

Organische Chemie.

Ueber die Kresolzimmtsäuren und die Metakresolglycolsäure, von A. Oglialoro und O. Forte (*Gazz. chim.* XX, 505 bis 513). Nach der Perkin'schen Reaction werden aus den Kresolglycolsäuren, Benzaldehyd und Essigsäureanhydrid die Kresolzimmtsäuren, $C_6H_5CH:C(O.C_7H_7)CO_2H$, erhalten. Die aus dem Reactionsproduct in Freiheit gesetzten Säuren werden durch Ueberführen in ihre Barytsalze oder durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigt. Orthokresolzimmtsäure krystallisirt aus verdünntem Alkohol in weissen Prismen, Schmp. 167—168°, die in Alkohol leicht, auch in Aether, Chloroform und Benzin reichlich löslich, in Petroleumäther aber unlöslich sind. Das Baryumsalz krystallisirt mit 1 Mol. Wasser. Aus dem Silbersalze erhält man durch Jodmethyl den Methyläther, welcher in farblosen Blättchen vom Schmp. 61° krystallisirt; dieselben sind in Alkohol und Aether sehr leicht, in Benzol wenig, in Wasser gar nicht löslich. Brom wird von dem Methyläther nicht nur addirt, sondern es wirkt auch substituierend ein: man gelangt durch Sättigen des Aethers mit Brom und darauf folgendes Kochen am Rückflusskühler zu einem Körper $C_{17}H_{12}Br_6O_3$, gelbe, glänzende Schüppchen vom Schmp. 231°. Metakresolglycolsäure war bisher noch nicht dargestellt. Man erhält ihr Natriumsalz, wenn gleiche Moleküle Metakresol und Monochloressigsäure mit überschüssiger concentrirter Natronlauge (spec. Gew. 1.3) erhitzt werden. Die freie Säure krystallisirt aus siedendem Wasser in sehr kleinen weissen Nadeln vom Schmp. 102°. Das Baryumsalz der Säure enthält 6 Mol. Wasser und krystallisirt in sehr feinen Nadelchen. Metakresolzimmtsäure bildet weisse Nadelchen vom Schmp. 155°, welche in Alkohol und in Aether sehr leicht löslich sind. Das Baryumsalz zersetzt sich beim Eindampfen seiner Lösung. Aus dem Silbersalz erhält man durch Jodmethyl den Methyläther der Säure. Seine ätherische Lösung giebt beim Bromiren ein Bromadditionsproduct, $C_{17}H_{16}Br_2O_3$, farblose, rhombische Tafeln vom Schmp. 109°. Parakresolzimmtsäure bildet weisse Nadelchen vom Schmp. 159—160°, welche in Alkohol, Aether und Benzol löslich sind. Das Baryumsalz lässt sich auch hier nicht durch Eindampfen seiner Lösung rein gewinnen. Der aus dem Silbersalz dargestellte Methyläther ist eine syrupartige Flüssigkeit, welche nicht fest wird und in vacuo destillirt werden kann. Beim Bromiren giebt er ein in grossen, rhombischen, diamantglänzenden Tafeln vom Schmp. 124—125° krystallisirendes Additionsproduct $C_{17}H_{16}Br_2O_3$.

Einwirkung von Jodmethyl auf Furfurylamin, von Menotti Zenoni (*Gazz. chim.* XX, 513—517). Aus Furfuraldoxim durch Reduction mit Natrium und Alkohol gewonnenes Furfurylamin vereinigt sich leicht mit Jodmethyl zu Tetramethylfurfurylammoniumjodid. Dasselbe erhält man aus seiner alkoholischen Lösung durch Fällen mit Aether als weisses Pulver vom Schmp. 118—120°; es zeigt alle Eigenschaften von Ammoniumjodiden. Das entsprechende Hydroxyd und Chlorid sind krystallinisch und zerfliesslich, das Golddoppelsalz ist ein krystallinischer Niederschlag. Das Chloroplatinat bildet sehr leicht lösliche gelbe Nadelchen. Das Pikrat schmilzt bei 180°. Bei der trockenen Destillation spaltet das Hydroxyd Trimethylamin ab, und in geringer Menge entsteht ein öliger Körper, wahrscheinlich Furfurylalkohol.

Foerster.

Ueber die Brenzschleimsäure und Dehydrobrenzschleimsäure, von Menotti Zenoni (*Gazz. chim.* XX, 517—520). In Uebereinstimmung mit anderen Forschern (vergl. *diese Berichte* XXIII, Ref. 153) findet Verfasser, dass auch bei einer im grösseren Maassstabe ausgeführten Destillation von Schleimsäure keine andere Monocarbonsäure des Furfurans entsteht, als die bei 132—133° schmelzende Brenzschleimsäure. Wenn die Destillation bei niederer Temperatur erfolgte, so bilden sich geringe Mengen von Dehydrobrenzschleimsäure. Ihr Dimethyläther, $C_4H_2O(CO_2CH_3)_2$ wurde durch Einleiten von Salzsäure in ihre alkoholische Lösung gewonnen; er krystallisirt aus Wasser in schönen, weissen Nadeln vom Schmp. 112°. Er lässt sich nicht, analog dem $\alpha\alpha'$ -Pyrroldicarbonsäureäther bromiren. — Das Phenylhydrazid der Brenzschleimsäure, $C_4H_3O \cdot CON_2H_2C_6H_5$, krystallisirt aus Benzol in weissen Nadeln vom Schmp. 142—143°.

Foerster.

Untersuchungen über das Guajakol, von Pio Marfori (*Gazz. chim.* XX, 537—546). Reines Guajakol vom Sdp. 200—202° löst sich bei 15° zu 1 ccm in 60 ccm Wasser; Verunreinigungen vermindern die Löslichkeit bedeutend. Folgende Reactionen sind neben den bereits bekannten für Guajakol charakteristisch: 1. Eine wässrige Guajakollösung giebt mit Bromwasser einen orangeröthen Niederschlag, welcher rasch braun wird und in Wasser löslich ist. 2. Löst man Guajakol in Chloroform, fügt Aluminiumchlorid hinzu und erwärmt gelinde, so erhält man eine kirschrothe Färbung. 3. Giesst man einige Tropfen Guajakol in ein Porzellantiegelchen, fügt ein Stückchen Kalihydrat und etwas Wasser hinzu, erwärmt, setzt Chloroform hinzu und erwärmt wieder, so erscheint eine ins Purpurrothe spielende Färbung; unreines Guajakol zeigt diese Reaction nur undeutlich. 4. Fügt man zu einem Tropfen Guajakol einige Tropfen Schwefelsäure, so erhält man alsbald eine bleibende, schöne, purpurrothe

Färbung. Enthielt das Guajakol auch nur geringe Verunreinigungen, namentlich von Kresol, so ist die rothe Färbung von einem gelblichen Hofe umsäumt, bei stärkeren Verunreinigungen ist die entstehende Färbung gelbroth. Eine gelbrothe Färbung giebt mit Schwefelsäure auch Kresol; Veratrol aber giebt, ebenso wie Veratrin, dieselbe purpurne Färbung wie Guajakol. — Guajakol wird aus dem thierischen Organismus in Gestalt seiner Aetherschwefelsäure abgeschieden; eine Spaltung in Breuzkatechin findet im Organismus nicht statt. Foerster.

Ueber die Einwirkung von Jodmethyl auf Hydro- α -Methylindol, von C. Zatti und A. Ferratini (*Gazz. chim.* XX, 565—569 und *Atti d. R. Acc. d. Linc. Rendet.* 1890, I. Sem. 463—466). Das von Jackson dargestellte Hydro- α -Methylindol (*diese Berichte* XIV, 879) lässt sich leicht methylieren zum Hydro- α -Dimethylindol-ammoniumjodid, welches aus Alkohol in weissen, geruchlosen, im geschlossenen Röhrchen bei 200—202° schmelzenden Blättchen krystallisirt. Das entsprechende Hydroxyd sowie das Chlorhydrat sind zerfliesslich. Das Chloraurat krystallisirt aus Wasser in glänzenden Tafeln vom Schmp. 153—156°. Dieselben gehören dem monoklinen System an; ihre krystallographischen Constanten sind: $a : b : c = 0.71260 : 1 : 0.86555$, $\beta = 61^\circ 48'$. Das Chloroplatinat scheidet sich anfangs ölig ab, erstarrt aber leicht zu orangegelben Nadeln, die sich bei 190° zersetzen. Sie gehören dem triklinen System an, $a : b : c = 0.71125 : 1 : 0.71095$. — Versuche nach der Bamberger'schen Reductionsmethode mit Natrium und Amylalkohol zu weiteren Hydriungsproducten des α -Methylindols zu gelangen, führten zu keinem Ergebniss. Foerster.

Ueber die Ursachen der Reaction bei Gegenwart von Chlor- und Bromaluminium, von G. Gustavson (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1890 (1) 443—449). Gustavson polemisirt gegen die von Friedel und Crafts in ihrer letzten Abhandlung¹⁾ ausgesprochene Meinung über die Wirkungsweise des Aluminiumchlorids bei der Synthese aromatischer Verbindungen und bleibt bei seiner schon früher²⁾ ausgesprochenen Ansicht, dass Verbindungen wie $\text{AlCl}_3 \cdot 3 \text{C}_6\text{H}_6$ u. s. w. entstehen, welche die Reaction bedingen; freilich sind diese Verbindungen in höherer Temperatur unbeständig, sodass, wenn die Reaction in der Wärme erfolgt, zu einer anderen Hypothese Zuflucht genommen werden muss. Zum Schluss theilt Gustavson einige gut stimmende Analysen der neuerdings wiederum isolirten Verbindung $\text{AlCl}_3 \cdot 3 \text{C}_7\text{H}_8$ mit, deren Existenz von Friedel und Crafts bestritten wurde. Grosset.

¹⁾ *Ann. chim. phys.* [6] 14, 433.

²⁾ *Diese Berichte* XII, 853 R.; XIII, 157; XVI, 784 R. u. s. w.

Ueber die **Einwirkung von Chlor auf Trimethylen**, von G. Gustavson (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1890(1) 449—454). Während Trimethylen mit Brom ein Additionsproduct liefert, erzeugt Chlor ein Substitutionsproduct. Die Reaction verläuft in directem Sonnenlicht unter Explosion und ist bei abgehaltenem Licht kaum bemerkbar. Gegenwart von Wasser ist auf den Gang der Reaction von keinem Einfluss. Bei einem Versuch wurden aus 75.2 L Chlor und 53 L Trimethylen 166 g des Reactionsproducts erhalten, welches der fractionirten Destillation unterworfen wurde; die Hauptfraction, das Dichlortrimethylen, $C_3H_4Cl_2$, stellt eine farblose, angenehm riechende Flüssigkeit dar, die unter 746 mm Druck bei 75^0 siedet; ihr spec. Gewicht $d_{0^0}^{15^0} = 1.206$. Das Dichlortrimethylen zeichnet sich durch seine sehr grosse Beständigkeit aus: so kann es z. B., ohne Veränderung zu erleiden, mit Natrium längere Zeit auf 140^0 erhitzt werden, erst bei $160—165^0$ tritt eine Reaction ein, bei welcher auffälligerweise keine gasförmigen Producte entstehen. Auch von Zinkstaub und Alkohol wird der Körper nicht angegriffen. Brom wirkt in zerstreutem Licht, bei Gegenwart von Wasser, nur äusserst langsam ein. Hierbei verläuft die Reaction, ebenso wie bei 3—4stündigem Erhitzen auf 150^0 , unter Bildung beträchtlicher Mengen von Bromwasserstoffsäure; im directen Sonnenlicht wird in beinahe quantitativer Ausbeute das Dibromid, $C_3H_4Cl_2Br_2$ als schweres Oel erhalten, das fast unzersetzt bei $203—207^0$ (i. D.) unter 770 mm Druck siedet.

Dem Dichlortrimethylen kommt wahrscheinlich die Formel $\begin{matrix} CH_2 \\ CH_2 > CCl_2 \end{matrix}$ zu. Die zwischen $75—125^0$ siedenden Fractionen des Rohproducts stellen Isomere des Dichlortrimethylens dar. Grosset.

Circularpolarisation der Lösungen gewisser Tartrate — III, von J. H. Long (*Americ. Journ. of Science* [3], 40, 275—283; vergl. diese Berichte XXI, Ref. 880). Das Rotationsvermögen einer Lösung von Brechweinstein, welches $[a]_D = 141.273^0$ beträgt, wird durch Zusatz einer geringen Menge Natriumcarbonat, welche noch keine Fällung von Antimonoxyd verursacht, auf 55.795^0 herabgedrückt. Einen gleichen Einfluss üben Zusatz von Acetat und Phosphat in zum Erzeugen von Niederschlägen ungenügenden Mengen. Nach den Versuchen des Verfassers bilden sich beim Mischen der Brechweinsteinlösung mit den genannten Salzen in der Kälte beständige Verbindungen des Antimonoxyses mit Phosphorsäure, Essigsäure oder Kohlensäure ($SbO \cdot NaCO_3?$) neben entsprechenden Mengen alkalischer Tartrate. Die beobachtete Rotation ist diejenige des unveränderten Antimonkaliumtartrates und des entstandenen Alkalitartrates. Durch Kochen erfahren die neugebildeten Antimonoxysesalze Zersetzung und in den Fällen, in welchen Essigsäure oder Phosphorsäure frei geworden sind, wird freie Weinsäure

oder ein Bitartrat mit geringerem Rotationsvermögen in Lösung sein. In den mit einem Ueberschuss von Carbonat versetzten Lösungen befindet sich vermuthlich der gesammte Antimongehalt an Natrium gebunden, wodurch die stärkere Wirkung des Carbonates gegenüber dem Phosphat und Acetat erklärt wird. Das Polariskop bietet sonach bisweilen ein Mittel, Reactionen zu verfolgen, welche durch keine Bildung von Niederschlägen angezeigt werden.

Schertel.

Ueber die Constitution des Benzopinakolins β , von Maurice Delacre (*Bull. soc. chim.* [3] 4, 470). β -Benzopinakolin reagirt nach dem Verf. nicht mit Phenylhydrazin; es kann deshalb nicht wohl nach der Formel $(C_6H_5)_3 \equiv C \cdot CO - C_6H_5$ zusammengesetzt sein. Mit Hilfe von Zinkäthyl lässt sich ein Molekül Wasserstoff in die Verbindung einführen. Man erhält den entsprechenden Alkohol, welcher leicht Wasser abspaltet und in Tetraphenyläthylen übergeht; demselben kann also nicht die Formel $(C_6H_5)_3 \equiv C \cdot CHOH \cdot C_6H_5$ angehören, sondern man hat in seinem Verhalten den Beweis zu sehen, dass dem β -Benzopinakolin eine symmetrische Constitution zukommt. Die Annahme, dass dasselbe durch Zinkäthyl, bevor es Wasserstoff aufnimmt in die isomere α -Verbindung umgewandelt wird, ist hinfällig, weil, wie der Verfasser gefunden hat, das α -Benzopinakolin unter dem Einfluss von Zinkäthyl in die β -Modification übergeht. Auch hat der Verfasser gefunden, dass in Eisessig gelöstes Tetraphenyläthylen bei der Oxydation durch Permanganat β -Benzopinakolin liefert. Verfasser wird die bisher als symmetrisch betrachtete α -Modification einer neuen Untersuchung unterwerfen.

Schertel.

Das Bleichen des Bienenwaxes und die Zusammensetzung des gebleichten Waxes, von A. und P. Buisine (*Bull. soc. chim.* [3] 4, 465—470). Mit Hilfe der von ihnen ausgearbeiteten Untersuchungsmethode (*diese Berichte* XXIII, Ref. 592) verglichen die Verfasser die Zusammensetzung des gelben Waxes und des an der Luft und in der Sonne gebleichten Productes. Das gebleichte Wachs unterscheidet sich vom ungebleichten vorzugsweise durch einen geringeren Gehalt an Kohlenwasserstoffen und durch eine weit geringere Fähigkeit Jod zu absorbiren. In der Praxis werden dem zu bleichenden Wachs 3 bis 5 pCt. Unschlitt zugesetzt, welches nach den Versuchen der Verfasser durch einen höheren Oelsäuregehalt die Oxydation einleitet und auf die oxydirbar Bestandtheile des Waxes überträgt. Ein Zusatz von Terpentin übt die gleiche Wirkung.

Schertel.

Der Gerbstoffbegriff und seine Beziehungen zur Pflanzenchemie, von F. Reinitzer (*Lotos*. 1891. N. F., Bd. XI, pag. 1). Der Verfasser zeigt eingehend, wie sehr Verschiedenartiges unter dem Begriff »Gerbstoff« zusammengefasst wird und wie werthlos, ja schäd-

lich in Folge dessen diese Bezeichnung in wissenschaftlichen Untersuchungen ist. Er empfiehlt den Ausdruck Gerbstoff nur noch für solche Verbindungen zu verwerthen, welche wirklich in der Lohgerberei Verwerthung finden, den Ausdruck Gerbsäure ganz fallen zu lassen.

Wilh.

Physiologische Chemie.

Der Uebergang von Blutfarbstoff in die Galle bei gewissen Vergiftungen und einigen anderen (blutschädigenden) Eingriffen, von Wilh. Filehne (*Arch. f. pathol. Anat.* 117, 415—417). Nach Vergiftung mit Phenylhydrazin, Toluylendiamin, Anilinderivaten, Pyrogallol, Kaliumchlorat, Glycerin, Phosphor, Arsen, im Allgemeinen mit Blutkörperchengiften hat Verfasser in der Galle bei Kaninchen stets Hämoglobin gefunden, ebenso nach verschiedenen die Blutkörperchen schädigenden Eingriffen. Beim Hunde war diese »Hämoglobinocholie« nicht zu beobachten.

Herter.

Der Harn bei Acetylphenylhydrazin- (Pyrodin-) Vergiftung und die Heller'sche Probe, von Wilh. Filehne (*Arch. f. pathol. Anat.* 117, 417). Bei schwerer Vergiftung mit Acetylphenylhydrazin tritt Hämoglobinurie auf. In einem leichteren Fall, wo der Urin reichlich pathologische Farbstoffe (unter anderen Urobilin) enthielt, fiel die Heller'sche Probe ebenfalls positiv aus, trotzdem kein Hämoglobin zugegen war. Diese Probe muss also spectroscopisch controlirt werden.

Herter.

Ueber die Beziehungen zwischen chemischer Constitution und physiologischer Wirkung bei den Hydronaphtylaminen und Hydronaphtochinolen, von Rich. Stern (*Arch. f. pathol. Anat.* 117, 418—422). Vergl. Eng. Bamberger und W. Filehne, *diese Berichte* XXII, 777.

Herter.

Ueber die Grösse der Harnsäureausscheidung und den Einfluss der Alkalien auf dieselbe, von E. Salkowski (*Arch. für pathol. Anat.* 117, 570—581). Salkowski berichtet über Versuche, welche E. Spilker auf seine Veranlassung ausführte. In einem Versuch an sich selbst (86 kg) bei gewöhnlicher Ernährungsweise wurde täglich durchschnittlich die erhebliche Quantität von 0.8218 g Harnsäure ausgeschieden; als der Harn durch Einnahme von Natrium-