur (*Compt. rend.* 111, 238—240). *m-i*-Butyltoluol (Schmp. 185 bis 187° uncorr.) wird mit 5 Th. Salpeterschwefelsäure 24 Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt und das entstandene Gemisch von Nitroverbindungen nochmals mit dem Säuregemisch behandelt, worauf man reines Trinitrobutyltoluol, aus Alkohol in farblosen Nadeln vom Schmp. $96—97^\circ$ erhält. Dieser Körper zeigt selbst in stark verdünnter Lösung ausgesprochenen Moschuseruch, ist aber vom Moschus, welcher stickstofffrei, verschieden; ferner ist er ungiftig und verbindet sich (2 Mol.) mit Naphtalin (1 Mol.) zu einer in farblosen Blättern vom Schmp. $89—90^\circ$ anschliessenden, durch Wasserdampf wieder zer-

legbaren Verbindung. Trinitro-*i*-butyl-*m*-xylool (Nadeln vom Schmp. 110°) aus *i*-Butyl-*m*-xylool (Sdp. 200—202°) besitzt denselben Geruch wie das entsprechende Toluolderivat.

Gabriel.

Ueber die Constitution einiger Derivate des Cyanamids, von A. Smolka (*Monatsh. f. Chem.* 11, 179—219). Aus der vorliegenden ausführlichen Besprechung der Constitution von Derivaten des Cyans sei nur angeführt, dass Verfasser für Dicyandiamid die Formel $\text{CN} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}(\text{NH}) \cdot \text{NH}_2$ (= Cyanguanidin), für Amidodicyansäure die Formel $\text{CN} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ (= Cyanharnstoff), für Thio-carbamincyamid die Formel $\text{CN} \cdot \text{NHCSNH}_2$ (= Cyanthioharnstoff) und für Melamin sowie Cyanursäure die Imidoformeln



bevorzugt.

Gabriel.

Ueber die Constitution des Benzols, von Adolf Baeyer. IV. Abhandlung: **Ueber die Reductionsproducte der Terephtalsäure**, von Josef Herb (*Lieb. Ann.* 258, 1—49). (Schluss, vergl. *diese Berichte* XXI, Ref. 495, XXII, Ref. 375.) Von den Resultaten vorliegender Arbeit, welche zur Controlirung resp. Ergänzung der v. Baeyer'schen Untersuchungen über Hydroterephtalsäure und zur Vollendung der krystallographischen Bearbeitung dieses Gebietes ausgeführt worden ist, hebt Verfasser folgende Punkte hervor:

1. v. Baeyer's Angaben über Hydroterephtalsäuren konnten ergänzt, aber im Allgemeinen völlig bestätigt werden. 2. Eine neue isomere Säure wurde nicht aufgefunden. 3. Die beobachteten und gut constatirten Thatsachen konnten sämtlich durch die Theorie erklärt werden. 4. Es ergab sich, dass ein Paar Doppelbindungen nur dann Br_2 addiren, wenn sie nicht direct mit einander verbunden sind: aus den Dihydrosäuren $A_{1,3}$ und $A_{1,5}$ entstehen nämlich Dibromide, dagegen aus $A_{1,4}$ und $A_{3,5}$ (auch aus Muconsäure, *diese Berichte* XXIII, Ref. 231) Tetrabromide. 5. Nicht nur die Dihydrosäure $A_{1,4}$ (*Lieb. Ann.* 245, 144) wird durch Ferricyankalium in alkalischer Lösung in Terephtalsäure übergeführt, sondern auch die Tetrahydrosäuren, während Chamaeleon dieselben völlig zerstört. 6. Durch alkoholisches Kali wird nach v. Baeyer das Dibromid der $A_{1,4}$ -Säure glatt in Terephtalsäure verwandelt; Verfasser hat dieselbe Beobachtung bei den Dibromiden der drei übrigen Dihydrosäuren gemacht. — Aus dem experimentellen Theile der Arbeit sei Folgendes angeführt:

A) Terephtalsäure. Zur Darstellung der Terephtalsäure wurde *p*-Toluidin nach Sandmeyer in *p*-Tolunitril verwandelt, letzteres mit 10 Th. einer siedenden Mischung von 3 Vol. Schwefelsäure und 2 Vol. Wasser verseift, die entstandene *p*-Toluylsäure in

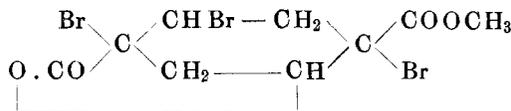
Soda gelöst und mit Chamäleonlösung in der Kälte oxydirt. (Ausbeute: 95—98 pCt. des Toluidins.) Terephtalsäurediphenylester krystallisirt aus Methylalkohol in Blättchen vom Schmp. 194°.

B) Fumaröide $A_{2,5}$ -Dihydroterephtalsäure. 1. Ihr Dimethylester ist bei Luftabschluss beständig: beim Erhitzen an der Luft geht kein Wasserstoff als solcher weg, sondern es beruht der von v. Baeyer beobachtete Uebergang in Terephtalsäureester auf einer Oxydationserscheinung. 2. Ihr Diphenylester wird erhalten, wenn man die Säure mit Phosphorpentachlorid und dann mit Phenol behandelt; der Ester krystallisirt aus Alkohol und schmilzt bei 146°. 3. Ihr Dimethylester-Dibromid wird aus einer chloroformischen Lösung von Dimethylester und Brom bereitet und bildet aus Ligroïn monosymmetrische Krystalle vom Schmp. 110°. 4. Ihr Dimethylester-Tetrabromid krystallisirt aus Ligroïn in monosymmetrischen Tafeln vom Schmp. 98°. 5. Ihr Dihydrobromid wird aus der $A_{2,5}$ -Dihydrosäure und 10 Th. bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure durch mehrtägiges Stehen und späteres 12 stündiges Erhitzen auf 120—130° erhalten.

C) Maleinoïde $A_{2,5}$ -Dihydroterephtalsäure: ihr flüssiger Dimethylester liefert kein festes Dibromid, und ihr Diphenylester ist ein farbloses, in Ligroïn leicht lösliches Oel.

D) $A_{1,5}$ -Dihydroterephtalsäure: 1. Das Baryumsalz, $C_8H_6O_4Ba + 4H_2O$ bildet rhombische, am Licht sich röthende Krystalle; 2. das Dibromid wird aus dem Säurechlorid und Brom und durch darauf folgende Zersetzung mit Ameisensäure erhalten und bildet ein krystallinisches Pulver.

E) $A_{1,4}$ -Dihydroterephtalsäure: 1. Das Baryumsalz, $C_8H_6O_4Ba + 4H_2O$ ist krystallographisch identisch mit dem $A_{1,5}$ - und $A_{1,3}$ -dihydroptalsäuren Baryt. 2. Der Diphenyläther, aus dem Säurechlorid und Phenol, bildet Schüppchen vom Schmp. 191°. 3. Das Tetrabromid des Dimethyläthers krystallisirt monosymmetrisch und schmilzt bei 150.5°. 4. Für Tribromlactonmethyläther er giebt sich, nachdem die angebliche $A_{1,5}$ -Dihydrosäure als $A_{1,4}$ erkannt worden ist (*diese Berichte* XXII, Ref. 377), die Constitution



F) $A_{1,3}$ -Dihydroterephtalsäure. 1. Die Säure wird gewonnen aus A_2 -Tetrahydroterephtalsäure (resp. ester-) Dibromid und alkoholischem Kali. 2. Das Barytsalz, $C_8H_6O_4Ba + 4H_2O$, ist krystallographisch identisch mit demjenigen der $A_{1,5}$ -Dihydrosäure. 3. Der Dimethyläther wurde durch Phosphorpentachlorid und darauf

folgende Behandlung mit Holzgeist bereitet und bildet ein Dibromid in Tafeln vom Schmp. 64°. 4. Der Diphenyläther krystallisirt aus Holzgeist in Nadeln vom Schmp. 175°. 5. Das Dihydrobromid ist dentisch mit dem Dibromid der A_2 -Tetrahydroterephthalsäure.

G) A_1 -Tetrahydroterephthalsäure: 1. Das Barytsalz, $C_8H_8O_4Ba + 3\frac{1}{2}H_2O$ ist monosymmetrisch und zwar krystallographisch identisch mit dem Salz der $A_{1,5}$ - und $A_{1,3}$ -Dihydroterephthalsäuren. 2. Der Diphenyläther krystallisirt aus Alkohol in monosymmetrischen Tafeln vom Schmp. 145°. 3. Der Diphenyläther des Hydrobromids krystallisirt aus Alkohol in monosymmetrischen Tafeln vom Schmp. 127°. 4. Oxydation s. oben.

H) Fumaroide A_2 -Tetrahydroterephthalsäure. 1. Das Dimethylätherdibromid wurde in den 3 möglichen geometrischen isomeren Formen erhalten, nämlich a) in Nadeln vom Schmp. 171°, b) in monoklinen Prismen vom Schmp. 51°, c) in würfelähnlichen Krystallen vom Schmp. 94°. 2. Der Diphenyläther, mittelst Phosphor-pentachlorids und Phenols bereitet, schmilzt wahrscheinlich bei 107°; die gleichzeitig beobachtete, bei 130° schmelzende Portion ist gewiss ein Gemenge von jenem Phenylester und Terephthalsäurephenylester. 3. Das Hydrojodid der Säure scheidet sich aus Alkohol in farblosen Kryställchen ab. 4. Der Benzyläther der Säure (aus dem Silbersalz bereitet) tritt in Krystallen vom Schmp. 48° auf. 5. Bei der Oxydation der Säure mit Chamäleon wird Bernsteinsäure und eine sehr leicht lösliche Säure (Butantetracarbonsäure? Dioxybutantetracarbonsäure?) erhalten.

I) Fumaroide Hexahydroterephthalsäure wird durch Erhitzen von A_2 -Tetrahydroterephthalsäure mit Jodwasserstoffsäure ($d = 1.96$) auf 100° erhalten und bildet einen Diphenyläther, welcher aus Aceton in monosymmetrischen Krystallen vom Schmp. 151° anschießt. Gabriel.

Ueber Chlorsubstitutionsproducte des Chlorameisensäure-Aethylesters, von Heinrich Müller (*Lieb. Ann.* 258, 50—66). Auf Anregung von W. Hentschel, welcher die Einwirkung des Chlors auf Chlorameisenthylester studirt hat (*diese Berichte* XX, 551, 631, 791), liess Verfasser Chlor auf siedenden Chlorameisenthylester im Sonnenlichte wirken. Durch sehr häufiges Fractioniren wurden alsdann die niedriger siedenden Antheile isolirt, Vor- und Zwischenläufe von Neuem chlorirt und fractionirt und so schliesslich auch die hochgechlorten Producte von einander getrennt. Zum Nachweis der Constitution zerlegte man die erhaltenen Producte (20—30 g) mit trockenem Chloraluminium (1—2 g) in Kohlensäure und gechlorte Aethane. Es wurden folgende Körper erhalten:

1. Chlorameisensäure- α -monochloräthylester, $COCl.OCHCl.CH_3$, Sdp. 118—119°, $d_{15} = 1.325$, zerfällt mit Chloralumi-

nium in Kohlensäure und Aethylidenchlorid, mit Wasser in Kohlensäure, Salzsäure und Aldehyd, mit Alkohol in Salzsäure und Kohlensäureäthyl- α -chloräthylester, $\text{CO}_2(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CHClCH}_3)$, Sdp. 158—160°; $d_{15} = 1.136$), welches durch längeres Kochen mit Alkohol in Salzsäure, Aldehyd, Chloräthyl und kohlen-saures Aethyl zerfällt.

2. Eine Molecularverbindung von α -Monochlor- und Dichloräthylchlorameisenester, $\text{C}_6\text{H}_7\text{Cl}_5\text{O}_4$, Sdp. 153.5—154.5°, $d_{15} = 1.440$, welche sich bei der Siedetemperatur dissociirt, dicht unterhalb derselben aber wieder zurückbildet, jedoch nicht einfach aus beiden Componenten hergestellt werden kann, und durch Chloraluminium in Kohlensäure, Aethylidenchlorür und Chloräthylidenchlorür zerfällt.

3. Chlorameisensäuredichloräthylester, $\text{Cl} \cdot \text{CO} \cdot \text{OCHCl} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$, Sdp. 159—160°, $d_{15} = 1.510$, giebt mit Chloraluminium Chloräthylidenchlorür, und mit Alkohol Kohlensäureäthyl- α - β -dichloräthylester, vom Sdp. 195—196°.

4. Chlorameisensäuretrichloräthylester, $\text{Cl} \cdot \text{CO} \cdot \text{OCCl}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$, Sdp. 169—170°, $d_{15} = 1.584$, wird durch Chloraluminium in $\text{CCl}_3 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$ (und anscheinend $\text{CCl}_2 : \text{CH}_2$) zerlegt.

5. Chlorameisensäuretetrachloräthylester, $\text{Cl} \cdot \text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{O} \cdot \text{CCl}_2 \cdot \text{CHCl}_2$, Sdp. 176—177°, $d_{15} = 1.660$, giebt mit Chloraluminium C_2Cl_4 .

6. Perchlorameisensäureäthylester wurde aus der Fraction 184—185°, nachdem vorhandenes Perchloräthan durch Ausfrieren entfernt war, gewonnen, Sdp. 140—141° bei 110 mm Druck, $d_{15} = 1.702$, destillirt unter gewöhnlichem Druck unter partieller Zersetzung in CO_2 und C_2Cl_6 , resp. in $\text{COCl}_2 + \text{Cl} \cdot \text{CO} \cdot \text{CCl}_3$ (also nicht unzersetzt und nicht bei 200°, wie Clöz angiebt), wird durch siedendes Wasser grösstentheils in $\text{CO}_2 + \text{C}_2\text{Cl}_6$, kleinentheils in CO_2 , + $3\text{HCl} + \text{CCl}_3 \cdot \text{CO}_2\text{H}$, durch Ammoniak theilweise in $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 + \text{C}_2\text{Cl}_6$, grösstentheils jedoch unter Bildung von Trichloressigsäurederivaten (CCl_3H , $\text{CCl}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$) zerlegt und wird durch Alkohol in Trichloressigester und Chlorameisenester verwandelt, indem als Zwischenproduct wahrscheinlich Kohlensäure-Aethyl-Pentachloräthylester auftritt. Gabriel.

Ueber Phenyläpfelsäuren, von Hans Alexander (*Lieb. Ann.* 258, 67—86). Verfasser hat auf Veranlassung von J. Wislicenus Phenyläpfelsäuren dargestellt, um aus ihnen zum Studium der räumlichen Lagerungsverhältnisse in organischen Verbindungen Phenylfumar-säure und Phenylmaleinsäure zu bereiten. Zu diesem Zwecke wurde Phenylbromessigester¹⁾ (Sdp. 143—145° unter 10 mm Druck) mit einer

¹⁾ Dieser Ester wurde aus Phenylbromessigsäure bereitet; aus Mandelsäureester (Sdp. 256—257°, Schmp. 26—27°; Naquet und Louguinine geben als Schmp. irrtümlich 75° an) und Bromwasserstoff konnte Phenylbromessigester nicht erhalten werden.

Mischung von 1 Mol. Malonsäureester und einer Lösung von 1 Atom Natrium in 10 Th. absolutem Alkohol zusammengebracht und erwärmt; auf Wasserzusatz fiel ein Oel aus, welches bei 202° unter 12 mm Druck übergeht, nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei $45-46^{\circ}$ schmilzt und Phenylcarboxylbernsteinsäureester, $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$ darstellt (Ausbeute 75 pCt. der Theorie). Die aus dem Ester mittelst Alkali erhaltene freie Säure $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_6$ krystallisirt aus heissem Wasser in Täfelchen, liefert die Salze $\text{C}_{11}\text{H}_7\text{Ag}_3\text{O}_6$ (krystallinisches Pulver), $(\text{C}_{11}\text{H}_7\text{O}_6)_2\text{Ca}_3 + 10\text{H}_2\text{O}$ (Nädelchen, welche über Schwefelsäure 2, im Vacuum $4\text{H}_2\text{O}$ verlieren), schmilzt bei $170-171^{\circ}$ (nicht 191° , Spiegel), indem sie allmählich völlig in Kohlensäure und Phenylbernsteinsäure, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$, übergeht. Letztere krystallisirt aus Wasser in Nädelchen vom Schmp. 167° , liefert beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt oder beim Erhitzen mit Chloracetyl auf 110° das Anhydrid $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_3$, welches aus Chloroform und Aether in Nadeln vom Schmp. $53-54^{\circ}$ anschießt. Wenn man 10 g Phenylbernsteinsäure mit 11 g Phosphortribromid und dann langsam mit 16 g Brom übergießt, nach Aufhören der Bromwasserstoffentwicklung auf dem Wasserbade erwärmt, dann in 50 g heisses Wasser tröpfelt, und mit Aether ausschüttelt, so verbleibt nach Verjagen des letzteren eine Krystallmasse: derselben wird durch Chloroform Phenylmaleinsäureanhydrid, $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_3$, entzogen, während Phenyläpfelsäure zurückbleibt. Das genannte Anhydrid krystallisirt aus Schwefelkohlenstoff in Nadeln vom Schmp. $119-119.5^{\circ}$ und löst sich in kaltem Wasser allmählich auf: diese Lösung hinterläßt beim Eindampfen das Anhydrid, wird sie dagegen mit Aether ausgezogen und dieser bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet, so erhält man leicht lösliche Prismen von Phenylmaleinsäure $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CO}_2\text{H}) : \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$, welche sich schon unterhalb 100° unter vorübergehender Verflüssigung in das Anhydrid verwandelt. Die Phenyläpfelsäure schmilzt bei $187-188^{\circ}$, krystallisirt aus siedendem Chloroform in kleinen Prismen, löst sich zu 1.57 Th. in 100 Th. Wasser von 15° und besitzt die Constitution $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ (α -Phenyl- α -oxybernsteinsäure), denn sie ist verschieden von der zweiten Phenyläpfelsäure $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ (α -Phenyl- β -oxybernsteinsäure), welche auf folgendem Wege bereitet wurde. Phenylformylessigester, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} \cdot (\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{COH}$, (W. Wislicenus, *diese Berichte* XX, 2930) geht durch Anlagerung von nascirender Blausäure und darauf folgende Verseifung mit Salzsäure in die gewünschte α -Phenyl- β -oxybernsteinsäure über, welche sich zu 37.35 Th. in 100 Th. Wasser von 15° löst, aus Aether krystallisirt, bei ca. 150° erweicht und erst bei 160° völlig geschmolzen ist; als Nebenproduct wird ihr saurer Ester

als ein in Chloroform lösliches Oel erhalten. — Verhalten der beiden Phenyläpfelsäuren in der Wärme. Während die β -Oxysäure schon gegen 150° Wasser zu verlieren beginnt und wesentlich glatt in Phenylmaleinsäure-Anhydrid übergeht, lässt die α -Oxysäure beim Erhitzen auf ihren Schmelzpunkt unter Bildung von Phenylfumarsäure (Schmp. 161°) nur Wasser, theilweise aber auch Kohlensäure austreten, indem wahrscheinlich Atropasäure $C_6H_5 \cdot CH \cdot (CO_2H) : CH_2$ entsteht.

Gabriel.

Ueber die Anhydride der Diphenylbernsteinsäuren, von Heinrich Tillmanns (*Lieb. Ann.* 258, 87—94). Vorliegende Abhandlung bringt einen Beitrag zur Kenntniss der beiden Diphenylbernsteinsäuren (Franchimont, Reimer, *diese Berichte* V, 1048, XIV, 1802). Die α -Säure löst sich in 2.265, die β -Säure in 88.976 Th. absolutem Alkohol bei 21° . Durch Chloracetyl wird die α -Säure bei 120° sehr leicht, die β -Säure viel schwerer anhydrisirt und zwar schmilzt das α -Anhydrid bei 111 — 112° , das β -Anhydrid bei 112° ; sie krystallisiren aus Chloroform in Täfelchen und sind nicht identisch, denn sie werden durch Alkali in die ursprüngliche Säure zurückverwandelt. Zersetzung der Säuren durch Wärme: 1. die α -Säure schmilzt rasch erhitzt bei 185° unter Wasserverlust, erstarrt dann und schmilzt erst wieder bei 220 — 222° ; erhält man die Schmelze einige Zeit auf dieser Temperatur, so kann man daraus durch Chloroform das α -Anhydrid gewinnen; in der oberhalb 183° wieder erstarrten Schmelze ist dagegen neben α -Anhydrid β -Säure nachweisbar; 2. die β -Säure vom Schmp. 229° geht durch längeres Erhitzen auf 230° völlig in das α -Anhydrid über. — Aus dem Studium des quantitativen Verlaufes der durch Wärme verursachten Aenderung der α -Säure geht hervor, dass schon unterhalb 219° , ja schon unterhalb der Schmelztemperatur des entstandenen Gemisches, die aus der α -Säure gebildete β -Säure in das α -Anhydrid übergeht und zwar um so schneller, je höher die Temperatur ist.

Gabriel.

Studien über Formaldehyd, nach Versuchen von W. Eschweiler und G. Grossmann, mitgetheilt von K. Kraut (*Lieb. Ann.* 258, 95—110). 1. Im Rohformaldehyd fanden Verfasser neben Spuren von Ameisensäure (0.04—0.07 pCt.) nur Wasser, Holzgeist und Formaldehyd. Bei der fractionirten Destillation des Productes häuft sich der Aldehyd in den höchstsiedenden, der Methylalkohol in den flüchtigsten Antheilen an, und es gelingt auf diese Weise schliesslich, holzgeistfreie Methylaldehydlösung zu gewinnen. Solche Aldehydlösungen lassen sich mit Kupfersulfat oder Natriumacetat concentriren; doch gelingt es hierdurch nicht, wasserfreien Formaldehyd zu gewinnen, da die Abscheidung von Oxymethylen dem Entwässern und Destilliren eine Grenze setzt; die concentrirteste Lösung, welche erhalten werden konnte, enthielt 52.39 pCt. Aldehyd; die Abscheidung

von Oxymethylen beginnt also früher, als die Lösung einen Gehalt von 62.5 pCt. erreicht hat, bei welchem sie die Zusammensetzung des Methylenglycols besitzen würde. — Verfasser sind auf Grund ihrer Beobachtungen der Meinung, dass Oxymethylen sich zunächst als solches in Wasser löst, dass das Gelöste sich in Formaldehyd verwandelt und zwar rascher in verdünnter und warmer, langsamer in kalter und concentrirter Lösung, bis eine bestimmte Concentration der Umwandlung eine Grenze setzt. — In Uebereinstimmung mit Tollens fanden Verfasser, dass in den frisch mit kaltem Wasser verdünnten Lösungen des Formaldehyds ein Körper mit höherem Moleculargewichte enthalten ist; die Annahme eines Di- oder Paraformaldehyds ist nicht ausgeschlossen, aber unnöthig. Di- oder Paraformaldehyd ist kein einheitlicher Körper. Die Vorstellung der Verfasser, in den concentrirten Aldehydlösungen sei Methylenglycol enthalten, beruht auf einem Rechenfehler.

2. Formaldehydschwefligsaure Salze. Das Natriumsalz $\text{CH}_2\text{ONaHSO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (monosymmetrische Tafeln) und $(\text{CH}_2\text{O} \cdot \text{NaHSO}_3)_2\text{H}_2\text{O}$ (Nadeln) entsteht, wenn man ein Gemisch von Rohformaldehyd und Natriumbisulfit mit Alkohol überschichtet. $\text{CH}_2\text{O} \cdot \text{KHSO}_3$ bildet monosymmetrische Tafeln. — Das Natriumsalz geht mit Piperidin in Methylenpiperidin, $\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{N}_2$, (Sdp. 234—235.5°; $d_{24}^\circ = 0.9132$, $d_{16.5}^\circ = 0.918$) und mit Benzonitril und concentrirter Schwefelsäure in Methylendibenzamid (Schiff's Hipparaffin), $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$, vom Schmp. 220° über.

Gabriel.

Ueber das »Fucusol« genannte Gemenge von Furfurol und Methylfurfurol, von K. Bieler und B. Tollens (*Lieb. Ann.* 258, 110—128). Zu dem vorläufigen Auszuge aus vorliegender Untersuchung, welchen die Verfasser bereits in *diesen Berichten* XXII, 3063 veröffentlicht haben, sei noch Folgendes nachgetragen. Das aus dem Fucusol isolirte Methylfurfurol siedet bei 182—184°, giebt eine orangerothe Reaction mit Anilinacetat und mit Ammoniak ein bei 87° schmelzendes Methylfurfurolhydramid (aus verdünntem Alkohol in weissen Nadeln), welches durch Erhitzen mit Natriumhydrat in Methylfurfurin, eine zähe, ölige Masse übergeht (Salze des letzteren: $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ in Nadelchen, $[\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_3]_2\text{H}_2\text{PtCl}_6$ in gelben mikroskopischen Blättchen). Analog dem Furfurol wird Methylfurfurol in Methylpyroschleimsäure verwandelt, welche in Nadelchen vom Schmp. 108° auftritt und mit Schwefelsäure und Isatin eine schön grüne Reaction zeigt. Aus dem das Fucusol liefernden Fucus lässt sich ein Zucker abscheiden, welcher noch nicht krystallisirbar erhalten werden konnte: er liefert Furfurol oder Methylfurfurol und ein Hydrazin, welches dem Rhamnose-Hydrazin ähnlich ist, aber höher (154—156°) schmilzt, als letzteres.

Gabriel.

[41*]

Ueber β - und γ -Benzallävulinsäure, von H. Erdmann, (*Lieb. Ann.* 258, 129—133). Nach E. Erlenmeyer (*diese Berichte* XXII, 74) gewinnt man β -Benzallävulinsäure vom Schmp. 125° in weit besserer Ausbeute, wenn Benzaldehyd nicht in saurer, wasserfreier (Erdmann *diese Berichte* XVIII, 3441, vergl. auch XXI, 635, XXII, Ref. 814) sondern in alkalischer, wässriger Flüssigkeit auf die Lävulinsäure einwirkt. Verfasser fand jedoch, dass die auf letzterem Wege dargestellte Säure nicht β - sondern δ -Benzallävulinsäure $C_6H_5CH:CH.CO.CH_2CH_2.CO_2H$ ist und bei 120° schmilzt. Sie liefert bei der Reduction δ -Benzyllävulinsäure vom Schmp. 87 — 88° , wird durch Hydroxylamin in das Oxim $C_{12}H_{13}O_3N$ (gelbe Prismen vom Schmp. 148 — 149°) verwandelt, giebt Salze mit anderem Krystallwassergehalt, als die aus der β -Säure erhaltlichen, tritt in Blättern auf, bedarf 3mal mehr Wasser zur Lösung, als die β -Säure und giebt bei der Destillation kein Acetonaphтол. — Auch *m*-Chlorbenzaldehyd condensirt sich in alkalischer Lösung mit Lävulinsäure und zwar zu einer Säure $C_{12}H_{11}ClO_3$ vom Schmp. 128° , welche bei der Destillation kein Chloracetonaphтол liefert. — Noch leichter als Lävulinsäure condensirt sich die β -Benzallävulinsäure mit Benzaldehyd in alkalischer Lösung zu der bei 146° schmelzenden β - δ -Dibenzallävulinsäure. Uebrigens kann man nicht nur die δ -, sondern auch die β -Benzallävulinsäure in wässriger Lösung herstellen, wenn man nämlich statt des Alkalis eine Mineralsäure als Condensationsmittel anwendet. Aus diesen Beobachtungen folgt, dass die reactionsfähigsten Wasserstoffatome des lävulinsäuren Natrons andere sind, als die der freien Säure; Analoges ist bei der Substitution des Wasserstoffes durch Halogen und auch bei anderen Ketonsäuren zu bemerken.

Gabriel.

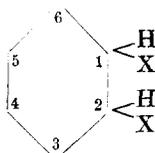
Einige Bemerkungen über Chinin, Cinchonidin und Isomere derselben, von O. Hesse (*Lieb. Ann.* 258, 133—144). Bei der Nachprüfung älterer Angaben hat Verfasser gefunden, dass das direct wasserfrei krystallisirte Chinin (Chininanhydrid), für welches er den Namen Homochinin vorschlägt, im Mittel bei 174.7° , und das durch Erhitzen aus dem Trihydrat und der Benzalverbindung erhaltliche wasserfreie Chinin bei 171.8° schmilzt. — Cinchonidin schmilzt bei 202 — 202.8° (Mittel 202.4°), Homocinchonidin bei 207 — 208.2° (Mittel 207.6°). Löst man Homocinchonidin in Schwefelsäure, so krystallisirt Cinchonidintetrasulfat aus; umgekehrt lässt sich Cinchonidin in Homocinchonidin verwandeln, wenn man eine Lösung von 1 g Cinchonidin in 8 ccm 25 procentiger Schwefelsäure 6—8 Stunden auf 140° erwärmt: es erfolgt dann beim Erkalten keine Krystallisation und die Lösung enthält Homocinchonidin; nach mehreren Tagen beginnt aber die Krystallisation, welche allmählich fortschreitet und die Rückverwandlung des Homocinchonidins in Cinchonidin bedeutet. — Das

angebliche β -Cinchonidin (Hesse, *Lieb. Ann.* 205, 327), welches aus Cinchonidin beim Erhitzen mit Salzsäure entsteht, besteht wesentlich aus Homocinchonidin.

Gabriel.

Ueber die Constitution des Benzols, von Adolf Baeyer, [V. Abtheilung]: **Ueber die Reductionsproducte der Phtalsäure** (*Lieb. Ann.* 258, 145—219). I. Zur Theorie der Hydroterephthalsäuren bemerkt Verfasser im Hinblick auf die Einwände von Claus (*Journ. f. prakt. Chem.* 40, 69) u. A. Folgendes: 1. Von den 10 theoretisch möglichen und auch thatsächlich erhaltenen Hydroterephthalsäuren können die $\Delta_{1,5}$ -Dihydrosäure sowie die Δ_1 -Tetrahydrosäure und fumaroide Δ_2 -Tetrahydrosäure allerdings in enantiomorphen Formen existiren, doch dürfen diese Säuren in üblicher Weise so lange als einheitlich gelten, bis die Spaltung in beide Formen gelungen sein wird. 2. Die Stellung der Ebene der doppelten Bindung gegen die Ringebene. Betrachtet man einen Hexamethylenring, in welchem durch Wegnahme zweier Wasserstoffatome eine Doppelbindung entstanden ist, im Modell, so sieht man, dass die geringste Ablenkung der Valenzen stattfindet, wenn die Ebene, in welcher beide doppelt gebundenen Valenzen liegen, senkrecht steht zur Ringebene: bei dieser Anordnung liegt die Richtung der mit H verbundenen Valenz in der Ringebene, die Δ_1 -Tetrahydrosäure kann demnach, wie auch das Experiment lehrt, kein geometrisches Isomere besitzen. 3. Ringschliessung zwischen nicht correspondirenden Valenzen zweier doppelt gebundenen Kohlenstoffatome ist wegen der in solchen Gebilden nothwendig vorhandenen starken Spannungen wenig wahrscheinlich. 4. Die Configuration des Hexamethylenringes nach dem Kekulé'schen Modelle, wonach die 6 C in einer Ebene und je 6 H in zwei gleichweit entfernten parallelen Ebenen liegen, ferner jedes H den übrigen 17 Atomen gegenüber dieselbe Stellung einnimmt, ist die wahrscheinlichste.

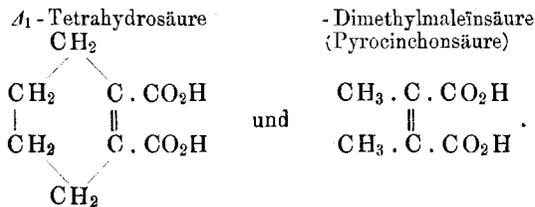
II. Die Hydrophthalsäuren (vergl. auch Astié, Inaug.-Diss. München 1888). Abgesehen von enantiomorphen Formen giebt es 11 stellungsisomere und 4 geometrisch-isomere Hydrosäuren, also im Ganzen 15, von denen nunmehr bekannt sind 7, nämlich: Dihydrosäuren: möglich 6 stellungs- und 1 geom.-isomeres; bekannt 1; Tetrahydrosäuren: möglich 4 stellungs- und 2 geom.-isomere; bekannt 4 stellungsisomere; Hexahydrosäuren: möglich und bekannt 2 isomere. Die Bezeichnung der Isomeren erfolgt gemäss dem bereits früher benützten Princip nach Maassgabe des Schemas:



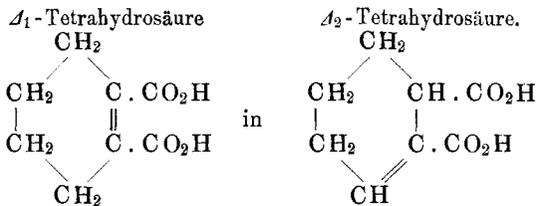
1. Dihydrophthalsäure wird erhalten, wenn man 60 g Phtalsäureanhydrid in 420 g Wasser und 120 g krystallisirter Soda löst, auf Zimmertemperatur abkühlt, 250 g dreiprocentiges Natriumamalgam einträgt, nach einem halben Tage mit Kohleensäure absättigt, dann wieder 250 g Amalgam einträgt, nach Verbrauch desselben mit Kohleensäure sättigt und so fortfährt, bis 1.5 kg Amalgam verbraucht sind. Nach Gräbe und Born (*Lieb. Ann.* 142, 330) erkennt man das Ende der Reaction mittelst Bleiacetats, indem die Bleisalze der Hydro-säuren sich viel leichter in Essigsäure lösen, als phtalsaures Blei. Die Dihydro-säure schmilzt bei 215°, bildet asymmetrische Krystalle, löst sich in 208 [16] Th. kaltem [kochendem] Wasser (die Säure von Gräbe und Born dagegen in 102 Th. kaltem Wasser), wird durch Chamäleon sofort zerstört, liefert krystallisirte Salze (mit den Alkalien nur saure Salze) und einen Dimethylester vom Sdp. ca. 250°, welcher ein Bromid in schönen Prismen vom Schmp. 119° liefert. Die Säure giebt mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure durch 10stündiges Erhitzen auf 100° ein Dihydrobromid, $C_8H_{10}Br_2O_4$, welches aus Wasser in Blättchen vom Schmp. 215° oder vom Schmp. 200° in grösseren Krystallen mit 1 Mol. Wasser anschiesst. Das Dibromid, $C_8H_8Br_2O_2$, krystallisirt aus Weingeist und schmilzt bei 185°, zerfällt aber allmählich schon bei 100°. Versuche, die Dihydro-säure umzulagern und sie zu anhydrisiren sind bis jetzt fehlgeschlagen.

2. Tetrahydrophthalsäuren werden aus Phtalsäure und Dihydrophthalsäure durch Kochen mit Natriumamalgam erhalten, wobei man die angewandte Säure (immer nur 5 g) zuvor vortheilhafter mit Soda, als mit Natron neutralisirt. Die Phtalsäure erfordert meist drei-, die Dihydro-säure zweistündiges Kochen. Das Hauptproduct ist stets A_2 -Tetrahydro-säure, wobei im ersteren Falle kleinere, im letzteren grössere Mengen A_4 -Säure entstehen. Die Trennung der beiden Säuren gründet sich darauf, dass A_2 -Säure durch Acetylchlorid schon in der Kälte anhydrisirt und gelöst wird, während die A_4 -Säure ungelöst bleibt. Von leichter löslichen Nebenproducten durch Umkrystallisiren oder fractionirte Fällung befreit, schmilzt die A_2 -Säure bei 215° und löst sich in 114 Th. Wasser von 10°; sie giebt ein Bromid vom Schmp. 225°, einen flüssigen Methylester, der ein Bromid vom Schmp. 73—74° liefert, addirt auch Bromwasserstoff, wird von Chamäleon sofort zerstört unter Bildung von Bernsteinsäure (die erwartete Glutarsäure war nicht mit Sicherheit nachzuweisen) und liefert mit Acetylchlorid beim Erwärmen ein Anhydrid, welches aus Aether in Prismen vom Schmp. 78—79° anschiesst und durch heisses Wasser in die Säure zurückgeht. Beim Erwärmen der A_2 -Säure bis zum Schmelzen tritt Anhydridbildung ein, indessen findet dabei zugleich auch eine Umlagerung in das Anhydrid der A_1 -Tetrahydro-säure statt. Letzteres krystallisirt aus Aether in

Blättchen vom Schmp. 74°; beim Lösen in heissem Wasser giebt es die Δ_1 -Säure, welche mit 1 Mol. Krystallwasser in monosymmetrischen Blättchen anschiesst und leicht verwittert. Diese Säure — sie ist identisch mit der aus Hydroxyromellithsäure (*Lieb. Ann.* 166, 346) gewonnenen — geht im feuchten Zustande auf dem Wasserbade in das Anhydrid über; ihr Anhydrid ist schon auf dem Wasserbade flüchtig und nimmt bei gewöhnlicher Temperatur nicht Brom auf, während sich ihr Methylester leicht mit Brom verbindet; ferner wird sie nicht in der Kälte, sondern durch 4 stündiges Kochen mit Natriumamalgam zur Hexahydroptalsäure reducirt: hiernach herrscht also die grösste Analogie zwischen

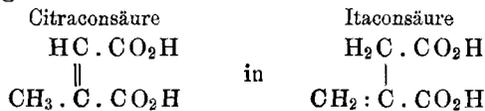


Die Δ_1 -Tetrahydrosäure wird in Uebereinstimmung mit obiger Constitutionsformel durch Chamäleon zu Adipinsäure oxydirt. Durch Einkochen mit Kalilauge lagert sich



um.

In analoger Weise wird durch Erhitzen mit Wasser



verwandelt; diese letzteren vier Säuren zeigen paarweise auch in ihrem sonstigen Verhalten bemerkenswerthe Uebereinstimmungen. Der Dimethylester der Δ_1 -Säure liefert 2 Bromide, von denen das eine in Ligroin löslich ist und Tafeln vom Schmp. 83—84° darstellt, während das andere aus Aether-Ligroin in Nadeln vom Schmp. 123—124° anschiesst. Δ_4 -Tetrahydrosäure (s. oben) krystallisirt aus Wasser in Blättchen wie die Hexahydrosäure, und schmilzt wie diese bei 215—218°; auch ihr Anhydrid, welches durch Kochen mit Acetylchlorid gewonnen wird, schmilzt wie das Anhydrid der fumaroiden Hexahydrosäure bei 140°. Ihr Dimethylester schmilzt

bei 39—40°, sein Dibromid (Tafeln) bei 116—117°. Im Hinblick auf diese Uebereinstimmung mit der fumaroiden Hexahydrosäure wird in der vorliegenden Säure ebenfalls der Complex $-\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})-\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})-$ angenommen, so dass sie Δ_3 - oder Δ_4 -Tetrahydrosäure sein muss: da nun Δ_3 -Säure nach den bei den Hydroterephtalsäuren gemachten Erfahrungen beim Kochen mit Natronlauge sich umlagern musste, die vorliegende Säure aber unter diesen Umständen beständig ist, so kann sie nur die Δ_4 -Säure sein. — Δ_3 -Tetrahydrosäure; wenn man das bei 140° schmelzende Δ_4 -Säureanhydrid $2\frac{1}{2}$ Stunde auf 210—220° erhitzt, so entsteht ein Oel, welches durch Kochen mit Wasser und Einengen der Lösung Δ_3 -Säure in leicht löslichen Nadeln vom Schmp. 174° ergibt; letztere verwandelt sich beim Kochen mit Natronlauge in ein Gemisch von Δ_2 - und Δ_4 -Tetrahydrosäure.

3. Hexahydroptalsäuren. Aus Dihydro- oder Tetrahydrosäuren und Bromwasserstoff entstehen di- und monobromirte fumaroide Hexahydrosäuren, welche mit Zinkstaub und Eisessig (besser Natriumamalgam) in letztere übergehen. Δ_1 -Tetrahydrosäureanhydrid wird in der Hitze mit Natriumamalgam zu einem Gemisch von fumaroider und maleïnoïder Hexahydrosäure reducirt. Das Anhydrid der fumaroiden Säure geht durch 7—8ständiges Erhitzen auf 210—220° in das Anhydrid der maleïnoïden über und umgekehrt wird die maleïnoïde Säure durch Erhitzen mit Salzsäure bei 180° in die fumaroide zurückgeführt. Eigenschaften a) der fumaroiden: löslich in 434 Th. Wasser von 20°, Schmp. 215°, giebt mit Acetylchlorid ein Anhydrid vom Schmp. 140°, welches beim längeren Erhitzen in das maleïnoïde Anhydrid (32°) übergeht; Dimethylester Schmp. 33°; b) der maleïnoïden Säure: leichter in Wasser löslich; schmilzt bei 192° und geht dabei sofort in das Anhydrid vom Schmp. 32° über.

Auf die am Schlusse des theoretischen Theiles dieser Abhandlung folgenden Abschnitte (pg. 172—187): Nachweis der *o*-Stellung der Carboxyle in der Hexahydroptalsäure, experimenteller Beweis für die Analogie der geometrischen Isomerie der maleïnoïden und fumaroiden Hexahydroptalsäure einerseits und der Maleïn- und Fumarsäure andererseits, Theorie der geometrischen Isomerie bei der ζ -Dimethylbernsteinsäure und Theorie der Hydrobenzoïne wird verwiesen.

Gabriel.

Ueber Derivate des Furoïns und Furils, von D. S. Macnair (*Lieb. Ann.* 258, 220—230). 1. Furoinderivate. Das Hydrazon, $\text{C}_4\text{H}_3\text{O} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{C}(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}) : \text{N}_2\text{HC}_6\text{H}_5$, krystallisirt aus Benzol in Nadeln, schmilzt bei 79—81°, zersetzt sich bei ca. 190—200° und oxydirt sich an der Luft unter Bräunung; das Oxim, $\text{C}_4\text{H}_3\text{O} \cdot \text{CH}(\text{OH})\text{C}(\text{C}_4\text{H}_3\text{O})\text{NOH}$, Prismen vom Schmp. 160—161° aus Alkohol. Desoxyfuroïn, $\text{C}_4\text{H}_3\text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_4\text{H}_3\text{O}$, vom Schmp. 20°, wird

durch Zinkstaub und alkoholische Salzsäure aus Furoïn bereitet und durch Uebertreiben mit Dampf gereinigt; es siedet bei 159—160° unter 27 mm Druck; Desoxybenzoïnoxim, $C_{10}H_9NO_3$, schießt aus Wasser in Nadeln vom Schmp. 94—96° an. 2. Furilderivate: das Hydrazon, $C_4H_3O.CO.C(C_4H_3O):N_2HC_6H_5$, krystallisirt aus Ligroïn in orangegelben Nadeln vom Schmp. 82—83°; das Osazon, $(C_4H_3O.C:N_2HC_6H_5)_2$, aus Alkohol in schwachgelben Nadeln vom Schmp. 184°; das α -Oxim, $C_{10}H_7NO_4$ (Nadeln vom Schmp. 106°) entsteht bei gewöhnlicher, das β -Oxim (Prismen vom Schmp. 97—98°) bei Wasserbadtemperatur; unter ähnlichen Verhältnissen entstehen das α -Dioxim, $C_{10}H_8N_2O_4 + 1H_2O$, welches, bei 90 bis 100° wasserfrei, bei 166° schmilzt, und das β -Dioxim in Krystallen vom Schmp. 188—190° (unter Zerfall).

Gabriel.

Ueber das Isophoron, von W. F. Laycock (*Lieb. Ann.* 258, 230—234). Im Anschluss an eine frühere Untersuchung (*diese Berichte* XXII, 101), derzufolge das bei der Destillation von Rohrzucker mit Kalk entstehende sog. Metaceton ein Gemenge von Propylaldehyd, Dimethylfurfuran und kohlenwasserstoffähnlichen Producten ist, hat Verfasser gefunden, dass das von Benedict (*Lieb. Ann.* 162, 306) aus den höheren Antheilen des Zuckeröls gewonnene sog. Isophoron nicht existirt. Er hat ferner im Zuckeröl (Fraction 115—150°) ein neues Furfuranderivat — wahrscheinlich Trimethylfurfuran — nach Entfernung der Aldehyde und Ketone isolirt und durch Erhitzen mit Salzsäure auf 170° in ein bei 197—200° siedendes Diketon, $C_7H_{12}O_2$, $(CH_3.CO.CH(CH_3).CH_2.COCH_3$ oder $C_2H_5.CO.CH_2.CH_2.CO.CH_3$), verwandelt, welches nicht die Reactionen der Aldehyde zeigt, mit Ammoniumacetat gekocht ein Pyrrolderivat und mit Hydroxylamin ein Dioxim (aus Wasser in Krystallen vom Schmp. 129°) liefert.

Gabriel.

Ueber Tetraphenyltetracarbazon, von Julius Culmann (*Lieb. Ann.* 258, 235—242). Verfasser hat die von Hess (*diese Berichte* XIX, Ref. 303) aus Bromacetophenon und Phenylhydrazin nach der Gleichung $2C_6H_5COCH_2Br + 2C_6H_7N_2 = 2C_6H_7N_2HBr + H_2O + C_{14}H_{12}N_2$ entstehende Verbindung $C_{14}H_{12}N_2$ untersucht und Folgendes gefunden: die Formel ist zu verdoppeln, wie eine Raoult'sche Bestimmung lehrte; der Körper $(C_{14}H_{12}N_2)_2$ enthält 4 Phenylgruppen, denn er zerfällt beim Behandeln mit starker Salzsäure oder 30procentiger Schwefelsäure (besser alkoholischer Salzsäure) in Anilin, eine Base $C_{22}H_{17}N_3$, und ein Product $C_{22}H_{18}N_2$, welches letzteres durch kochende, verdünnte Schwefelsäure in Diphenacyl, $C_6H_5.CO.CH_2.CH_2.CO.C_6H_5$, zerlegt wird. Hieraus kann man für die Verbindung $C_{26}H_{24}N_4$ mit einiger Wahrscheinlichkeit die Formel: $C_6N_5.C.CH_2 \text{ ————— } CH_2.C.C_6H_5$
 $\quad \quad \quad \ddot{N}.N(C_6H_5).C_6H_5N.N$

(Tetraphenyltetracarbazon) ableiten. — Das oben erwähnte Nebenproduct $C_{22}H_{17}N_3$ bildet ein Chlorhydrat $C_{22}H_{17}N_3HCl$, in feinen, über 300° schmelzenden Nadeln; es entsteht aus dem Tetracarbazon durch Abspaltung von Anilin, eine Reaction, welche an den Uebergang der Osotetrazone in Osotriazone (v. Pechmann, *diese Berichte* XXI, 2751) erinnert.

Gabriel.

Ueber einige Derivate des Diphenylhydrazins und Methylphenylhydrazins, von Rudolf Stahel (*Lieb. Ann.* 258, 242—251). Diphenylhydrazin, $(C_6H_5)_2N.NH_2$, welches bei $40-50$ mm gegen 220° destillirt und in monoklinen Tafeln vom Schmp. 34.5° anschießt, verbindet sich im Gegensatz zum Phenylhydrazin mit den Zuckerarten in der Kälte erst nach längerem Stehen (schneller beim Erwärmen), liefert dann aber beständige, schwerlösliche, schön krystallisirende Hydrazone (vergl. E. Fischer, *diese Berichte* XXIII, 805). Unter Anwendung alkoholischer Lösung des Hydrazins wurden dargestellt: Glucosediphenylhydrazon, $C_{18}H_{22}O_5N_2$, in Prismen vom Schmp. $161-162^{\circ}$ (zum Nachweis des Traubenzuckers brauchbar); Mannosediphenylhydrazon, $C_{18}H_{22}O_5N_2$, Prismen, Schmp. 155° ; Galactosediphenylhydrazon, $C_{18}H_{22}O_5N_2$, Prismen, Schmp. 157° ; Rhamnosediphenylhydrazon, $C_{18}H_{22}N_2O_4$, Nadeln, Schmp. 134° . Die Diphenylhydrazone des Furfurols, bezw. Salicylaldehyds krystallisiren in hellgelben bezw. farblosen Nadeln vom Schmp. 90° bezw. 138.5° . — Das Diphenylhydrazin liefert mit Schwefelkohlenstoff Diphenylsulfocarbazinsäure, $(C_6H_5)_2N.NH.CS_2H$, in goldgelben Prismen vom Schmp. 109° (unter Zerfall), während aus Methylphenylhydrazin und Schwefelkohlenstoff Dimethyldiphenylsulfocarbazid, $CS(N_2HC_6H_5CH_3)_2$, entsteht, welches aus verdünntem Alkohol in Nadeln anschießt und bei 168° nicht ganz constant unter Gasentwicklung schmilzt.

Gabriel.

Weiteres über Gallussäure, Tannin und Eichengerbsäuren, von Carl Böttinger (*Lieb. Ann.* 258, 252—260). Verfasser hat das Ziel seiner Untersuchung, Reductionsproducte der in der Ueberschrift genannten Körper zu gewinnen, resp. Eichenholzgerbsäure in Gallussäure überzuführen, nicht erreicht. Seine Reductionsversuche, welche mit Natrium und Aethyl- resp. Amylalkohol vorgenommen, ergaben Folgendes: 1) Gallussäure: es wurde Gallussäure zurückgewonnen. 2) aus Tannin (in Amylalkohol) bildete sich ein Amylderivat des Tannins, das frei gewordene Wasser verwandelte einen Theil des Tannins in Gallussäure. 3) Aceteichenholzgerbsäure ergab Essigsäure, Eichenholzgerbsäure und Amylderivate der letzteren. 4) Dibromeichenrindegerbsäure lieferte Bromwasserstoff, einen wasserlöslichen und 2 bromhaltige wasserunlösliche Körper (bromirte Eichenrindegerbsäureamylester?).

Gabriel.

Ueber gewisse Derivate der Furfuracrylsäure, von H. B. Gibson und C. F. Kahnweiler (*Americ. Chem. Journ.* 12, 314—325). Furfuracrylsäuremethyläther, $C_7H_5O_3 \cdot CH_3$, durch Umsetzung aus dem Silbersalze dargestellt, bildet schöne rhombische Krystalle, welche bei 27° schmelzen und unter 774 mm Druck bei $227-228^{\circ}$ unzersetzt sieden. — Furfuracrylamid bildet perlgänzende Schuppen welche bei $168-169^{\circ}$ schmelzen. — Bromfurfurdibrompropionsäure. Wird Furfuracrylsäure in Schwefelkohlenstoff suspendirt und mit trockenem Brom versetzt, so entweicht Bromwasserstoff und Krystalle scheiden nach einiger Zeit sich aus. Man kühlt ab, filtrirt und wäscht die Krystalle mit Schwefelkohlenstoff; dieselben stellen flache, schiefe Prismen dar und besitzen die Zusammensetzung $C_7H_5Br_3O_3$. Sie lösen sich leicht in Alkohol und Aether, schwieriger in heissem Benzol. Es gelang nicht, Salze oder Aether der Säure zu gewinnen. Wird die Verbindung in Wasser suspendirt, so entweicht bald Kohlensäure und nach längerer Zeit findet man an Stelle der Krystalle ein farbloses Oel, welches unter 14 mm Druck bei $108-112^{\circ}$ destillirt. Das Destillat besteht aus Bromfurfurbromäthylen ($C_7H_5Br_3O_3 = C_6H_4Br_2O + CO_2 + HBr$); daneben bilden sich bei der Reaction mit Wasser noch geringe Mengen einer Säure, vermuthlich der Bromfurfuracrylsäure. Aus dem Bromfurfurbromäthylen wird durch alkoholisches Kali das Bromfurfuracetylen erhalten, aus welchem durch Oxydation mit Kaliumferricyanid Dibromdifurfurdiacetylen, $C_4H_2BrO-C \equiv C-C \equiv C-C_4H_2BrO$, hervorgeht. — Bromfurfuracrylsäure. Die alkoholische Lösung der Bromfurfurdibrompropionsäure wurde mit Zinkstaub reducirt; nachdem die lebhafte Reaction vorüber war, wurde die filtrirte Lösung mit Wasser versetzt und die dadurch gefällte Säure durch Umwandeln in das Natriumsalz, Wiederfällen durch Salzsäure und Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol oder kochendem Wasser gereinigt. Die Säure krystallisirt in langen schmalen Prismen, welche in kaltem Wasser wenig, in heissem leichter, sehr leicht in Alkohol, Aether, heissem Benzol oder heissem Chloroform sich lösen. Sie schmilzt zwischen $176-177^{\circ}$; bei längerem Verweilen über 150° erfährt sie Schwärzung. Kleine Mengen derselben können zwischen Uhrgläsern sublimirt werden. Durch Brom wird sie wieder zur substituirten Propionsäure; die Umwandlung in die entsprechende Pyroschleimsäure gelang nicht. Das Baryumsalz, $Ba(C_7H_4BrO_3)_2 \cdot H_2O$, krystallisirt in büschelförmigen Nadeln, das Calciumsalz, $Ca(C_7H_4BrO_3)_2 \cdot 3H_2O$, bildet Tafeln, die zu säulenförmigen Aggregaten sich zusammenfügen; beide Salze erleiden bei 100° Zersetzung. Das Natriumsalz ist wasserfrei, das Silbersalz ist amorph. — Bromfurfuracrylsäureäthylester wurde erhalten, als eine Lösung der Säure in etwas mehr als ihrem Gewichte absoluten Alkohols 2—3 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt wurde. Längeres Erhitzen führt die Bildung eines Pro-

ductes herbei, welches dem von Markwald (*diese Berichte* XX, 2811) erhaltenen analog ist. Der Aether kann unter vermindertem Drucke destillirt werden und krystallisirt aus Ligroïn in flachen Prismen, welche bei 42° schmelzen. — Bromfurfurbromacrylsäure. Bromfurdibrompropionsäure wurde in flachen Schalen, welche auf einem Bade von concentrirter Schwefelsäure schwammen, langsam bis auf 130° erhitzt, bis keine Entwickelung von Bromwasserstoff mehr beobachtet werden konnte. Der Rückstand wurde mit verdünntem Ammon gekocht, mit thierischer Kohle behandelt und nach dem Filtriren eingedampft. Man erhielt das Ammoniaksalz der Bromfurfurbromacrylsäure in Gestalt feiner schwer löslicher Nadeln. Die daraus gewonnene Säure $C_7H_4Br_2O_3$ ist auch in heissem Wasser fast unlöslich, leicht löslich in Aether und Alkohol; aus alkoholischer Lösung wird sie durch Wasser in feinen Nadeln gefällt. Die Säure schmilzt bei 178 bis 179° und ist sublimirbar. Dargestellt wurden folgende Verbindungen: $Ba(C_7H_3Br_2O_3)_2 \cdot 2H_2O$, $Ag \cdot C_7H_3Br_2O_3$, $K \cdot C_7H_3Br_2O_3$, sämmtlich schwer lösliche Salze. Der Aether $C_7H_3Br_2O_3 \cdot C_2H_5$ bildet sternförmig vereinigte Nadeln, welche bei 55 — 56° schmelzen.

Schertel.

Ueber die sogenannte Dioxymaleinsäure, von W. S. Hendrikson (*Americ. Chem. Journ.* 12, 325—329). Wird dibrommaleinsaures Silber nach der Vorschrift von Bourgoin (*Bull. soc. chim.* 19, 482; 22, 443) mit Wasser auf 150° erhitzt, so entweichen beim Oeffnen der Röhre reichliche Mengen Kohlensäure und die Lösung enthält nur Essigsäure und essigsames Silber, nicht aber die von Bourgoin beschriebene Dioxymaleinsäure. Die von Bourgoin behauptete Bildung einer Oxymaleinsäure durch Einwirkung von Silberoxyd auf Brommaleinsäure ist bereits durch Scherks unter die falschen Beobachtungen eingereiht worden.

Schertel.

Propylparaldehyd und Propylmetaldehyd, von W. R. Orndorff (*Americ. Chem. Journ.* 12, 352—354). (Vorläufige Mittheilung.) In einer Kältemischung gekühlter Propylaldehyd wird durch wenige Blasen Chlorwasserstoffgases in Propylparaldehyd und in eine kleinere Menge festen Propylmetaldehyd verwandelt. Der Paraldehyd siedet bei 169 — 171° , wobei er in gewöhnlichen Propylaldehyd übergeht. Unter einem Druck von 50 mm siedet er unverändert bei 85 — 86° . Er ist farblos, leichter als Wasser und besitzt den Geruch gewöhnlichen Paraldehyds. Bei -20° erstarrt er zu einer Krystallmasse, welche derjenigen, zu welcher gewöhnlicher Paraldehyd unter 0° wird, durchaus ähnlich ist. Beim Erhitzen mit Salzsäure oder Schwefelsäure geht er in gewöhnlichen Propylaldehyd über. — Propylmetaldehyd ist dem gewöhnlichen Metaldehyd durchaus ähnlich; wird er in offener Röhre auf 165° erhitzt, so beginnt er langsam zu

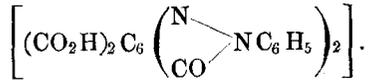
sublimiren, schmilzt bei 180° und erstarrt abermals beim Abkühlen. Beim Erhitzen mit Schwefelsäure geht er rasch in gewöhnlichen Propylaldehyd über. — Die Arbeit wird fortgesetzt. Schertel.

Einwirkung von Natrium auf Aceton, von Paul C. Freer (*Americ. Chem. Journ.* 12, 355—357). Bei der Einwirkung von Natrium auf Aceton entsteht neben anderen auch eine teigartige Masse, welche an der Luft sich rasch verändert. Dieselbe ist ein Natrium-acetonat: $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{ONa}) \cdot \text{CH}_3$. Die beste Ausbeute erhält man, wenn man fein vertheiltem, mit wasserfreiem Aether bedecktem Natrium eine Lösung von Aceton im fünffachen Volum Aether zuträufeln lässt. Wenn alles Natrium verschwunden ist, wird der weisse Körper rasch filtrirt, auf einer porösen Platte ausgebreitet und über Paraffin im Vacuum vom Aether befreit. Schertel.

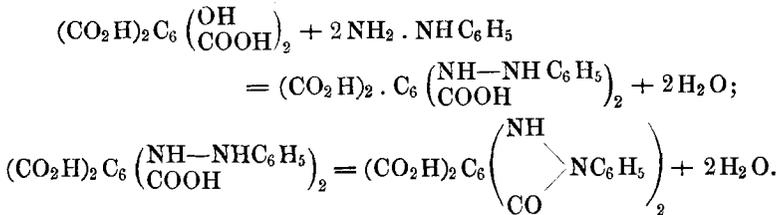
Ueber tautomere Verbindungen [II. Abhandlung], von J. U. Nef (*Americ. Chem. Journ.* 12, 379—425). Die erste Abhandlung siehe in *diesen Berichten* XXII, Ref. 289. In längerer theoretischer Darlegung sucht der Verfasser zu zeigen, dass Nichts zu der Annahme nöthige, dass beim Succinylbernsteinsäureester (Dihydrodioxyterephthalsäureester), sowie beim Dioxyppyromellithsäureester und *p*-Diketohexamethylentetracarbonsäureester Tautomerie vorliege, dass vielmehr die Reactionen dieser Körper aus einem einheitlichen chemischen Charakter erklärbar seien. Die verschiedenen physikalischen Modificationen, in welchen diese Körper auftreten, deuten nur physikalische Isomerien an (siehe Hantzsch und Herrmann, *diese Berichte* XX, 1303, 2601; XXI, 1754). Zur Begründung seiner Ansichten sucht er zu bestimmen, ob die in die oben genannten Verbindungen eingeführten Alkyl- und Säureradicale an Kohlenstoff oder Sauerstoff gebunden werden. Ist im Succinylbernsteinsäureester die Alkylgruppe an Kohlenstoff gebunden, so muss die Verbindung die Eigenschaften eines Ketons haben; die Formel desselben lässt keine chemischen Isomerien und nur zwei geometrische zu. Ist die Alkylgruppe an Sauerstoff gebunden, so sind sechs chemische Isomerien möglich, welche als Dihydrobenzolderivate zu betrachten sind, und durch Wegnahme der zwei Wasserstoffatome sämmtlich in ein und dasselbe Benzolderivat übergeführt werden können.

Dihydrodiamidopyromellithsäureester. Wird Diamidopyromellithsäureester in concentrirter alkoholischer Lösung mit Zinkstaub in grossem Ueberschusse und dann langsam mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, so erhält man den Dihydrodiamidopyromellithsäureester, $\text{H}_2\text{C}_6 \left\{ \begin{array}{l} (\text{NH}_2)_2 \\ (\text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_4 \end{array} \right.$, welcher in farblosen, langen Nadeln krystallisirt, die bei 212° schmelzen. Dieselbe Verbindung kann aus *p*-Diketohexamethylentetracarbonsäureester durch

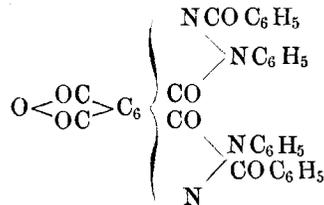
Schmelzen mit essigsauerm Ammon erhalten werden. Wird der Dihydrodiamidokörper in concentrirter Schwefelsäure gelöst und mit wenig Wasser versetzt, so wird die *p*-Diketoverbindung wieder gebildet. Löst man den Dihydrodiamidopyromellithsäureester in concentrirter Schwefelsäure und giebt 1 Mol. Brom hinzu, so erhält man unter Austritt von Bromwasserstoff quantitativ den Diamidopyromellithsäureester zurück. — Durch die Reaction des Phenylhydrazins auf Hydrochinontetracarbonsäureester erhält man das entsprechende Dipyrazolon in geringer Ausbeute (*diese Berichte* XXII, Ref. 290). Besseres Ergebniss wird erzielt, wenn man die heisse wässrige Lösung der Dioxypyromellithsäure mit dem Doppelten der berechneten Menge Phenylhydrazin mehrere Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Die alkalische Lösung des Dipyrazolons nimmt rasch Sauerstoff aus der Luft auf und verändert ihre Farbe durch Roth und Gelbroth in Gelb mit grüner Fluorescenz. Aus dieser gelben Lösung fällt auf Zusatz von Säuren eine gelbe, flockige, amorphe Substanz, welche vermuthlich zwei Wasserstoffatome weniger enthält als das Dipyrazolon,



Die Reaction zwischen Phenylhydrazin und Hydrochinontetracarbonsäure stellt der Verfasser durch folgende Gleichungen dar:



Behandelt man das Dipyrazolon mit Benzoylchlorid in der Wärme, so wird viel Chlorwasserstoff entbunden und man erhält ein Anhydrid von der Zusammensetzung:



Dasselbe bildet gelbe krystallinische Flocken, welche bei 140° schmelzen und in sehr hoher Temperatur ohne Zersetzung sublimiren. Durch Kochen mit alkoholischem Natron wird die an Stickstoff gebundene Benzoylgruppe nicht abgetrennt. — Hydrochinontetra-

carbonsäuredianhydrid, $(\text{OH})_2\text{C}_6\left(\begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{CO} > \text{O} \end{smallmatrix}\right)_2$, entsteht, wenn Dioxypyromellithsäure 10—15 Minuten auf $300\text{--}350^\circ$ erhitzt wird; bei der letzteren Temperatur sublimirt das Dianhydrid in völlig reinem Zustande. Es ist von tief gelber Farbe; aus Essigäther krystallisirt es in gelben Prismen mit starker rother Fluorescenz. In Wasser löst es sich mit rother Farbe und rothgelber Fluorescenz und geht wieder in Dioxypyromellithsäure über. Löst man das Dianhydrid in Essigsäureanhydrid, so scheidet sich sofort das Diacetylderivat

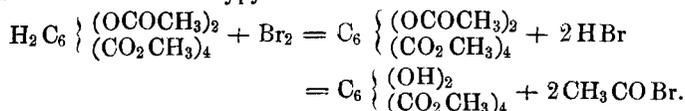
$\text{C}_6\left\{\begin{smallmatrix} (\text{OCOCH}_3)_2 \\ (\text{CO} > \text{O})_2 \end{smallmatrix}\right.$ in farblosen Schuppen aus. Durch Behandlung mit

alkoholischem Kali oder Ammoniak erhält man die dunkelrothen, fast schwarzen Salze des Hydrochinondianhydrides. —

Einwirkung der Halogene und der Salpetersäure auf Dioxypyromellithsäure. Durch Brom im Ueberschusse und etwas Wasser wird Dioxypyromellithsäure in Bromanil, mit Salzsäure und Kaliumchlorat in Chloranil verwandelt. Mit Jodsäure findet heftige Reaction statt und Jodoform scheidet sich aus. Wird Hydrochinontetracarbonsäuredianhydrid in kleinen Antheilen in mit Eis gekühlte Salpetersäure (1.4) eingetragen, und dann langsam ein gleiches Volum Wasser zugesetzt, so erhält man Nitranilsäure, welche vermuthlich aus anfänglich entstandenem Nitranil sich bildet. — Es gelang nicht, weder in saurer noch alkalischer Lösung, der Dioxypyromellithsäure Wasserstoff zu addiren, ohne dass Carboxylgruppen sich loslösten; auch die Versuche, Dihydrodioxypyromellithsäureester zu verseifen, veranlassten stets das Abspalten von Carboxylgruppen. — Versuche, um festzustellen, ob die substituirten Gruppen in der Dioxypyromellithsäure und im *p*-Diketoexamethylentetracarbonsäureester an Kohlenstoff oder Sauerstoff gebunden sind, bestätigten die in der ersten Mittheilung erhaltenen Ergebnisse. Dimethoxypropylmellithsäureester (Schmp. 95°) wurde verseift, das Natriumsalz in das Silbersalz umgewandelt und das Silbersalz mit Methyljodid in Dimethoxypropylmellithsäuremethylester, $\text{C}_6\left\{\begin{smallmatrix} (\text{OCH}_3)_2 \\ (\text{CO}_2\text{CH}_3)_4 \end{smallmatrix}\right.$, übergeführt, wodurch die Bindung der Methylgruppe an Sauerstoff bewiesen wird. Der Aether schmilzt bei 134° , verflüchtigt sich ohne Zersetzung und wird von Phenylhydrazin, Hydroxylamin oder Brom nicht angegriffen. Aus dem Dinatriumsalze, $\text{C}_6\left\{\begin{smallmatrix} (\text{ONa})_2 \\ (\text{CO}_2\text{CH}_3)_4 \end{smallmatrix}\right.$, wurde

die acetylrte Verbindung $\text{C}_6\left\{\begin{smallmatrix} (\text{OCOCH}_3)_2 \\ (\text{CO}_2\text{CH}_3)_4 \end{smallmatrix}\right.$ dargestellt. Dieselbe bildet lange, seidenartige Nadeln, welche bei 147° schmelzen. Durch concentrirte Schwefelsäure wird der Körper in Essigsäure und Dioxypyromellithsäureester gespalten, in alkoholischer Lösung mit Natrium-

äthylat behandelt liefert er Essigäther und Dinatriumdioxypropion- säureester. Behandelt man das Diacetylderivat mit Zinkstaub und Salzsäure, so erhält man Dihydrodiacetyldioxypropion- säuremethylester, $H_2C_6 \left\{ \begin{array}{l} (OCOCH_3)_2 \\ (CO_2CH_3)_4 \end{array} \right.$. Derselbe krystallisirt aus Methylalkohol bei langsamer ungestörter Abkühlung in langen Nadeln, welche leicht zu einem weissen Pulver zerfallen, das bei 173^0 schmilzt. Wird die Dihydroverbindung in wasserfreiem Aether gelöst mit Bromdämpfen behandelt, so entsteht unter Entbindung von Bromwasserstoff wieder Dioxypropion- säureester:



Dieselbe Dihydrodiacetylverbindung wird gewonnen, wenn man auf das Natriumsalz des *p*-Diketohexamethylentetracarbonsäureesters Acetylchlorid einwirken lässt. Dadurch wird bewiesen, dass auch in den Substitutionsproducten dieser Diketoverbindung die eingeführte Gruppe an Sauerstoff gebunden ist. — Dibenzoyldioxypropion- säureester, $C_6 \left\{ \begin{array}{l} (OCOC_6H_5)_2 \\ (CO_2C_2H_5)_4 \end{array} \right.$, krystallisirt in farblosen, rhombischen Tafeln, die bei 157^0 schmelzen. Das chemische Verhalten entspricht demjenigen der Acetylverbindung. Die Dihydro- verbindung, $H_2C_6 \left\{ \begin{array}{l} (OCOC_6H_5)_2 \\ (CO_2C_2H_5)_4 \end{array} \right.$, krystallisirt aus Alkohol in langen, flachen Tafeln, aus Essigäther in Prismen und schmilzt bei 135^0 . Durch Brom wird es in Dibenzoyldioxypropion- säureester, durch concentrirte Schwefelsäure in der Kälte in *p*-Diketohexamethylen- tetracarbonsäureester verwandelt. Aus letzterem kann durch Benzoyl- chlorid das mit dem aus Dibenzoyldioxypropion- säureäther durch Reduction erhaltenen identische Dihydrodibenzoylderivat gewonnen werden. (Die krystallographischen Bestimmungen von Dr. Muth- mann sind im Original mitgetheilt.) —

Versuche zur Ermittlung, ob die substituirtten Gruppen im Dioxyterephthalsäureester und im Succinylbernstein- säureester an Sauerstoff oder Kohlenstoff gebunden sind.

Dimethoxyterephthalsäureester, $C_6 \left\{ \begin{array}{l} (OCH_3)_2^{1,4} \\ H_2 \\ (CO_2C_2H_5)_2 \end{array} \right.$, aus dem Dina- triumsalz des Esters durch Erhitzen mit überschüssigem Jodmethyl dargestellt, krystallisirt in farblosen, rhombischen Tafeln, die bei 101.5^0 schmelzen. Die Krystalle, wie auch die Lösungen, zeigen eine starke blauviolette Fluorescenz, welche nach wiederholten Reinigungs- versuchen an Intensität nicht abnahm. Hydroxylamin und Phenyl- hydrazin reagiren nicht auf die Verbindung, andauernde Behandlung

mit Zink und Essigsäure bleibt ohne Einwirkung. Eine Lösung von Brom in Chloroform verändert in der Kälte die Substanz nicht; beim Erhitzen auf 100° in geschlossener Röhre spaltet sich Bromwasserstoff ab, und eine krystallinische, nicht fluorescirende Verbindung

entsteht. — Dimethoxyterephthalsäure, $C_6 \left\{ \begin{array}{l} (OCH_3)_2 \\ H_2 \\ (CO_2H)_2 \end{array} \right.$,

durch Verseifen der vorher beschriebenen Verbindung erhalten, bildet lange, farblose Nadeln, die bei 265° schmelzen. Die wässrige Lösung, nicht aber die Krystalle, zeigt blauviolette Fluorescenz; Eisenchlorid färbt die Säure ebensowenig wie den Ester. —

Dibenzylendioxyterephthalsäureester, $C_6 \left\{ \begin{array}{l} (OCH_2C_6H_5)_2 \\ H_2 \\ (CO_2C_2H_5)_2 \end{array} \right.$, wurde durch

Erhitzen des Dinatriumdioxyterephthalsäureesters mit Benzylchlorid oder Benzyljodid erhalten. Derselbe stellt sich dar in farblosen Nadeln des monoklinen Systems, die bei 96.5° schmelzen. Krystalle und Lösung zeigen die Fluorescenz des Methyläthers, welchem die Verbindung auch in ihrem chemischen Verhalten gleicht. In alkalischer Lösung ist die Verbindung beständiger als in saurer. Wird die alkoholische Lösung wenige Minuten mit Zinkstaub und Salzsäure erwärmt, so entsteht α -Dihydrodibenzylendioxyterephthalsäureester,

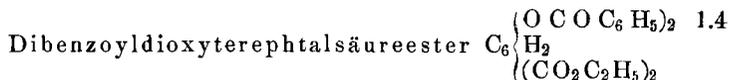
$H_2C_6 \left\{ \begin{array}{l} (OCH_2C_6H_5)_2^{1,4} \\ H_2 \\ (CO_2C_2H_5)_2 \end{array} \right.$, Schmp. 169°. Die Benzylgruppe wird durch

Kochen mit Säuren und Alkalien leicht abgespalten. Versuche, dem Hydrobenzolderivat die beiden Wasserstoffatome zu entziehen, blieben erfolglos. — Es galt nun zu erforschen, ob dieselbe Verbindung mit dem Succinylbernsteinsäureester gewonnen werden könne.

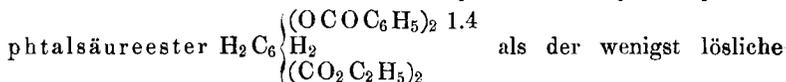
β -, γ - und π -Dihydrodibenzylendioxyterephthalsäureester, $H_2C_6 \left\{ \begin{array}{l} (OCH_2C_6H_5)_2^{1,4} \\ H_2 \\ (CO_2C_2H_5)_2 \end{array} \right.$ Dinatriumsuccinylbernsteinsäureester, aus

welchem durch halbständiges Erhitzen auf 100° der grössere Theil des hartnäckig festgehaltenen Alkohols ausgetrieben war, wurde mit Benzylchlorid oder Benzyljodid erwärmt. In beiden Fällen wurden farblose, in Alkalien unlösliche Krystalle erhalten, die bei 128° schmelzen. Dieselben wurden als Mischung zweier isomerer Verbindungen erkannt, welche durch Umkrystallisiren aus Alkohol geschieden werden können. Die schwerer lösliche β -Modification schmilzt bei 148.5°; sie erfährt in Berührung mit Zinkstaub und Salzsäure keine weitere Reduction, Phenylhydrazin oder Hydroxylamin wirken nicht ein. Die beiden Wasserstoffatome des Dihydrobenzolderivates können durch Oxydation nicht weggenommen werden. Wird diese

β -Modification (oder die Mischung der β - und γ -Modification) in kalter concentrirter Schwefelsäure gelöst und nach etwa 10 Minuten in Wasser gegossen, so erhält man eine polymere π -Modification, welche nur aus heisser Essigsäure krystallisirt werden kann, bei 272° schmilzt und erst bei weit höherer Temperatur, als die α -, β - und γ -Isomeren verflüchtigt werden kann. — γ -Dihydrodibenzoyldioxyterephthalsäureester kann aus der bei 128° schmelzenden Substanz durch Alkohol ausgezogen werden. Vortheilhafter gelingt die Trennung von der β -Modification, wenn man diese durch Auflösen in Schwefelsäure polymerisirt und die γ -Modification von der Polymeren mittelst Alkohols scheidet. Sie schmilzt bei 140.5° und ist in ihrem chemischen Verhalten völlig gleichartig mit der β -Modification, beide zeigen die Eigenschaften alkylirter Phenoläther. Die Thatsache, dass die β -Modification so leicht polymerisirt wird, zeugt für das Bestehen doppelter Bindungen im Kohlenstoffkerne. Nach der Theorie ist das Bestehen von sechs isomeren Dihydrobenzolderivaten denkbar. — Dinatriumdioxyterephthalsäureester gab mit Chloracetyl ein bei 154° schmelzendes Diacetylderivat, welches von in Chloroform gelöstem Brom nicht angegriffen wird. Dinatriumsuccinylbernsteinsäureester liefert ein bei 169° schmelzendes Diacetylderivat, welches von Brom in Chloroformlösung unter Bromwasserstoffentwicklung in Dioxyterephthalsäureester verwandelt wird. Die beiden verschiedenen Diacetylabkömmlinge sind isomorph.



krystallisirt in langen, farblosen Nadeln, die bei 174° schmelzen; er zeigt auch in Lösung keine Fluorescenz und wird von Eisenchlorid nicht gefärbt. In Chloroform gelöstes Brom äussert keine Einwirkung. In alkoholischer Lösung bleibt er, wie der Dibenzoyldioxyppyromellithsäureester, beständig gegen Salzsäure, so dass er zu Hydrobenzolderivaten reducirt werden kann. Wird die alkoholische Lösung des Esters mit Zinkstaub und concentrirter Chlorwasserstoffsäure behandelt, so erhält man ein Gemenge von drei isomeren Dihydrodibenzoyldioxyterephthalsäureestern, aus welchem durch fractionirte Krystallisation aus Alkohol zunächst der α -Dihydrodibenzoyldioxytere-

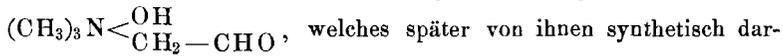


in Gestalt langer Nadeln abgeschieden werden kann. Die Verbindung schmilzt bei 165° und bildet isomorphe Mischungen mit Dibenzoyldioxyterephthalsäureester. Durch längere Behandlung mit Zink und Salzsäure wird der Substanz kein Wasserstoff mehr zugeführt. Concentrirte Schwefelsäure spaltet die Verbindung in der Kälte in Benzoë-

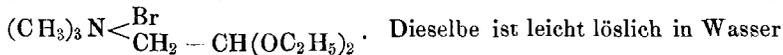
säure und Succinylbernsteinsäureester. Salpetrigsäure greift das α -Dibenzoylderivat nicht an; Brom, genau in der theoretischen Menge zu der Lösung des Dihydroderivates in Schwefelkohlenstoff zugesetzt, nimmt zwei Atome Wasserstoff hinweg. Das beschriebene α -Dihydrobenzoylderivat entsteht auch aus der Reaction zwischen Dinatrium-succinylbernsteinsäureester mit Benzoylchlorid. — β - und γ -Dihydrobenzoyldioxyterephthalsäureester. Ist aus der alkoholischen Lösung der drei Isomeren die α -Modification abgeschieden, so wird die Krystallisation der beiden anderen in der eben hinreichenden Menge warmen Aethers gelöst und eine geringe Menge Petroleumäther hinzugefügt. Bei ruhigem Stehen scheiden sich durchsichtige Würfel und rechtwinklige Tafeln und lange, flache, schief abgeschnittene Nadeln ab. Die Krystalle können leicht mechanisch getrennt werden. Die Würfel und Tafeln stellen die β -Modification dar, welche dimorph ist. Die Tafeln sind weniger beständig, sie werden bei 110° trübe und schmelzen bei 138° ; gleichen Schmelzpunkt besitzen die Würfel. Die flachen Nadeln werden durch die γ -Modification gebildet, welche bei 102.5° schmilzt. Das chemische Verhalten der β - und γ -Isomeren ist demjenigen der α -Modification gleich. — Wird Dibenzoyldioxyterephthalsäureester statt mit wässriger Salzsäure mit in Alkohol gelöstem Chlorwasserstoff und Zinkstaub reducirt, so enthält das Reductionsproduct ausser dem beschriebenen α -Dihydroderivate noch zwei, vielleicht sogar drei isomere Modificationen, welche gerne isomorphe Mischungen bilden und darum schwierig zu trennen sind. Nach dem optischen und krystallographischen Verhalten unterschied Dr. Muthmann mit Sicherheit eine bei $85-95^{\circ}$ schmelzende, in rechtwinkligen Platten krystallisirende Modification und eine andere in rhombischen Tafeln auftretende, welche bei $100-110^{\circ}$ schmilzt. Dass dieselben isomere Dihydrodibenzoyldioxyterephthalsäureester sind, wird dadurch bewiesen, dass man durch Verseifung mittelst concentrirter Schwefelsäure aus allen reine Benzoësäure und reinen Succinylbernsteinsäureester erhält. — Aus den Versuchen ergibt sich, dass die Aether des Succinylbernsteinsäureesters und des Dioxyterephthalsäureesters das substituirte Radical an Sauerstoff gebunden enthalten und ferner, dass der Succinylbernsteinsäureester höchst wahrscheinlich mit Dihydrodioxyterephthalsäureester identisch ist. Dass derselbe als Keton zu betrachten sei oder dass ihm die Formel eines Pseudoketons zugetheilt werden müsse, dazu nöthigt nach des Verfassers Ansicht Nichts. Verfasser weist auch wiederholt auf Thatsachen hin, welche mit der Annahme von Hantzsch und Herrmann (*diese Berichte* XX, 1303, 2801; XXI, 1754), dass alle echten Hydroxylderivate des Benzols farblos, die hydrirten Abkömmlinge dagegen gefärbt sind, nicht im Einklange stehen. — Zum Schlusse wird noch eine kurze Beschreibung folgender Verbindungen gegeben: Dinitro-

pyromellithsäuremethylester, durchsichtige, lange Nadeln; Schmp. 180.6°. — Diamidopyromellithsäuremethylester, lange flache Nadeln von der Farbe des Kaliumbichromates; Schmp. 149.6°. — *p*-Diketoexamethylentetracarbonsäuremethylester (Dihydrodioxyppyromellithsäuremethylester) durch Reduction der Diamidoverbindung erhalten, stark lichtbrechende Würfel, bei 175° schmelzend; die Lösungen fluoresciren schwach blau und werden durch Eisenchlorid tief roth. — Dioxyppyromellithsäuremethylester, gelbes körniges Pulver mit grüner Fluorescenz; Schmp. 207°. — Chinonpyromellithsäuremethylester krystallisirt in farblosen Nadeln, die bei 150° den Krystallalkohol verlieren und gelb werden. Sublimirt in gelben Nadeln und schmilzt bei 208°. Schertel.

Muscarin und seine höheren Homologen, von H. Lochert (*Bull. soc. chim.* [3] 3, 858—861). Aus dem Champignon (*Agaricus muscarius*) gewannen Schmiedeberg und Koppe das Muscarin,



Eine entsprechende Verbindung erhielt Verfasser durch Einwirkung von Bromacetal auf Trimethylamin. Schon bei gewöhnlicher Temperatur bildet sich die krystallisirte Verbindung



und liefert durch Schütteln mit Silberoxyd eine stark alkalische Basis. Homologe Verbindungen entstehen durch die Reaction des Bromacetals auf andere tertiäre Basen. Pyridin mit einem kleinen Ueberschuss von Bromacetal mehrere Tage auf 80° erhitzt, verbindet sich allmählich zu einer aus farblosen, perlmutterglänzenden Blättchen bestehenden Krystallmasse, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \begin{array}{l} \text{CH}_2 - \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 \\ \text{<} \\ \text{Br} \end{array}$, welche in Wasser und

Alkohol leicht löslich ist; lässt man die alkoholische Lösung in der Kälte über Schwefelsäure verdunsten, so erhält man mehrere Centimeter lange, farrenkrautähnliche Krystallblätter. Durch Silberoxyd wird die Verbindung in eine stark alkalische, nicht krystallisirbare Basis, das Diäthylmuscarinpyridin, verwandelt. Dieselbe fällt Silber- und Kupfersalze. Ihre Verbindungen mit Salpetersäure, Essigsäure und Schwefelsäure konnten nicht krystallisirt werden. Schertel.

Ueber das Bienenwachs, von A. und P. Buisine (*Bull. soc. chim.* [3] 3, 867—874). Die Untersuchung verschiedener Proben von gelbem französischen Bienenwachs ergab folgende Resultate. Die in 1 g des Waxes enthaltene Menge freier Säuren sättigte 0.019—0.021 g Kaliumhydroxyd, woraus sich ein Gehalt von 13.5—15.5 pCt. freier Cerotinsäure berechnet. Die Gesamtmenge der in 1 g Wachs enthaltenen freien und gebundenen Säuren sättigt 0.091—0.097 g Kaliumhydroxyd; die Menge der gebundenen Säuren entspricht demnach

86.76—91.58 pCt. Myricin oder 32.8—34.6 pCt. Palmitinsäure. Das Verhältniss zwischen freien und gebundenen Säuren ist 1:3.5—3.8, im Einklange mit den Bestimmungen von Hübl und Hehner. — Aus der Menge des vom gelben Wachs absorbirten Jods wurde berechnet, dass dasselbe 9—12 pCt. nicht gesättigte Säuren, als Oelsäure gerechnet, enthalte. — Zur Bestimmung der Alkohole wurde das Wachs mit Kali und Kalikalk in einer passenden Vorrichtung auf 250° erhitzt; der nach der bekannten Reaction: $C_nH_{2n+2}O + KHO = C_nH_{2n-1}O_2K + 2H_2$ frei werdende Wasserstoff wurde mit dem von Dupré angegebenen Apparate aufgefangen und auf die entsprechende Menge Myricylalkohol berechnet. Nach mehrfachen Bestimmungen enthält gelbes Wachs 53.5—57.5 pCt. Myricylalkohol. Aus der bei der vorhergehenden Bestimmung erhaltenen Schmelze, welche die Säuren als Alkalisalze enthält, lassen sich die Kohlenwasserstoffe des Wachses durch Aether oder Petroläther ausziehen. Es wurden 12.72—13.78 pCt. Kohlenwasserstoffe vom Schmp. 49.5° erhalten (Schwalb hatte nur 5—6 pCt. gefunden). Dieselben sind nicht alle gesättigt; sie absorbiren 22.05 pCt. ihres Gewichtes an Jod.

Schertel.

Zur Kenntniss der Ptomaine, von Oechsner de Coninck (*Compt. rend.* 110, 1339—1341). Das vom Verfasser früher (*diese Berichte* XXI, Ref. 359, 533; XXII, Ref. 265, 400) aufgefundene Ptomain $C_{10}H_{15}N$ ist eine hellgelbe Flüssigkeit, riecht angenehm nach blühendem Ginster, hat $d = ca. 1.18$, löst sich leicht in Aether, Alkohol etc., siedet gegen 230° (uncorr.) unter beginnendem Zerfall, oxydirt sich schnell durch den Luftsauerstoff unter Bräunung und Verharzung und zieht nicht Kohlensäure an. Salze: $C_{10}H_{15}N.HCl$ bildet sehr leicht lösliche, feine Nadeln, wird durch eine Spur Luft sofort rosa und durch mehr Luft roth und braun. $(C_{10}H_{15}N.HCl)_2PtCl_4$ ist ein dunkelrothes Pulver, unlöslich in Wasser und wird durch siedendes Wasser zersetzt.

Gabriel.

Physiologische Chemie.

Systematische Untersuchung der Wirkung verwandter chemischer Verbindungen auf Thiere, von Wolcott Gibbs und H. A. Hare (*Americ. Chem. Journ.* 12, 365—379). Berichtet wird über die Versuche mit den drei Toluidinen, welche in der Hauptsache die Umwandlung der Blutkörperchen in Methämoglobin, Verminderung der Respirationsthätigkeit und der Temperatur bewirken, über den