

Die **Einwirkung von Zink auf verdünnte Schwefelsäure**, von Frank Pullinger (*Chem. Soc.* 1890, 815—827). Aus den Versuchen hat sich ergeben: 1. Reines — im Vacuum mehrfach destillirtes — Zink mit völlig glänzender Oberfläche wird von verdünnter Schwefelsäure, die mehrere Stunden gekocht hatte, nicht angegriffen. 2. Reines Zink mit rauher Oberfläche wird leicht gelöst, von ausgekochter Säure jedoch langsamer, als von nicht ausgekochter. 3. Oxydirende Verbindungen, wie Wasserstoffhyperoxyd, elektrolysirte Schwefelsäure, beschleunigen die Auflösung; reducirende, wie Jodwasserstoff, verhindern dieselbe fast völlig. Schwefelhaltige, reducirende Substanzen, wie Schwefligsäure, sind dagegen ohne Wirkung. — Verschiedene Thatsachen scheinen nach dem Verfasser darauf hinzuweisen, dass ganz reine verdünnte Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur ohne Wirkung auf reines Zink mit rauher oder glatter Oberfläche ist und dass die Auflösung durch Ueberschwefelsäure verursacht wird.

Schertel.

Ueber die Zersetzung des Wasserdampfes, von G. Hautefeuille und J. Margottet (*Ann. Chim. Phys.* [6] 20, 416—432). Siehe *diese Berichte* XXII, Ref. 724.

Schertel.

Organische Chemie.

Untersuchung über die günstigsten Bedingungen für die Bereitung von *i*-Butylamin im Grossen, von H. Malbot (*Compt. rend.* 111, 528—530). Man erhitzt 20 [resp. 15] ccm *i*-Butylchlorid mit 10 [resp. 15] Mol. Ammoniak in concentrirter wässriger Lösung 3 [resp. 3.5] Tage lang im geschlossenen Gefässe auf 100°; die Ausbeute beträgt 11.9 [resp. 10.2] g salzsaures *i*-Butylamin neben 3 [resp. 1.5] g salzsaurem Di-*i*-butylamin.

Gabriel.

Ueber ein allgemeines Verfahren zur Darstellung von Nitrilen und Estern der β -Ketonsäuren, von L. Bouveault (*Compt. rend.* 111, 531—533). Verfasser benutzt die aus 2 Mol. Nitril $R'CH_2CN$ und $R'CN$ durch Natrium entstehenden Verbindungen $R'C(NH)CNa(R)CN$ (vergl. *diese Berichte* XXII, Ref. 560), welche entweder selbst oder nach Einführung eines Alkoholradicals für Natrium durch kalte Salzsäure in ketonsaure Nitrile $R'COCHR.CN$ bzw. $R'.CO.CRR''CN$ verwandelt werden u. s. w. So wurden aus Methylpropionylacetonitril bzw. Dimethylpropionylacetonitril in Holzgeist durch Chlorwasserstoff erhalten methylpropionyllessigsäures

Methyl, $C_2H_5 \cdot CO \cdot CH(CH_3)CO_2CH_3$, vom Sdp. 185° (Israel's Propionylpropionsäuremethylester) bezw. Dimethylpropionylessigsäuremethylester, $C_2H_5 \cdot CO \cdot C(CH_3)_2CO_2CH_3$, vom Sdp. $188 - 188.5^{\circ}$ bei 760 mm Druck. Ersterer reagiert mit Anilin nach der Gleichung $C_7H_{12}O_3 + C_6H_7N = H_2O + CH_3OH + C_{12}H_{13}NO$ (Methyläthyloxychinolin vom Schmp. 295°), wobei Carbanilid als Nebenproduct entsteht.

Gabriel.

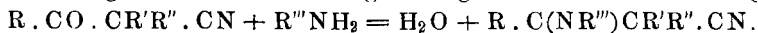
Ueber Auftreten und Verschwinden der Trehalose in Pilzen, von Em. Bourquelot (*Compt. rend.* 111, 534—535). Das Verschwinden der Trehalose und das Auftreten von Mannit während des Trocknens der Pilze (vergl. *diese Berichte* XXII, Ref. 296) scheint mit dem Trocknen selber Nichts zu thun zu haben, sondern mit einem Vegetationsprocess zusammenzuhängen: so wurden z. B. in 2 k *Lactarius piperatus* unmittelbar nach der Ernte 20 g Trehalose, 5 Stunden nach der Ernte 19 g trehalosefreier Mannit gefunden.

Gabriel.

Die Zuckerarten der Pilze, von Em. Bourquelot (*Compt. rend.* 111, 578—580). Nach den Beobachtungen des Verfassers an verschiedenen *Boletus*- und *Amanita*arten, sowie an *Pholiota radicata* und *Hypholoma fasciculare* ergibt sich, dass fast alle diese Pilze in ihrer ersten Entwicklungsperiode nur Trehalose, dann Trehalose und Mannit und später nur Mannit enthalten.

Gabriel.

Einwirkung aromatischer Amine und des Phenylhydrazins auf β -Ketonsäurenitrile, von L. Bouveault (*Compt. rend.* 111, 572—574). Methylpropionylacetonitril vereinigt sich mit aromatischen Aminen und Phenylhydrazin unter Wasserabspaltung, und zwar schmelzen die mittelst *o*-Toluidins bezw. β -Naphthylamins bezw. Mesidins erhaltenen krystallisirten Körper bei 125° , bezw. 121° bezw. $114 - 115^{\circ}$. Das mittelst Anilins erhaltliche Product wird $C_2H_5 \cdot C:(NC_6H_5)CH(CH_3)CN$ (= Phenylimidomethylpropionylacetonitril, nicht $C_2H_5 \cdot C(NH \cdot C_6H_5):C(CH_3)CN$) formulirt, weil sich Methylanilin nicht mit dem Methylpropionylacetonitril verbindet. Die Einwirkung der Amine verläuft ganz allgemein nach der Gleichung:



Dagegen ist die Einwirkung des Phenylhydrazins eine verschiedene, je nachdem $R \cdot CO \cdot CHR' \cdot CN$ oder $R \cdot CO \cdot CR'R'CN$ vorliegt; letzterenfalls entsteht ein Hydrazon, $RC(N_2HC_6H_5)CR'R' \cdot CN$, ersterenfalls aber ein Pyrazolderivat. So wurde aus $C_2H_5CO \cdot CH(CH_3)CN$ 1-Phenyl-3-äthyl-4-methyl-5-amidopyrazol in hexagonalen Prismen vom Schmp. 81° und Sdp. 330° erhalten, welches nach Diazotirung in Phenyläthylmethylpyrazol (Claisen und Meyerowitz, *diese Berichte* XXII, 3273) bezw. in Phenyläthylmethoxyypyrazol (Schmp. 104°) übergeht.

Gabriel.

Ueber Amylbasen, von A. Berg (*Compt. rend.* 111, 606—608). Ein äquimoleculares Gemisch von Amylchlorid und starkem, wässrigem Ammoniak wird mit (circa 2 Th.) Alkohol von 92^o bis zum Verschwinden der Schichten vermischt und 8—9 Stunden auf 110 bis 120^o erhalten. Die Flüssigkeit giesst man vom Salmiak und salzsauren Diamylamin ab und befreit sie durch Destillation von Alkohol und Chlorid. Aus dem Rückstand wird durch wiederholtes Einengen das salzsaure Diamylamin in Krystallen abgeschieden und dann durch Kali das Amylamin in Freiheit gesetzt. Ausbeute 6 Th. Amylamin, 9 Th. Diamylamin, 0.5—1 Th. Triamylamin. Gabriel.

Ueber die Amin- und Anilsäuren der Fumarsäure und der Maleinsäure von Richard Anschütz (*Lieb. Ann.* 259, 137—148). Die sogenannte Fumaranilsäure vom Schmp. 187—187.5^o, welche man aus Maleinanil und Alkali oder bequemer aus Maleinsäureanhydrid und Anilin (*diese Berichte* XX, 3214) erhält, wird nunmehr als Maleinänilsäure bezeichnet, nachdem es dem Verfasser gelungen ist, eine isomere Säure, die Fumaranilsäure aus einem Fumarsäurederivat zu gewinnen. Verfasser hat ferner die mit der Fumaraminsäure (Schmp. 217^o) isomere Maleinaminsäure erhalten. Maleinaminsäure, C₄H₅NO₃; ihr Ammoniumsalz (?), eine weisse, klebrige Substanz, entsteht beim Einleiten von trockenem Ammoniak in eine Lösung von 10 g Maleinsäureanhydrid in 350 g trockenem Chloroform oder Benzol; die freie Säure ist eine krystallinische Fällung vom Schmp. 152—153^o; sie wird durch alkoholisches Kali in Fumarsäure, dagegen durch wässriges Kalium-, Natrium- und Baryumhydrat in Maleinsäure übergeführt. — Fumaranilsäurechlorid C₁₀H₈ClNO₂ wird erhalten, wenn man in ätherischer Lösung Fumarylchlorid mit einer zur Bildung von Fumaryldianilid unzureichenden Menge Anilin zusammenbringt, die Lösung filtrirt und verdunsten lässt; es hinterbleibt das neue Chlorid in schwefelgelben Prismen vom Schmp. 119 bis 120^o. Letzteres verwandelt sich allmählich durch kaltes Wasser, schneller durch verdünntes Alkali in die neue Fumaranilsäure vom Schmp. 230—231^o, welche sich schwer, aber doch weit leichter als die isomere Säure vom Schmp. 187—187.5^o (s. oben) in heissem Wasser löst; beide Säuren gehen durch warmes alkoholisches und wässriges Kali in Fumarsäure über. — Die Fumaramin- resp. Fumaranilsäure werden CO₂H . C₂H₂ . CO . NH₂ resp. CO₂H . C₂H₂ . CO . NHC₆H₅, die Maleinamin- und Maleinänilsäure



formulirt. — Verfasser wendet sich schliesslich gegen einige Bemerkungen Bischoff's (*diese Berichte* XXIII, 620). Gabriel.

Beiträge zur Kenntniss des Mesitenlactons und der Isodehydracetsäure von Richard Anschütz, Paul Bendix und Wilhelm Kerp (*Lieb. Annal.* 259, 148—186). Bei der Wiederholung von Versuchen, welche Hantzsch in seiner Abhandlung über Kondensationsproducte des Acetessigesters (*Lieb. Ann.* 222, 1) beschrieben hat, haben die Verfasser die Formeln des Mesitenlactons $\text{CH}_3 \cdot \text{C} : \text{CH} \cdot \text{C}(\text{CH}_3) : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{O}$ und der Isodehydracetsäure (Mesiten-

lactoncarbonsäure) $\text{CH} \cdot \text{C} : \text{C}(\text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{C}(\text{CH}_3) : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{O}$ durch

neue zwingende Beweise gesichert; dagegen sind sie über die Natur des »ursprünglichen Kondensationsproductes« $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_9$ (aus welchen Isodehydracetsäure und ihr Ester durch Spaltung entstehen), sowie über das Einwirkungsproduct von kaltem Ammoniak auf Isohydracetsäureester anderer Meinung, als Hantzsch, und fanden Homomesaconsäure überhaupt nicht, sondern statt ihrer zwei neue Säuren auf. — Die Abhandlung zerfällt in folgende 4 Abschnitte:

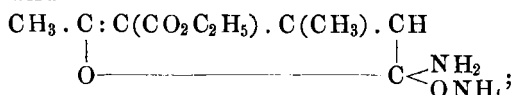
I. Darstellung der Isodehydracetsäure, ihrer Ester und ihres Lactons. Die Ergebnisse der in diesem Abschnitt ausgeführten Versuche sind folgende. Da das sogenannte Condensationsproduct $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_9$ nicht nur durch alkoholisches Kali sondern auch durch wässriges Baryumcarbonat und selbst durch indifferente Lösungsmittel in Isodehydracetsäure und deren Ester zerfällt, so wird es nicht mehr als chemische Verbindung beider Componenten aufgefasst. Isohydracetsäureäthylester $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_4$ kann durch Destillation unter vermindertem Druck leicht rein gewonnen werden; er siedet bei 166° unter circa 12 mm Druck; der entsprechende Methylester krystallisirt in Nadeln, schmilzt bei $67-67.5^\circ$ und siedet bei 167° unter circa 15 mm Druck; er eignet sich zur Identificirung der Säure. Neben Isodehydracetsäure und deren Aethylester tritt bei Einwirkung von Vitriolöl auf Acetessigester Mesitenlacton auf.

II. Bei der Einwirkung von Kali auf Isodehydracetsäureäthylester erhielten Verfasser statt der Homomesaconsäure $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4$ (Schmp. 147°) von Hantzsch ein Gemenge mehrerer Körper, aus welchen 2 Säuren isolirt wurden, nämlich 1) eine zweibasische Säure $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_4$, welche aus heissem Wasser in Prismen anschießt, bei 221° unter Zerfall schmilzt, sich in Aether, Chloroform, Benzol und kaltem Wasser fast nicht löst und folgende Abkömmlinge liefert: $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{K}_2$ (glasig), $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{Ba} + 4\text{H}_2\text{O}$ (Nadeln), $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{Cu} + 3\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ (grüne Fällung), $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{Ag}$ (?) und $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_4(\text{CH}_3)_2$ (Prismen vom Schmp. 71°); 2) eine Säure $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3$ vom Schmp. 149° , welche aus Wasser in Nadelchen krystallisirt, sich leicht in Aether und Chloroform löst und die Salze $(\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_3)_2\text{Ba} + 2\text{H}_2\text{O}$ (Nadelchen) und $\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_3\text{Ag}$ giebt.

III. Einwirkung von trockenem Ammoniak auf Mesitenlacton und Isodehydracetessigester. 1) Mesitenlacton geht glatt in Pseudolutidostyryl

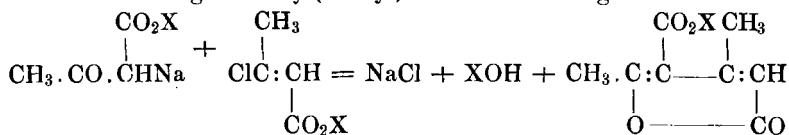


über, womit die Formel des Mesitenlactons bewiesen ist. 2) In analoger Weise wird Isodehydracetsäureester durch trocknes Ammoniakgas in der Wärme übergeführt in das Lacton $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{NO}_3$ (Carboxäthyllutidostyryl) vom Schmp. 137° , welches mit der von Collie (*diese Berichte* XX, 445) beschriebenen Verbindung identisch ist. 3) In trockener alkoholischer oder ätherischer Lösung dagegen addirt der Isodehydracetsäureester 2 Mol. Ammoniak und es entsteht ein weisses, pulveriges Ammoniumsalz, welches bei 104° wieder in Ammoniak und Ester zerfällt, und welchem folgende Constitution zugeschrieben wird

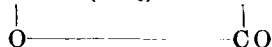


das entsprechende Kupfersalz $(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N})_2\text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$ ist eine dunkelgrüne krystallinische Fällung.

IV. Eine neue Synthese des Isodehydracetsäureäthyl(methyl)esters lässt sich mit Chlorisocrotonsäureäthyl(methyl)ester und Natracetessigsäureäthyl(methyl)ester bewerkstelligen:



Isodehydracetsäure ist also Dimethylcumalinsäure; ihr Aethylester sowie Mesitenlacton zeigen im Verhalten gegen Ammoniak völlige Analogie mit der Cumalinsäure $\text{CH} : \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}$, welche nach



v. Pechmann und Welsb (*diese Berichte* XVII, 2386; XVIII, 317) in Oxynicotinsäure übergeht. Gabriel.

Ueber das mit dem Glycolid isomere Anhydrid der Diglycolsäure, von Richard Anschütz (*Lieb. Annal.* 259, 187—193). Wenn man feingepulverte Diglycolsäure $\text{O}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})_2$ mit Acetylchlorid kocht, bis die Salzsäureentwicklung aufgehört hat und Alles in Lösung gegangen ist, und alsdann das Acetylchlorid und Essigsäurechlorid verjagt, so bleibt Diglycolsäureanhydrid, $\text{O}(\text{CH}_2 \cdot \text{CO})_2\text{O}$, als weisse Krystallmasse zurück. Der Körper krystallisirt aus Chloroform in langen Spiessen, schmilzt bei 97° , siedet bei 120° unter 12 mm Druck, wird durch Wasser leicht in Diglycolsäure ver-

wandelt, in ätherischer Lösung durch Anilin in Diglycolanilsäure $C_{10}H_{11}O_2N$, (Schmp. 118°) übergeführt und entsteht auch, wenn man Diglycolsäure unter stark vermindertem Druck (12 mm) destillirt.

Gabriel.

Ueber Coniceine, von Eugen Lellmann (*Lieb. Annal.* **259**, 193—208). Siehe die Mittheilung des Verfassers in *diesen Berichten* XXIII, 2141.

Gabriel.

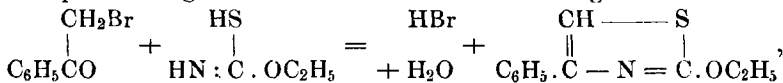
Nitro-*m*-Kresole, von W. Staedel und Adelbert Kolb (*Lieb. Annal.* **259**, 208—227). Ueber vorliegende Untersuchung liegt bereits eine kurze Mittheilung in *diesen Berichten* XXII, 215, vor, welche durch Hinzufügung der wichtigsten Eigenschaften der beschriebenen Körper vervollständigt werden möge. Aus dem nichtflüchtigen *m*-Nitrokresol vom Schmp. 129° ($CH_3:OH:NO_2 = 1:3:6$) resp. dem flüchtigen *m*-Nitrokresol vom Schmp. 56° ($1:3:4$) werden folgende Derivate erhalten (die Angaben in einigen Klammern beziehen sich auf die Abkömmlinge des flüchtigen Nitrokörpers). Nitro-*m*-kresoläther, Nadelbüschel, Schmp. $53-54^{\circ}$ [Nadelchen, Schmp. $50-51^{\circ}$], giebt: 1) mit Ammoniak Nitrotoluidin, gelbe Nadeln, Schmp. 134° [gelbe Blättchen, Schmp. 109°], welches durch Entamidirung *o*-Nitrotoluol [*p*-Nitrotoluol] liefert; 2) bei der Reduction Amido-*m*-kresol, dessen Chlorhydrat bei 174° unter Zerfall und dessen Acetylproduct mit 1 Mol. Krystallwasser bei 80° , wasserfrei bei 125° , schmilzt. Das Amido-*m*-kresolchlorhydrat wird durch Chlorkalk in Methylchinonchlorimid, C_7H_6NOCl (gelbe Säulen vom Schmp. 75°) verwandelt. Beide Nitro-*m*-kresoläthyläther liefern beim Nitriren denselben Din-
nitroäther (CH_3 ⁽¹⁾(NO_2)₂ ^(1, 6) OC_2H_5) ⁽⁸⁾vom Schmp. 97° , aus welchem durch Ammoniak Dinitro-*m*-toluidin (Schmp. 195°) hervorgeht. Die Mutterlaugen des Dinitroäthers geben bei weiterer Nitri-
rung Tri-
nitro-*m*-kresoläthyläther (CH_3 ⁽¹⁾(NO_2)₃ ^(2, 4, 6) OC_2H_5) ⁽³⁾vom Schmp. 75° , welcher sich mit Ammoniak zu Trinitrotoluidin vom Schmp. 136° umsetzt.

Gabriel.

Untersuchungen über Azole [Fortsetzung] (vergl. *diese Berichte* XXII, Ref. 256). **9. Synthetische Versuche in der Thiazolreihe**, von R. Hubacher (*Lieb. Annal.* **259**, 228—253). Gegenstand der Abhandlung ist, die Reihe der Alkyl- resp. Phenylthiazole zu vervollständigen und Versuche zur Verallgemeinerung der Thiazolsynthesen anzustellen. — I. Alkyl- und Phenylthiazole. *Thiopropionamid* (welches aus Propionamid und Phosphorpentasulfid unter Zusatz von Benzol bereitet wird und aus letzterem in gelblichen Blättchen vom Schmp. $42-43^{\circ}$ anschießt; Ausbeute 10 pCt.) condensirt sich ähnlich dem Thiacetamid (vergl. l. c.): 1) mit Chloraceton zu α -Methyl- μ -äthylthiazol vom Sdp. $159.5-160^{\circ}$ bei 728.5 mm Druck (corr.

160.6–161°), dessen Platinsalz bei 177° schmilzt und zerfällt; 2) mit Bromacetophenon zu α -Phenyl- μ -äthylthiazol vom Sdp. 295° bei 729 mm Druck (corr. 296.2°), dessen Platinsalz bei 128–129° und dessen Bromhydrat bei 68–70° schmilzt. — Aus *Thiobenzamid* wurden bereitet: 1) mit Dichloräther (unter Zusatz von Natriumacetat) das μ -Phenylthiazol (vergl. Popp, l. c. 257) vom Sdp. 266–268° unter 732 mm Druck (corr. 267–269°), dessen Chlorhydrat vom Schmp. 61–62° und Platinsalz vom Schmp. 173–175° (unter Zerfall) je 2 Mol. Krystallwasser enthalten; 2) mit Chloraceton: das α -Methyl- μ -Phenylthiazol vom Sdp. 277.5–278° (424 mm; corr. 278.8 bis 279.3°); 3) mit Bromacetophenon: α - μ -Diphenylthiazol, C₁₅H₁₁NS, in Blättchen vom Schmp. 92–93°; 4) mit Chloracetessigester der α -Methyl- μ -phenylthiazolcarbonsäureester, C₁₃H₁₃NSO₃ (aus Aether in gelblichen Nadeln vom Schmp. 43°), aus welchem die freie Säure in Nadeln vom Schmp. 202–203° erhalten wird, die oberhalb des Schmelzpunktes sublimirt unter partiellem Zerfall in Koblenensäure und Metblyphenylthiazol. — α -Chlorpropylaldehyd, CH₃.CHCl.CO₂H, mit welchem die folgenden Synthesen vorgenommen wurden, liess sich — allerdings nicht rein — in der Weise bereiten, dass man in eine Aetherlösung von Propylaldehyd, welche Baryumcarbonat suspendirt enthielt, Sulfurylchlorid unter Kühlung eintröpfelte, die ätherische Lösung mit Sodalösung wusch, dann destillirte und den von 60–150° siedenden Antheil sammelte. Aus dieser Fraction bildet sich 1) mit Thiacetamid: β - μ -Dimethylthiazol vom Sdp. 148–150° (734 mm; corr. 148.9–150.9°), dessen Platinsalz bzw. Pikrat bei 202° bzw. 166–167° schmelzen; 2) mit Thiobarnstoff: β -Methyl- μ -amidothiazol, aus Wasser in Tafeln vom Schmp. 94–95°, dessen Platinsalz bei 181–182° unter Zerfall schmilzt. — *Bromdesoxybenzoïn*, C₆H₅.CHBr.CO₂C₆H₅, condensirt sich: 1) mit Thiobarnstoff zu α - β -Diphenyl- μ -amidothiazol (aus Alkohol in Nadeln vom Schmp. 185–186°; das Bromhydrat schmilzt bei 215–217°); 2) mit Thiacetamid zu α - β -Diphenyl- μ -methylthiazol in Nadeln vom Schmp. 51–52° (Chlorhydrat: Schmp. 96–97°); 3) mit Thiobenzamid zu Triphenylthiazol (aus Aether in Prismen vom Schmp. 86–87°), welches kaum noch basische Eigenschaften zeigt.

II. Die Versuche zur Verallgemeinerung der Thiazol-synthesen, welche 1) mit Rubeanwasserstoff (CSNH₂)₂ zur Gewinnung von Derivaten des Dithiazyls (C₃H₂NS)₂; 2) mit Thiacetamid und Chlor-(Brom-)essigester zur Bereitung von α -Oxy- μ -methylthiazol angestellt wurden, führten nicht zum Ziele. Xanthogenamid und Bromacetophenon reagirten zwar nicht nach der Gleichung:



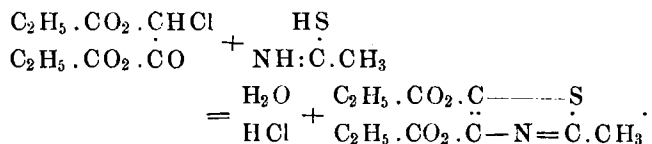
d. h. unter Bildung des Aethyläthers des Phenyloxythiazols, sondern es entstand Phenyloxythiazol (*diese Berichte* XXII, Ref. 18). Letzteres lässt sich in alkalischer Lösung durch Behandlung mit Jodäthyl leicht in eine Aethylverbindung $C_{11}H_{11}NSO$ (aus Alkohol in Blättern vom Schmp. 71°) überführen, welche das Aethyl jedoch nicht an Sauerstoff, sondern an Stickstoff gebunden enthält, da sie bei der Spaltung mit Salzsäure Aethylamin liefert. — Der Vergleich der Thiazole hat bezüglich der Siedepunkte folgende Regelmässigkeiten ergeben: von isomeren Thiazolen sieden die β -substituirten höher als die α -substituirten Basen und diese höher als die μ -Basen; von isomeren $\alpha\mu$ -Basen siedet diejenige höher, welche das höher moleculare Radical in α -Stellung enthält; die Selenazole sieden und schmelzen etwas höher als die entsprechenden Thiazole.

10. Ueber Trimethylthiazol, Methyläthylthiazol und Thiazolcarbonsäuren, von T. Roubleff (*Lieb. Ann.* 259, 253—276). Bezüglich des Gedankenganges in der vorliegenden Untersuchung wird auf die Mittheilung von Hantzsch (*diese Berichte* XXIII, 2339) verwiesen. — 1. Trimethyl- und Methyläthylthiazol. Aus Methylacetessigester und Sulfurylchlorid wird α -Chlormethylacetessigester, $CH_3.CO.CCl(CH_3).CO_2.C_2H_5$ (Sdp. $189—191^{\circ}$ bei 711 mm; corr. $192—194^{\circ}$; $d = 1.0591$ bei 16.5°) bereitet, und dieser durch Erwärmen mit 40procentiger Schwefelsäure in Chlormethyläthylketon, $CH_3.CO.CHCl.CH_3$, ein mit Wasserdampf flüchtiges, stechend riechendes Oel, übergeführt. Letzteres, welches zweckmässiger auch aus Methyläthylketon durch Sulfurylchlorid ¹⁾ bereitet werden kann, condensirt sich mit Thiacetamid zu Trimethylthiazol (Sdp. $165—166^{\circ}$ bei 717.5 mm; corr. $166.5—167.5^{\circ}$; $d = 1.013^{\circ}$ bei 16°), dessen Platinsalz bei $232—233^{\circ}$ unter Zerfall und dessen Chlorhydrat bei $173—174^{\circ}$ schmilzt. — Brommethylacetessigester, aus Brom und Methylacetessigester, hat im Gegensatz zum obigen Chlorderivat die Formel $CH_2Br.CO.CH(CH_3).CO_2C_2H_5$, denn es liefert mit Thiacetamid Methylthiazylpropionsäureester, $(C_3HNS)^{\mu}(CH_3)(CH[CH_3]CO_2C_2H_5)$, ein Oel, welches nach Verseifung und darauffolgender Destillation mit Kalk μ -Methyl- α -äthylthiazol, C_6H_9NS , liefert; letzteres siedet bei $167—169^{\circ}$ (719 mm; corr. $169—171^{\circ}$) und giebt ein Platinsalz vom Schmelz- und Zersetzungspunkt $182—183^{\circ}$.

2. Zur Kenntniss der Thiazolcarbonsäuren. α - μ -Dimethylthiazol- β -carbonsäure, aus dem Ester (*diese Berichte* XXII, Ref. 257) vom Schmp. $50—51^{\circ}$ bereitet, schmilzt bei 227° unter Gas-

¹⁾ Das aus Brom und Methyläthylketon erhältliche bromirte Product hat die analoge Constitution $CH_3.CO.CHBr.CH_3$, da es mit Thiacetamid dasselbe Trimethylthiazol liefert.

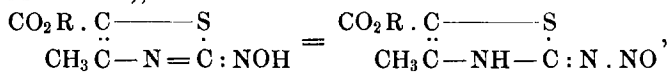
entwicklung, krystallisirt aus Wasser in Prismen und liefert ein durch Wasser zersetzliches Chlorhydrat. μ -Methylthiazoldicarbonensäure gewinnt man in Form ihres Esters (Oel) aus Thiacetamid und Monochloroxalessigester (mittelst Sulfurylchlorids bereitet) nach der Gleichung:



Die freie Säure $\text{C}_6\text{N}_5\text{O}_4\text{NS}$ krystallisirt mit 1 Mol. Wasser, schießt aus warmem Wasser in Nadeln an, schmilzt bei 169° unter Kohlensäureabgabe, liefert die Salze $\text{C}_6\text{H}_3\text{NSO}_4\text{Ba} + 2\text{H}_2\text{O}$ (Nadeln) und $\text{C}_6\text{H}_3\text{NSO}_4\text{Hg} + 3\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ (krystallinische Fällung) und verwandelt sich bei $170-172^\circ$ in μ -Methylthiazol- β -carbonsäure, welche mit 1 Mol. Wasser in Prismen anschießt und wasserfrei bei $144-145^\circ$ schmilzt. μ -Amidothiazoldicarbonsäureester, $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_2\text{S}$, wird analog aus Chloroxalessigester und Thiobarnstoff gewonnen; er krystallisirt mit $\frac{1}{2}$ Mol. Alkohol in rhomboëderartigen Prismen, schmilzt in dieser Form bei 90° , alkoholfrei erst bei 112° , und liefert bei der Verseifung die freie Säure $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_2\text{SO}_4$, welche bei $229-230^\circ$ unter Zerfall schmilzt und aus viel siedendem Wasser in gelblichen Nadelchen mit 1 Mol. Wasser anschießt.

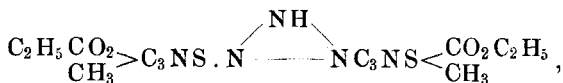
11. Die »Diazoverbindungen« der Thiazolreihe und ihre Reactionen, von M. Wohmann (*Lieb. Annal.* 259, 277—300). Zur Ergänzung der kurzen Mittheilung, welche Hantzsch in *diesen Berichten* XXIII, 1476, bereits gegeben hat, sei aus der vorliegenden ausführlichen Abhandlung Folgendes nachgetragen.

I. Salpetrigsäure und Methylthiazolcarbonsäureester. 10 g Amidoester werden in 30 ccm 33procentiger Salzsäure und 200 ccm Wasser bei $0-5^\circ$ ziemlich rasch mit 25 g Natriumnitrit in 100 ccm Wasser versetzt, dann durch einen Luftstrom die überschüssige Salpetrigsäure verjagt und die entstandene gelbe Fällung abgesogen, mit salpetersäurehaltigem Wasser, dann Alkohol und Aether gewaschen und durch Verdunsten ihrer absolut alkoholischen Lösung über Chlorcalcium annähernd gereinigt. Das Product $\text{C}_7\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_3\text{S}$ besteht aus Diazomethylthiazolcarbonsäureester (Nitrosomethylthiazolincarbonsäureester),



verhält sich im Allgemeinen wie eine Diazoverbindung, regenerirt aber unter Umständen unter Abgabe von Salpetrigsäure das ursprüngliche Thiazolderivat, schmilzt bei $99-100^\circ$ unter Verpuffung, krystallisirt

aus Ligroin in Blättchen, löst sich in starken Mineralsäuren und Alkalien und ist im trockenen Zustande ziemlich beständig. Der Diazokörper wird 1. durch Zinn und Salzsäure zum ursprünglichen Amidoäther, dagegen 2. durch Ammoniak und Zinkstaub zum Hydrazin des Methylthiazolcarbonsäureesters (aus Aether in bräunlichen Warzen, nicht rein) reducirt, und 3. durch Chlor-, Brom- resp. Jodwasserstoffsäure beim Erwärmen unter Stickstoffentwicklung in Chlor- resp. Brom- resp. Jodmethylthiazolcarbonsäureester, $C_7H_8O_2SNCl(Br, J)$, verwandelt; alle 3 sind flüchtig mit Wasserdampf. Der chlorirte Ester krystallisirt aus Alkohol in Prismen vom Schmp. $50-51^\circ$, der Bromester in Blättchen vom Schmp. $70-71^\circ$, der Jodester schmilzt bei $86-87^\circ$. Bei Anwendung zu starker Halogenwasserstoffsäuren zerfällt die Diazoverbindung in das ursprüngliche Amidothiazolderivat. Der Diazothiazolester wird ferner 4. durch Erwärmen mit Wasser bezw. Schwefelsäure grösstentheils verharzt und 5. durch Kochen mit Alkohol (Aceton, Benzol, Ligroin, Eisessig u. s. w.) nach der Gleichung $2C_7H_9O_3SN_3 = HNO_2 + C_{14}H_{17}O_4S_2N_5$ in Methyloxythiazolcarbonsäureester,



verwandelt. Letzterer krystallisirt aus Alkohol oder Eisessig in orangerothen Nadeln vom Schmp. $224-225^\circ$ und liefert bei der Verseifung die freie Säure $C_{10}H_9O_4N_5S_2$, welche nahezu unlösliche, gelbrothe Nadelchen darstellt und bei 214° unter Zerfall schmilzt.

2. Reactionen der Halogenmethylthiazolcarbonsäureester. Die Verseifung dieser Ester verläuft nicht glatt zur entsprechenden Säure, sondern stets wird gleichzeitig in einem Theil der Säure das Halogen gegen Hydroxyl ausgetauscht, so dass die halogenisirten Säuren stets Oxysäure enthielten, von welcher sie nicht völlig getrennt werden konnten: die chlorirte Säure schmilzt bei $144-148^\circ$ theilweise; der Rest erstarrt wieder gegen 150° , um bei $184-186^\circ$ unter Zerfall zu schmelzen. Die bromirte Säure zeigt ebenfalls zwei Schmelzpunkte: $162-164^\circ$ und $182-184^\circ$; ebenso die jodirte Säure-Schmp. $174-176^\circ$ unter Jodabscheidung und $183-184^\circ$ unter völligem Zerfall; dieser zweite Schmelzpunkt ist derjenige der unreinen Oxy-methylthiazolcarbonsäure. Letztere, $C_5H_5O_3NS$, entsteht entweder, wenn man die chlorirte Säure auf 170° erhitzt, oder besser, wenn man sie mit Kalilauge eindampft; die Säure krystallisirt aus Wasser resp. Alkohol in Warzen resp. Nadeln, schmilzt völlig rein bei 222° unter Zerfall (unrein meist bei 185° s. o.) und liefert ein Ammonsalz mit 3 Mol. H_2O , welches bei 138° schmilzt unter Bildung von Methyloxythiazol vom Schmp. 102° (statt 98° ; vergl. diese Be-

richte XX, 3127). — Der chlorirte Ester wird durch Zinkstaub und Eisessig leicht reducirt zu α -Methylthiazol- β -carbonsäureester, $C_7H_9O_2NS$, welcher bei $232-233^\circ$ (726 mm) siedet und in platten Säulen vom Schmp. $27-28^\circ$ auftritt; er wird verseift zur freien Säure $C_5H_5O_2NS$, perlmutterglänzende Blättchen, welche bei 257° unter Zersetzung schmelzen.

Gabriel.

Bemerkungen über den Vorgang des Gerinnens, von A. Béchamp (*Bull. soc. chim.* [3] 4, 181—186). Unter der Bezeichnung „Gerinnen“ werden Erscheinungen begriffen, welche durch verschiedene Ursachen hervorgerufen werden. So gerinnt frische und gekochte Milch freiwillig nach eingetretener Säuerung, oder auf Zusatz einer Säure oder ohne Säuerung auf Zusatz von Lab. Verfasser hat das Verhalten einiger Milchbestandtheile bei diesen Vorgängen untersucht. Frisch gemolkene Kuhmilch oder Ziegenmilch wurde tropfenweise mit reiner Essigsäure versetzt, bis die Flüssigkeit Lakmuspapier ziebelroth färbte. Das geroonnene Casein wurde abfiltrirt und gab ein klares Filtrat. Das durch ein etwas langwieriges Verfahren in höchst reinem Zustande dargestellte Casein besitzt in ammoniakalischer Lösung ein Rotationsvermögen $[\alpha] = -130^\circ$. Es ist in Wasser nicht unlöslich, ähnlich dem Kieselsäurehydrate. Lässt man Wasser mit einem Ueberschuss von Casein unter häufigem Umschütteln etwa fünfzig Stunden in Berührung, so erhält man eine klare Lösung, welche im Liter 1.005 g Casein enthält. Dieselbe gerinnt nicht in der Wärme, ihr Rotationsvermögen ist $[\alpha]_j = -117^\circ$. Wird Casein mit Wasser zu einem dicken Brei verrührt und in einer Röhre im Wasserbade erwärmt, so erweicht es bei $70-80^\circ$ und erscheint bei 90° und darüber wie geschmolzen. Das von dem geschmolzenen Casein abgegossene Wasser enthält im Liter 2.37 g reines Casein, dessen Löslichkeit sonach mit der Temperatur wächst. Das gleichsam geschmolzene Casein, welches unter Wasser bis auf 100° erhitzt war, erhärtet beim Erkalten und kann durch Reiben unter Wasser gepulvert werden. Das Pulver löst sich vollständig in verdünntem Ammoniumsesequicarbonat und wird aus dieser Lösung durch Essigsäure, mit allen Eigenschaften des Caseins gefällt. Das Casein verhält sich somit wie eine schwache Säure. Seine Lösungen röthen, wie die Kohlensäure Lakmus; mit den Alkalien und mit Kalk bildet es saure salzähnliche, lösliche Verbindungen, welche Lakmus röthen und durch Kohlensäure nicht zerlegt werden. Eine Lösung der Kalkverbindung trübt sich beim Sieden, wird aber beim Erkalten wieder klar. In den klaren Molken, welche von dem durch Essigsäure niedergeschlagenen Casein abfiltrirt wurden, sind noch zwei eiweissähnliche Körper enthalten. Zur Fällung der beiden versetzt man die Molken mit Alkohol von 95° , so lang noch ein Niederschlag entsteht, wäscht aus diesem Niederschlag auf dem Filter durch 80grädigem Weingeist den Milchzucker aus und saugt ab.

Die auf dem Filter verbliebene Masse wird in Wasser vertheilt und nach einiger Zeit nochmals auf das Filter geworfen. Man wäscht so lange mit Wasser nach, als das Filtrat mit Alkohol noch Fällung gibt. Das Lactalbumin bleibt ungelöst. Es wird mit verdünntem Ammoniumsescuicarbonat aufgenommen und aus dieser Lösung durch Essigsäure gefällt. Der in Wasser lösliche Antheil, die Galaktozymase, kann durch Alkohol gefällt werden (bisweilen erst nach Zusatz einer Spur von Natriumacetat), ohne zu gerinnen, d. h. seine Löslichkeit in Wasser zu verlieren. Es vermag Stärkekleister zu verflüssigen, ohne denselben in Zucker zu verwandeln. Durch Wärme dagegen wird die Lösung der Galaktozymase zum Gerinnen gebracht, sie verliert damit zugleich ihre Energie. Das Lactalbumin, welches in den Molken gelöst war, hat durch die Fällung mittelst Alkohols seine Löslichkeit in reinem Wasser verloren. Wird es in diesem Zustande mit Wasser zu einem Brei angerührt und auf 100° erwärmt, so vermindert es sein Volumen, ohne zu erweichen, und ist alsdann auch in Ammoniumsescuicarbonat und in Aetzammoniak unlöslich geworden. Schertel.

Ueber die Constitution des Benzols und des Naphtalins, von A. Claus (*Journ. für prakt. Chem.* 42, 458—469) ist eine Erwiderung auf die Entgegnung Bamberger's (*diese Berichte* XXIII, Ref. 692). Schotten.

Beiträge zur Kenntniss der Schleimsäure. II. Die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Schleimsäure, von S. Ruhemann und W. J. Elliott (*Chem. Soc.* 1890, I, 931—937). Das wässrige Filtrat der Dichlormuconsäure wurde mit Aether extrahirt, von dem nach Verdunsten des Aethers gebliebenen Rückstand wurde eine geringe Menge eines stechend riechenden Oeles mit Wasserdampf abdestillirt, die wässrige Lösung wieder mit Aether extrahirt und aus der filtrirten wässrigen Lösung des Abdampfrückstandes durch Einleiten von Salzsäuregas eine neue Säure in Krystallen ausgefällt, welche sich als eine Isomere der bekannten Dichlormuconsäure erwies und als β -Dichlormuconsäure bezeichnet wird. Dieselbe schmilzt bei 189°, löst sich sehr leicht in Wasser und in Aether, wenig in kalter Salzsäure. Durch Einwirkung von Ammoniak auf den Monoäthylester, Schmp. 109°, wird die β -Dichlormuconaminsäure in Form kleiner, sich bei 200° zersetzender Nadeln erhalten, durch Behandlung des Diäthylesters, Sdp. 195°, mit Ammoniak das β -Dichlormuconamid, Schmp. 232°. Letzteres Amid ist zum Unterschied von der α -Verbindung leicht löslich in Wasser und in Alkohol. Bei der Reduction mit Natriumamalgam und mit Zinn und Salzsäure liefert die β -Säure dieselbe, bei 195° schmelzende Hydromuconsäure, wie die α -Säure. Mit der Aufsuchung einer bei

der Einwirkung von Chlorphosphor auf Schleimsäure vermuthlich zunächst entstehenden und in α - und β -Dichlormuconsäure übergehenden Tetrachloradipinsäure ist der eine der Verfasser (S. R.) beschäftigt.

Schotten.

**Beiträge zur Kenntniss der Schleimsäure. III. Hydro-
muconsäure**, von S. Ruhemann (*Chem. Soc.* 1890, I, 937—944). Bei der Behandlung der Hydromuconsäure in einer Lösung von Eisessig mit Chlor bildet sich nur die bei 210° schmelzende Dichloradipinsäure, während bei Chlorirung in wässriger Lösung, analog wie bei der Bromirung, neben der Dichloradipinsäure eine Monochlorhydromuconsäure, Schmp. 119° , entsteht. Der Monoäthylester dieser als Lacton einer Chloroxyadipinsäure, $\text{HO} \cdot \text{OC} \cdot \text{CH}_2$.

$\text{CH} \left\langle \begin{array}{l} \text{CHCl} \\ \text{O} \cdot \text{OC} \end{array} \right\rangle \text{CH}_2$, aufzufassenden Säure verliert bei der Destillation Salzsäure und geht dabei theilweise in den Aethylester des Lactons einer Hydroxyhydromuconsäure über, welcher Ester durch Ammoniak in Muconamid, $\text{CONH}_2 \cdot (\text{CH})_4 \cdot \text{CONH}_2$, übergeführt wird. Siedendes Wasser verwandelt die Monochlorhydromuconsäure unter Wegnahme von Chlorwasserstoff in die zunächst bei $100-105^{\circ}$ und nach Umkrystallisiren bei $122-125^{\circ}$ schmelzende Säure, welche von Limpricht (*Lieb. Ann.* 165, 253) als Muconsäure bezeichnet worden ist, von Bayer und Rupa (*Lieb. Ann.* 256, 1) aber in Uebereinstimmung mit der Ansicht des Verfassers als das Lacton der Hydroxyl-

hydromuconsäure, $\text{COOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \left\langle \begin{array}{l} \text{CH} : \text{CH} \\ \text{O} \cdot \text{OC} \end{array} \right\rangle$, aufgefasst wird. Die

Mittheilung der krystallographischen Messungen dieser Säure schliesst die vorliegende Abhandlung.

Schotten.

Diphenylfurfuran, von W. H. Perkin jun. und A. Schlösser (*Chem. Soc.* 1890, I, 944—957). Der Dibenzoylbernsteinsäureäthylester (*diese Berichte* XVII, 60) geht bei der Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure unter Abgabe von einem Mol. Wasser glatt in den Diäthylester der Diphenylfurfurandicarbonsäure über. Die freie Säure (Schmp. 238°) zerfällt beim Erhitzen in Kohlensäure und Diphenylfurfuranocarbonsäure (vergl. auch Paal, *diese Berichte* XXI, 1489 und 3054) und weiter in Kohlensäure und Diphenylfurfuran. Daneben entsteht in geringer Menge durch Zusammentreten von 2 Mol. Diphenylfurfuranmonocarbonsäure unter Abgabe von 2 Mol. Wasser Tetraphenyluvinon, $\text{C}_{31}\text{H}_{20}\text{O}_4$. Dieser, dem Tetramethyluvinon von Paal (*diese Berichte* XX, 1086) analoge Körper krystallisirt aus Xylol in gelben Nadeln, schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Er lässt sich ohne zu schmelzen auf 280° erhitzen. Die dunkelgrüne, ziegelroth fluorescirende Lösung in Schwefelsäure wird beim Erwärmen blau, dann auf Zusatz eines Tropfens Salpetersäure

roth. Das Diphenylfurfuran wird durch Bromdämpfe in Tetrabromdiphenylfurfuran, $C_{16}H_{10}Br_4O$, Schmp. 190—191°, übergeführt. Durch Natrium und Alkohol wird Diphenylfurfuran bis zu Octohydrodiphenylfurfuran, $C_{16}H_{20}O$, einem bei 210—220° siedenden Oel, reducirt. Bei weniger energisch geleiteter Reduction entsteht das schon von Paal (*diese Berichte* XXI, 3057) beschriebene Tetrahydrodiphenylfurfuran. Der analoge Verlauf der Umsetzungen, welche die aus dem Diacetylbernsteinsäureester darstellbare Carbopyrotitarsäure und die Pyrotitarsäure erleiden, machen es wahrscheinlich, dass auch die letzteren Säuren als Furfuranderivate aufzufassen sind, in Uebereinstimmung mit der Ansicht von Paal und Knorr und entgegen derjenigen von Fittig (*Lieb. Ann.* 250, 71). Schotten.

Notiz über die Reduction aromatischer Amide von A. Hutchinson (*Chem. Soc.* 1890, I, 957). Während nach Versuchen von Emil Fischer die Amide der Säuren der aliphatischen Reihe durch Natriumamalgam in saurer Lösung nicht zu Alkoholen reducirt werden, liefern die Amide der aromatischen Säuren, in welchem die Carboxylgruppe direct mit dem Benzolkern verbunden ist, bei der gleichen Behandlung die zugehörigen Alkohole. So wird z. B. aus Benzamid, *o*-Toluylamid, Salicylamid, *p*-Oxybenzamid der Benzylalkohol bzw. *o*-Tolylalkohol, Saligenin, *p*-Oxybenzylalkohol. Andererseits werden die Amide der aromatischen Säuren, in welchem die Carboxylgruppe sich in einer Seitenkette befindet, wie Phenylacetamid und Zimmtsäureamid, durch Natriumamalgam zu Alkoholen nicht reducirt.

Schotten.

Ueber Terpenylsäure und deren trockene Destillation, von C. Amthor und G. Müller (*Journ. f. prakt. Chem.* 42, 385—399). Die Terpenylsäure wird zweckmässig von der bei der Oxydation des Terpentinöls mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure neben ihr sich bildenden Terebinsäure in der Weise getrennt, dass das Gemisch der beiden Säuren auf 80—90° erwärmt und die geschmolzene Terpenylsäure mittelst eines Heisswassertrichters durch einen Baumwollbausch rasch abfiltrirt wird. Nöthigenfalls wird dieses Verfahren wiederholt. Der Terebinsäuregehalt betrug nach den Versuchen der Verfasser fast ein Drittel des Gemisches. Das terpenylsaure Baryum krystallisirt mit 2 Mol. aq., von denen eins beim Trocknen über Schwefelsäure, das andere erst oberhalb 150°, und zwar unter theilweiser Zersetzung des Salzes entweicht. Bei der trockenen Destillation der Terpenylsäure, $C_8H_{12}O_4$, entstehen folgende Körper: 1) die bereits bekannte Teracrylsäure $C_7H_{12}O_2$, Sdp. 218°; 2) eine syrupartige Säure und sehr geringe Mengen anderer Säuren; 3) Heptolacton $C_7H_{12}O_2$, Sdp. 210—213°, sehr wenig; 4) verschiedene wasserlösliche und wasserunlösliche neutrale Oele, worunter vielleicht ein Oxeton der Formel $C_{13}H_{24}O_2$. Die

Beobachtung der Bildung des Heptolactons steht in Uebereinstimmung mit früheren Beobachtungen Amthor's (*diese Berichte* XIV, 1718) und widerspricht den Resultaten von Fittig und Krafft (*diese Berichte* XIV, 2259).

Schotten.

Ueber Strychnin von C. Stoehr (*Journ. f. prakt. Chem.* 42, 399 bis 415). Die derzeit gemeinhin angenommene Formel des Strychnins $C_{21}H_{22}N_2O_2$ wird durch die Analyse des Chlor-, Brom- und Jodhydrats und des Platinsalzes von Neuem festgestellt. Bei der Destillation des Strychnins mit Kalk entstehen Wasserstoff, Aethylen, geringe Mengen ölicher Kohlenwasserstoffe, Ammoniak, Aethylamin, Skatol, β -Picolin und wahrscheinlich β -Aethylpyridin. Hinsichtlich des β -Picolins vergl. *diese Berichte* XXIII, 3151. Digerirt man ein Gemisch von Strychnin und dem 4–5fachen Gewicht Phosphorpentachlorid mit Chloroform am Rückflusskühler, solange als noch merkliche Mengen Chlorwasserstoff entweichen, gießt dann in Wasser, destillirt das Chloroform ab, macht mit Ammoniak alkalisch und extrahirt mit Aether, so erhält man Trichlorstrychnin, $C_{21}H_{19}Cl_3N_2O_2$. Dasselbe wird aus saurer Lösung durch Ammoniak als weisser amorpher Niederschlag gefällt, der an der Luft röthlich und weiter dunkelfarbig wird. Aus Alkohol scheidet sich das Trichlorstrychnin mikrokrystallinisch ab; mit Chlorwasserstoff verbindet es sich zu einem aus Alkohol in glänzenden, farblosen Blättern krystallisirenden Chlorhydrat. Das Sulfat krystallisirt ebenfalls; das Chloroplatinat wird als blassgelber, in Wasser unlöslicher Niederschlag beschrieben. Trichlorstrychnin hat noch intensiv bitteren Geschmack, färbt sich mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure, wie Strychnin, und giebt mit Salpeter-Schwefelsäure eine blauviolette, rasch in gelb übergehende Färbung. — Bei Anwendung der 7–8fachen Menge Chlorphosphor wurde aus dem Strychnin ein höher gechlortes, nicht mehr basisches, wahrscheinlich nicht einheitliches Product erhalten.

Schotten.

Ueber Brucin, von L. Berend und C. Stoehr (*Journ. f. prakt. Chem.* 42, 415–420). Bei der Destillation des Brucins mit gelöschtem Kalk bilden sich die folgenden Körper: Wasserstoff, Aethylen, ölige Kohlenwasserstoffe, Ammoniak, Methylamin, Skatol, β -Picolin und in annähernd gleicher Menge ein Lutidin (wahrscheinlich β -Aethylpyridin), andere Pyridinbasen nur in verschwindender Menge; Chinolinbasen treten unter den Destillationsproducten gar nicht auf.

Schotten.

Ueber α -Picolin und α -Isobutylpyridin, von C. Stoehr (*Journ. f. prakt. Chem.* 42, 420–428). Nach den Untersuchungen des Verfassers krystallisirt das Platinsalz des durch Ueberführen in sein Quecksilbersalz gereinigten α -Picolins des Theeröls wasserfrei und in

grossen, meist tafelförmig ausgebildeten Krystallen des monoklinen Systems, während ein nicht gereinigtes α -Picolin das von Ditschenier (*diese Berichte* XII, 1989) und Wleugel (*diese Berichte* XVI, 2980) gemessene wasserhaltige Platinsalz liefert. Der Schmelzpunkt des reinen Platinsalzes wurde zu 195° (anstatt 178°) gefunden; die Löslichkeit in salzsäurehaltigem Wasser war bei gewöhnlicher Temperatur 1:25—26. — Zur Darstellung des α -Isobutylenpyridins wurden je 8 g α -Picolin und 5 g Aceton mit etwas Chlorzink 10 Stunden im Rohr auf 250 — 260° erhitzt. Durch fractionirte Destillation und Umkrystallisiren des Quecksilbersalzes wurden aus 300 g α -Picolin neben 250 g unveränderter Base und anderen nicht näher untersuchten Basen 15 g α -Isobutylenpyridin erhalten. Dasselbe ist ein blau fluorescirendes Oel von mildem, nicht unangenehmem Geruch; wenig löslich in Wasser, zumal in warmem; mit Wasserdämpfen leicht flüchtig; Sdp. 200° uncorr.; spec. Gewicht 0.9715 bei 0° , bezogen auf Wasser von 4° . Das in Wasser und Alkohol leicht lösliche Chlorhydrat wird aus absolut alkoholischer Lösung durch Benzol in Form starker, gut ausgebildeter Prismen gefällt, Schmp. 140° . Das Platinsalz, Schmp. 163° , krystallisirt mit 2 Mol. aq; das Goldsalz, das Quecksilbersalz und das Pikrat sind ebenfalls krystallisirt. Mit der Reduction des α -Isobutylenpyridins ist der Verfasser beschäftigt.

Schotten.

Ueber methyilirte Dipyridyle, von A. Heuser und C. Stoehr [1. Abh.] (*Journ. f. prakt. Chem.* 42, 429—440). α - α -Dimethyldipyridyl, $C_{12}H_{12}N_2$, bildet sich, wenn α -Picolin mit dem halben Gewicht klein geschnittenen Natriums im verkorkten Kolben mehrere Tage bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen wird. (Beim Erwärmen des Kolbens treten aus nicht aufgeklärten Ursachen heftige Explosionen ein.) Das Product wird dann in kleinen Portionen vorsichtig durch Wasser zersetzt, das abgeschiedene Oel getrocknet und fractionirt und die bei 303 — 306° destillirte Fraction in absolut alkoholischer Lösung durch Chlorwasserstoff gefällt. Aus dem aus absolutem Alkohol umkrystallisirten Chlorhydrat wird die Base durch Alkali abgeschieden und mit Aether extrahirt. α - α -Dimethyldipyridyl ist bei gewöhnlicher Temperatur eine farblose, blättrig-krystallinische, eigenthümlich riechende Masse, die schon bei Handwärme schmilzt. Aus Wasser, in welchem sie sich leicht, und zwar in der Kälte mehr als in der Wärme, und mit nur schwach alkalischer Reaction löst, krystallisirt die Base mit 4 Mol. aq. in glänzenden, farblosen, nicht hygroskopischen Blättern, welche ihr Wasser über Schwefelsäure leicht verlieren. In Alkohol, Benzol und Chloroform löst sich das Dimethyldipyridyl sehr leicht, in Aether nicht ganz leicht. Die Base ist zweisäurig und liefert gut krystallisirte Salze und Doppelsalze. Bei der Oxydation mit Permanganat geht sie in α -Methyldipyridyl- α -car-

bonsäure, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_5\text{H}_3\text{N} \cdot \text{C}_5\text{H}_3\text{N} \cdot \text{COOH} + 5\text{H}_2\text{O}$, über, welche wasserfrei bei 193° schmilzt und dabei Kohlensäure abspaltet. Diese Abspaltung von Kohlensäure erfolgt noch glatter beim Erhitzen der Säure mit Eisessig im Rohr auf 180° ; das Product ist das bei 94° schmelzende α -Methyldipyridyl, welches noch näher untersucht werden soll.

Schotten.

Beitrag zur Kenntniss des Carbonyl-*o*-amidophenols und des Thiocarb-*o*-amidophenols, von St. v. Chelmicki (*Journ. f. prakt. Chem.* 42, 440—445). Das Carbonyl-*o*-amidophenol (vergl. *diese Berichte* XX, 177) liefert beim Erhitzen mit Anilin einen bei etwa 230° unter Zersetzung schmelzenden Anilidokörper, dem nach Ansicht des

Verfassers die Formel $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{NH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array} \text{C} = \text{NC}_6\text{H}_5$ zukommt, welche die

Structur des Carbonylamidophenols als Imidverbindung beweisen soll. Obige Formel leitet der Verfasser aus dem Umstande ab, dass das Thiocarb-*o*-amidophenol beim Erhitzen mit Anilin einen isomeren Anilidokörper liefert, dem nach Kalkhoff (*diese Berichte* XVI, 1825)

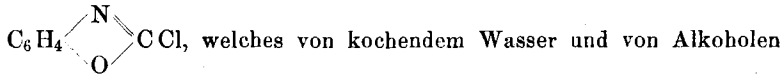
die Formel $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{N} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array} \text{C} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ zukommt. Das Thiocarbamido-

phenol wurde vom Verfasser ausser auf dem bekannten Wege aus Amidophenol und Schwefelkohlenstoff auch durch Spaltung des *o*-Oxyphenylallylthioharnstoffs, Schmp. 99° , mittelst Salzsäure bei 130° dargestellt. Das Carbonylamidophenol liefert beim Erwärmen mit concentrirter Salpetersäure ein bei 240° schmelzendes Nitro-carbonyl-*o*-amidophenol, welches beim Kochen mit Kalilauge Nitrobrenzcatechin ($\text{OH} : \text{OH} : \text{NO}_2 = 1 : 2 : 4$; *diese Berichte* XI, 362) abspaltet.

Schotten.

Ueber einige Derivate aus den Reihen des Carbonyl-*o*-amidophenols und des Thiocarb-*o*-amidophenols, von P. Seidel (*Journ. f. prakt. Chem.* 42, 445—457). *o*-Amidophenol und *o*-Amidothiophenol liefern mit Thiocarbonylchlorid in Chloroformlösung erwärmt dieselben Mercaptane, wie bei der Behandlung mit Schwefelkohlenstoff. Aethyl-*o*-amidophenol (Schmp. 107.5° ; nicht wie *diese Berichte* XIII, 819, irrthümlich angegeben 169.5°) wird in ätherischer Lösung von Thiocarbonylchlorid in Thiocarbonyläthylamidophenol, Schmp. 112° , Sdp. oberhalb 300° , übergeführt. Dasselbe spaltet beim Erhitzen mit Salzsäure nur Schwefelwasserstoff, aber kein Mercaptan ab, es ist also das Aethylderivat des unäthylirt nicht existenzfähigen Thiocarbamidophenols mit einer Imidgruppe. Mit Anilin und Bleioxyd im Rohr auf 210° erhitzt, liefert es unter Ersatz der Gruppe CS durch $\text{C} = \text{NC}_6\text{H}_5$ einen öligen Amidokörper, homolog dem im vorhergehenden Referat er-

wähnten. Hervorgehoben wird die schwierige Bildung dieser Anilidokörper. Monomethyl-*o*-amidophenol, Schmp. 80°, wird von Thiocarbonylchlorid in Thiocarbonylmethylamidophenol, Schmp. 128°, Sdp. oberhalb 300°, übergeführt. Thiocarbamidophenol liefert bei der Behandlung mit Phosphorpentachlorid ein bei 201—202° siedendes, bei 7° schmelzendes Carbamidophenolchlorid



in Carbonylamidophenol und Chlorwasserstoff, bzw. Alkylchlorid gespalten wird. Mit Phenol setzt sich das Chlorid unter Bildung des Phenyläthers des Carbonylamidophenols, Sdp. 310°, Schmp. 56°, und eines noch viel höher siedenden, bei 190° schmelzenden Körpers um; mit Anilin unter Bildung des von Kalkhoff (*diese Berichte* XVI, 1825) beschriebenen Anilids. Dasselbe Chlorid bildet sich übrigens bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Methyl- und Aethylthiocarbamidophenol.

Schotten.

Physiologische Chemie.

Ueber Invertase; Beitrag zur Geschichte eines Enzyms oder nicht organisirten Fermentes, von C. O'Sullivan und F. Tompson (*Chem. Soc.* 1890, I, 834—931). Die Mittheilung behandelt in fünf Theilen die vorhandene Literatur, die Einwirkung des Fermentes auf Rohrzucker, die Darstellung des Fermentes, die Umsetzungen desselben und Theoretisches über die Wirkungsweise und die Constitution. Ein sechster Theil giebt eine Zusammenstellung der gewonnenen Resultate. Aus der umfangreichen Abhandlung soll hier nur das Folgende hervorgehoben werden: Invertase oder Invertin, das Ferment der Bierhefe, ist ein Glied einer Reihe von homologen Substanzen, deren andere Glieder sich durch Umsetzung des Invertins unter der Einwirkung von Säuren darstellen lassen. Einschliesslich des Invertins werden sieben solcher Substanzen beschrieben und als α -, β -, γ ... η -Invertan bezeichnet. Das Invertin selbst ist in dieser Reihe das β -Invertan. Sämmtliche Invertane sind Verbindungen des Hefealbuminoids mit einem noch nicht genau gekennzeichneten Kohlenhydrat. Der Albuminoidgehalt nimmt vom α - bis zum η -Invertan ab, so zwar, dass