

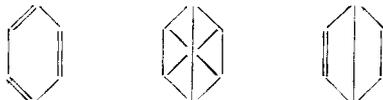
Oxybromid aus. Dasselbe ist smaragdgrün und krystallisirt trimetrisch in schönen, an beiden Enden zugespitzten Prismen. In Wasser und in verdünnter Bromidlösung ist es unlöslich, durch fortgesetztes Kochen wird es in normales Bromid und in eine dunkle unlösliche Substanz zerlegt. Die Analyse stimmt mit der Formel $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Br}$. Diese bereits von Et. Brun beobachtete Verbindung scheint sich auch durch langsame Oxydation von Kupferbromür zu bilden.

Schertel.

Organische Chemie.

Ueber die Einwirkung von Chlor auf Oxybenzoëssäuren, von Th. Zincke (*Lieb. Ann.* 261, 208—254). Vorliegende Abhandlung schliesst sich an frühere Arbeiten (vergl. *diese Berichte* XXI—XXIII) an, welche Verfasser gemeinsam mit O. Kegel und Fr. Küster über die Einwirkung von Chlor auf die Naphtole, Brenzcatechin und Phloroglucin angestellt hat: durch das Halogen werden diese Phenole in Ketochloride, d. h. Verbindungen, welche den Complex $\text{CO} \cdot \text{CCl}_2$ ein- oder mehreremal enthalten, übergeführt. Im vorliegenden Falle waren also gechlorte Ketocarbonsäure und interessante Spaltungsproducte derselben zu erwarten, ferner liess sich ein Gewinn für die Chemie des Benzols, namentlich in Bezug auf die viel umstrittene Frage nach den inneren Bindungen erhoffen, nachdem die Ketochloride für die Beurtheilung dieser Frage Bedeutung gewonnen haben (vergl. *diese Berichte* XXII, 486). Verfasser beginnt die Abhandlung mit Bemerkungen über die Constitution des Benzols, auf welche verwiesen wird; für ihn folgt aus der Benzolliteratur nur das Eine, dass wir über die Bindungsverhältnisse innerhalb des sechsgliedrigen Ringes wenig wissen und das Vorhandensein weder von Aethylen- noch von Diagonalbindungen in Benzol oder seinen Derivaten als sicher bewiesen annehmen dürfen.

Die dem experimentellen Theile der Arbeit, welche gemeinsam mit H. Walbaum ausgeführt ist, vorausgeschickten theoretischen Erwägungen knüpfen deshalb nicht blos an die einfache Sechseckformel sondern auch an die Formeln



an. Die in Rede stehenden Reactionen sind Additionen, sie führen

vom Benzol zu gesättigten Verbindungen und dienen zum Constitutionsnachweis unter folgenden Voraussetzungen: 1. Die Addition von Halogen findet bei Benzol (und verwandten Körpern) nur an unmittelbar verbundenen Kohlenstoffatomen, d. h. bei Diagonalbindungen in der *p*-Stellung und bei Aethylenbindungen in der *o*-Stellung statt. 2. Die Bildung der Ketochloride aus Phenolen, welche auf Addition von Cl_2 und Abspaltung von HCl beruht, tritt nur ein, wenn ein OH und Cl an direct verbundenen Kohlenstoffatomen stehen. 3. Diagonalbindungen lösen sich ebenso leicht wie Aethylenbindungen.

I. *m*-Oxybenzoëssäure liefert in essigsaurer Lösung durch Einwirkung von Chlor je nach der Versuchsdauer zwei verschiedene Producte. 1. *s*-Trichlor-*m*-oxybenzoëssäure, $\text{C}_6\text{HCl}_3(\text{CO}_2\text{H})(\text{OH})$, H_2O , $(\text{CO}_2\text{H} : \text{Cl}_3 : \text{OH} = 1 : [2 : 4 : 6] : 3)$, entsteht, wenn man Chlor in die Eisessiglösung der Säure, bis es deutlich vorwaltet, einleitet und dann verdunsten lässt. Die Säure bildet weisse Prismen, krystallisirt aus Salzsäure mit $1 \text{ H}_2\text{O}$, schmilzt wasserhaltig bei $104-105^\circ$, wasserfrei bei $143-144^\circ$, schießt aus Aether-Benzin in Tafeln an, giebt einen Methylester vom Schmp. 90° , eine Acetylverbindung vom Schmp. 65° und geht beim Erhitzen mit Kalk und Sand in Trichlorphenol vom Schmp. $67-68^\circ$ und bei der Einwirkung von Chlor in die folgende Säure über. 2. Hexachlor-*m*-ketohydrobenzoë-

säure, $\text{C}_7\text{H}_2\text{Cl}_6\text{O}_3$ $\left(= \begin{array}{c} \text{CO}_2\text{H} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Cl} \quad \text{Cl}_2 \\ | \quad | \\ \text{O} \quad \text{HCl} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Cl}_2 \end{array} \text{ oder } \begin{array}{c} \text{CO}_2\text{H} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Cl} \quad \text{Cl}_2^1 \\ | \quad | \\ \text{HCl} \quad \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Cl}_2 \end{array} \right)$, scheidet

sich in dicken Krystallen ab, wenn man die Lösung der Säure 6—7 Tage lang mit Chlor gesättigt hält; der Körper beginnt bei 180° gelb zu werden, erweicht dann und schmilzt gegen 190° unter Zerfall; löst sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und heissem Eisessig. Die Hexachlorketohydrobenzoëssäure wird a) bei der Behandlung mit Zinnchlorür in essigsaurer oder alkoholischer Lösung zur oben erwähnten *s*-Trichloroxybenzoëssäure reducirt und b) durch 3—4stündiges Kochen mit Alkohol umgewandelt in Tetrachlor-*m*-oxybenzoëssäure, $\text{C}_7\text{H}_2\text{Cl}_4\text{O}_3$, welche aus heisser, verdünnter Salzsäure in Prismen vom Schmp. $170-172^\circ$ anschießt, fast unzersetzt destillirt, einen Methylester vom Schmp. $37-38^\circ$, eine Acetylverbindung vom Schmp. $150-151^\circ$ und einen acetylirten Methylester vom Schmp. $68-69^\circ$ ergiebt. Durch Destillation mit

¹⁾ Diese beiden Formeln sind die wahrscheinlichsten, sie leiten sich sowohl aus der Kekulé'schen Formel als auch aus dem einfachen Benzolsechseck ab.

Kalk in einer Wasserstoffatmosphäre geht die Tetrachlorsäure in Tetrachlorphenol (Nadeln vom Schmp. 67°; Benzoylderivat vom Schmp. 113—115°) über. — Leitet man Chlor in eine essigsaure Lösung der Tetrachloroxybenzoësäure, so entweicht Kohlensäure und scheidet

sich beim Stehen Octochlorketotetrahydrobenzol $\begin{matrix} \text{CCl}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CCl}_2 \\ \text{CCl} : \text{CCl} \cdot \text{CCl}_2 \end{matrix}$

oder $\begin{matrix} \text{CCl}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CCl} \\ \text{CCl}_2 : \text{CCl}_2 \cdot \text{CCl} \end{matrix}$ in Prismen vom Schmp: 105—106° ab.

II. *p*-Chlorbenzoësäure liefert zunächst Lössner's *m-m*-Dichlor-*p*-oxybenzoësäure vom Schmp. 259—260°, welche einen Methyl ester vom Schmp. 121—122° und eine Acetylverbindung vom Schmp. 68—69° giebt und durch Destillation mit Kalk in Dichlorphenol vom Schmp. 65° übergeht. Bei weiterer Einwirkung des Chlors erhält man Pentachlor-*p*-ketotetrahydrobenzoësäure $\begin{matrix} \text{CH} = \text{C}(\text{CO}_2\text{H}) - \text{CHCl} \\ \text{CCl}_2 - \text{CO} - \text{CCl}_2 \end{matrix}$ in harten Krystallen, welche bei 180—181° schmelzen, gegen 200° sich zu zersetzen beginnen, durch Zinnchlorür zur Dichlor-*p*-oxybenzoësäure reducirt und durch kochenden Alkohol zersetzt werden.

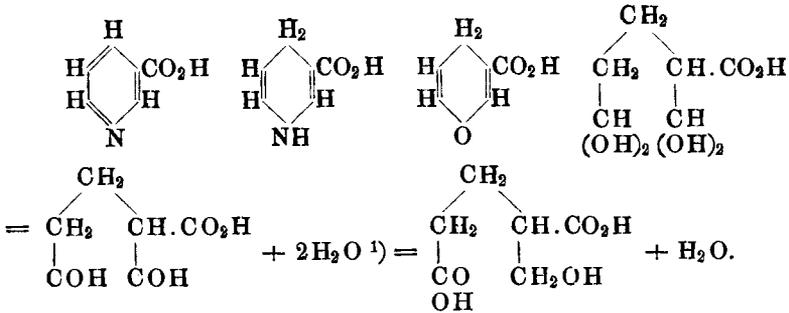
III. *o*-Oxybenzoësäure liefert lediglich *m-m*-Dichlorsalicylsäure ($\text{CO}_2\text{H} : \text{OH} : \text{Cl}_2 = 1 : 2 : 3.5$) vom Schmp. 219°, welche durch Erhitzen mit Kalk das gewöhnliche Dichlorphenol giebt.

Gabriel.

Studien über stickstofffreie aus den Pyridincarbonensäuren entstehende Säuren: I. Mitthlg., von H. Weidel (*Monatsh. f. Chem.* 11, 501 bis 525). Vor mehreren Jahren hatte Verfasser bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf Cinchomeronsäure die stickstofffreie Cinchonsäure, $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_6$, erhalten, welche durch Destillation in Wasser, Kohlensäure und Pyrocinchonsäureanhydrid, $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_3$ (= Dimethylfumar-säureanhydrid), zerfällt (1882). Trotzdem ist die Constitution der Cinchonsäure noch nicht aufgeklärt. Verfasser hat deshalb diese Untersuchung wieder aufgenommen, und zwar der Einfachheit halber zunächst mit den Pyridin monocarbonensäuren begonnen. — Dabei ergab es sich, dass die 3 Monocarbonensäuren sich gegen Wasserstoff in alkalischer Lösung völlig analog verhalten und gemäss der Gleichung



quantitativ in zweibasische, gesättigte Oxy Säuren übergehen, welche sich von verschiedenen Adipinsäuren ableiten. Da diese Säuren 1 OH zu 1 CO_2H in δ -Stellung besitzen, gehen sie theilweise unter Wasserabgabe in Lactone über, so dass das direct erhaltliche Reactionsproduct ein Gemisch der Oxy Säuren und der entsprechenden Lactonsäuren



II. Isonicotinsäure (Pyridin- γ -carbonsäure) sollte bei gleicher Reactionsweise unter Abgabe von Ammoniak in eine δ -Oxyäthylbernsteinsäure, $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{OH}$, übergehen. Dies ist in der That der Fall. Die Reduction verläuft leichter als bei der Nicotinsäure. Die Verarbeitung des Reactionsproductes geschah in analoger Weise; aus dem erhaltenen Estergemisch wurden wieder zwei Fractionen: A_1 vom Sdp. 188—191° (63 mm) und B_1 vom Sdp. 240—244° (63 mm) gewonnen. A_1 hat die Formel $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{ClO}_4$, ist wasserunlöslich und lässt sich durch Wasser bei 100° in die ursprünglich im Reductionsproduct vorhandene Säure zurückverwandeln. B_1 hat die Formel $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4$, wird durch Barytwasser zu $\text{C}_6\text{H}_8\text{BaO}_5$ (gummiartig) verseift und liefert (ebenso wie die aus A_1 gewinnbare Säure) bei der Behandlung mit Jodphosphor und Wasser eine leicht lösliche, bei 152° schmelzende Jodäthylbernsteinsäure, welche sich durch Zink und Schwefelsäure zu Huggenberg's Aethylbernsteinsäure vom Schmp. 98.7° reduciren lässt.

III. Picolinsäure (Pyridin- α -carbonsäure) wird ebenso leicht wie die Isonicotinsäure reducirt, und zwar, wie nach dem Vorangehenden zu erwarten war, wahrscheinlich zu δ -Oxy-n-adipinsäure, $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH})\text{CO}_2\text{H}$; eine syrupdicke Lösung des Reactionsproductes liefert, nämlich bei der Einwirkung von Jodphosphor, n-Adipinsäure vom Schmp. 151°, welche nach einer krystallographischen Bestimmung ihres Ammoniumsalzes mit der Arppe'schen Säure (Schmp. 148—149°) übereinstimmt.

Gabriel.

Ueber Hemipinsäureäthyläther, von Rud. Wegscheider (*Monatsh. f. Chem.* 11, 538—544). Verfasser hat den sauren Hemipinsäureäther, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_2(\text{CO}_2\text{H})\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, sowohl aus der Säure und Alkohol mittelst Chlorwasserstoffes, als auch aus dem Anhydrid und Alkohol, als auch aus neutralem Hemipinsäureester (Nadeln

¹⁾ Ein derartiger Uebergang eines Dialdehyds (Glyoxals) in eine Oxy-säure (Glycolsäure) durch Einwirkung von Alkalien ist zuerst von Debus beobachtet worden.

vom Schmp. 70—72°) und 1 Mol. Kali dargestellt und in allen Fällen den Schmp. 148° (nicht wie früher 142°) gefunden. Ist der Ester einmal geschmolzen gewesen, so zeigt er tieferliegende, bis 125° herabgehende Schmelzpunkte. Die Beobachtung von Schmidt und Schilbach (*Arch. Pharm.* [3] 25, 176), dass der Aether nach längerem Trocknen bei 100° glatt bei 132.5° schmelze, konnte Verfasser nicht bestätigen; er beobachtete unter diesen Umständen vielmehr den unveränderten Schmelzpunkt. Der Ester vermag nicht bloß mit 1½ H₂O, sondern auch mit 1 H₂O und wasserfrei zu krystallisiren.

Gabriel.

Ueber eine neue optisch active Modification der Milchsäure, durch bacterielle Spaltung des Rohrzuckers erhalten, von Franz Schardinger (*Monatsh. für Chem.* 11, 545—559). Der Theorie nach sollte die inactive Aethylidenmilchsäure, CH₃.CH(OH).CO₂H, da sie ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthält, in zwei active Componenten spaltbar sein: bis jetzt war es nur gelungen, die rechtsdrehende Modification aus der inactiven Säure durch Vegetation von *Penicillium glaucum* zu erhalten (Lewkowitsch, *diese Berichte* XVI, 2720). Verfasser hat nunmehr auch die bisher unbekannte linksdrehende Milchsäure durch Vergärung von Rohrzucker unter dem Einflusse eines Spaltpilzes gewonnen, den er *Bacillus acidi laevolactici* nennt und etwa wie folgt beschreibt. In dem Brunnenwasser einer ungarischen Militärstation fand er den betreffenden Spaltpilz, welcher Kurzstäbchen von ungefähr derselben Grösse wie der *Bac. ac. lactici* Hueppe darstellt; seine Grössenverhältnisse differiren nach den Wachstumsbedingungen; meist zu zwei Individuen vereint, wächst er auch zu langen Fäden aus, welche wellig gebogen sind und einen Inhalt aufweisen, der gleichmässig lichtbrechend, jedoch hie und da stärker brechende Körnchen enthält. Er färbt sich am schnellsten mit Carbofuchsin nach Ziehl. Pathogene Eigenschaften scheint er nicht zu besitzen. Er vegetirt noch unter 10°, nicht mehr über 40° und übt seine specifische Gährthätigkeit am besten bei 36°. Ueber das Aussehen der Culturen auf Koch'schen Platten vergl. das Original. Der *Bacillus* ist facultativ anaërob. Zur Vergärung wurden 30 g Rohrzucker in 1 L Wasser gelöst, mit 10 g NH₄Cl, 1 g Na₂HPO₄, 0.20 g MgSO₄ + 7 aq. und 15—20 g CaCO₃ versetzt und nach dem Sterilisiren mit dem Pilz geimpft, worauf nach 1—1½ Tagen Gärung eintrat, welche nach 4—5 Tagen ihr Maximum erreichte und nach weiteren 7—8 Tagen beendet war. Beim Destilliren des Reactionproductes ging Aethylalkohol über. Der eingeengte Rückstand lieferte ca. 25 g eines Kalksalzes (Wärzchen), aus welchem das Zinksalz, (C₃H₅O₃)₂Zn + 2H₂O, in mikroskopischen Prismen gewonnen wurde. Die daraus hergestellte freie Säure ist mit Wasserdampf flüchtig, hellgelb, schwer beweglich, sauer reagirend, löslich in Alkohol, Aether

und Wasser, liefert die Salze $C_3H_5O_3Ag + \frac{1}{2}H_2O$ (lange Säulen) und $(C_3H_5O_3)_2Ca + 4\frac{1}{2}H_2O$ (Wärzchen). Sie zeigt die Drehung $\alpha_1 = -4^{\circ}3'$ und besitzt gleich der Paramilchsäure (Wislicenus) die Fähigkeit, schon bei gewöhnlicher Temperatur Esteranhydride zu bilden, welche nach der entgegengesetzten Richtung drehen. Die Salze der neuen Säuren drehen nach rechts, ebenso wie die Salze der rechtsdrehenden Paramilchsäure nach links drehen. Lässt man eine Lösung gleicher Theile des rechts- und linksdrehenden Zinksalzes nach dem Erwärmen krystallisiren, so schießt das gährungsmilchsaure Zink, $(C_3H_5O_3)_2Zn + 3H_2O$, an; somit besteht letzteres und folglich wohl auch die Gährungsmilchsäure aus zwei entgegengesetzt optischen Activen.

Gabriel.

Zur Kenntniss des Vogelbeersaftes und der Bildung der Sorbose [I. Mittheilung], von August Freund (*Monath. f. Chem.* 11, 560—578). Die Sorbose (Sorbin), welche von Pelouze aus dem Vogelbeersafte erhalten worden ist, konnte weder von Byschl noch von Boussingault wieder aufgefunden werden, wogegen letzterer den sechsatomigen Alkohol Sorbit gewann. Nach Delffs soll die Sorbose nicht als solche im genannten Saft enthalten sein, sondern aus Aepfelsäure unter dem Einflusse des Alkohols, welcher bei der Gährung des Traubenzuckers entsteht, hervorgehen. Verfasser hat diese Frage wieder aufgenommen und beobachtet, dass in der That die Sorbose als solche in den reifen Vogelbeeren nicht enthalten ist und erst während der Gährung entsteht, aber nicht der Aepfelsäure und dem Alkohol ihren Ursprung verdankt. Die Entstehung der Sorbose wird dadurch begünstigt, dass man den Saft verdünnt, bis zum specifischen Gewichte 1.09—1.06; nach 10—12 Monaten wird eine Probe eingedampft um zu erfahren, ob eine genügende Menge Sorbose bereits gebildet ist. Mit der Bildung der Sorbose war eine Oxydation der im Saft vorhandenen organischen Substanz verbunden und die Sorbose also wahrscheinlich selber ein Oxydationsproduct, nämlich anscheinend durch Oxydation mit dem um 2 Wasserstoffatome reicheren Sorbit hervorgegangen. Dies ist dann auch in der That der Fall; zwar erhielt Verfasser bei seinen Versuchen, Boussingault's krystallisirten Sorbit aus den Säften zu isoliren, anfangs keine Krystalle, sondern nur gallertartige, kugelige Massen, aus welchen ein krystallisirtes Acetylderivat von Schmp. 100.2° und ein amorphes Benzoal¹⁾ vom Schmp. $190—191^{\circ}$ bereitet werden konnten, während aus dem Sorbit ein flüssiges Acetylproduct (*diese Berichte* XXIII, Ref. 24)

¹⁾ Benzoale nennt der Verfasser die von Meunier (*diese Berichte* XXII, Ref. 264) als Benzylate bezeichneten Körper, welche aus Benzaldehyd und mehratomigen Alkoholen entstehen.

und ein Benzol vom Schmp. 160° (*ebenda* XXII, 264) entsteht. Dieselbe gallertartige Substanz bildete sich, als Sorbose mit Natriumamalgam reducirt wurde, wodurch indirect bewiesen ist, dass die Sorbose durch Oxydation aus jenem gallertartigen Körper entsteht. Letzterer ist nun allerdings kein Sorbit, aber mit ihm sehr nahe verwandt und zwar anscheinend entweder wasserfreier Sorbit oder ein zwischen diesem und dem in Nadeln krystallisirten stehendes intermediäres Hydrat. Schliesslich konnte dann auch aus der gallertartigen Substanz und zwar entweder durch Einmischen eines Krystalles oder nach dem Kochen mit schwach salpetersäurehaltigem Wasser krystallisirter Sorbit gewonnen werden.

Gabriel.

Untersuchungen über die Amidoderivate des Hydroxylamins: I. Mittheilung, Constitution der Benzhydroxamsäure, von G. Minunni (*Gazz. chim.* XX, 657—670). Es hat sich herausgestellt, dass die vom Verfasser (*diese Berichte* XXII, 3070) beschriebene, durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf Benzhydroxamsäure entstehende Verbindung nicht, wie dort angenommen, ein Hydrazon, sondern vielmehr Benzoylphenylhydrazin ist. Diese Verbindung ist stets, auch wenn die Reaction bei möglichst niedriger Temperatur verläuft, neben entweichendem Hydroxylamin das einzige Reactionsproduct. In analoger Weise entsteht durch Einwirkung von Anilin auf Benzhydroxamsäure in ganz glatter Reaction Benzanilid. Verf. kommt nach eingehender Discussion der bisherigen Ansichten über die Constitution der Benzhydroxamsäure zu dem Schlusse, dass die Lossen'sche Formel $C_6H_5 \cdot C \cdot OH = N \cdot OH$ bisher noch nicht einwandfrei erwiesen sei, zumal man von substituirten, das frei bewegliche Wasserstoffatom nicht mehr enthaltenden Körpern auf die Constitution der nicht substituirten Verbindung geschlossen habe. Jedenfalls lassen sich die obigen Reactionen nach der Lossen'schen Formel nicht ungezwungen erklären, wohl aber bei Annahme der Formel



Foerster.

Ueber das vermeintliche Isomere des Dijodacetylen, von E. Paternò und A. Peratoner (*Gazz. chim.* XX, 670—687). Der beim Jodiren von Acetylen neben dem festen Dijodacetylen entstehende flüssige Körper giebt bei der Zersetzung mit Zink und Alkohol nur etwa den vierten Theil derjenigen Menge von Acetylen, welche der feste Körper bei dieser Reaction entwickelt. Beim Erwärmen des flüssigen Körpers mit Wasser und darauf folgende Destillation im Dampfströme konnten nur etwa 20 pCt. der angewandten Substanz an festem Dijodacetylen gewonnen werden. Wurde die Jodirung des Acetylen in der Weise vorgenommen, dass man in eine Mischung von Jod, Jodsäure und Essigsäure Acetylen leitet, welches vorher

durch Eisessig gegangen war, so wurde ein flüssiges Jodirungsproduct von annähernd constanter Zusammensetzung erhalten, welche aber wesentlich von derjenigen von anders hergestellten Präparaten abweicht. Die so erhaltene Substanz giebt mit Zink und Alkohol nur Spuren von Acetylen, und von festem Dijodacetylen finden sich nur geringe Mengen darin. Da das Dijodacetylen in dem flüssigen Körper sich leicht löst und kaum ohne Zersetzung des letzteren daraus abgeschieden werden kann, so erscheint es, nach einem Vergleich der auf oben genannte Weise erhaltenen Substanz mit früheren Präparaten als erwiesen, dass in letzteren grosse Mengen Dijodacetylen gelöst waren, und dass diese den Irrthum, als läge in dem flüssigen Körper ein isomeres Dijodacetylen vor, veranlasst haben. Nach Analyse und kryoskopischer Moleculargewichtsbestimmung kommt dem vermeintlichen flüssigen Dijodacetylen die Formel $C_4H_4J_2O_2$ zu. Phosphor-pentachlorid macht aus dem Körper Acetylchlorid frei, durch Reduction mit Natriumamalgam, wie durch Oxydation mit Chromsäuremischung wird Essigsäure erhalten. Kocht man den Körper unter Luftzutritt mit Wasser, so löst er sich allmählich, und die Lösung enthält Essigsäure und etwas Oxalsäure. Aus diesem Verhalten lässt sich auf das Vorhandensein einer Acetylgruppe in dem vorliegenden Körper schliessen. Bei der Einwirkung von Natrium und Jodmethyl bildet sich neben anderen Producten, unter denen auch Essigsäure wieder eine Rolle spielt, ein Olefin, dessen Entstehung nicht zu erklären wäre, wenn nicht beide Jodatome an verschiedene Kohlenstoffatome gebunden wären. Aus all' diesem ergiebt sich, dass der Körper nach der Formel $CH_3COO.CJ = CJH$ constituirt ist.

Foerster.

Ueber die Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf β -Benzilmonoxim, von C. U. Zanetti (*Gazz. chim.* XX, 687—692). Bei der Reduction von β -Benzilmonoxim mit Natrium und Alkohol (20 g Na auf 6 g Oxim in 200 ccm absolutem Alkohol) konnte nur das bereits von N. Polanowska (*diese Berichte* XXI, 488) auf ähnlichem Wege (bei Gegenwart von Essigsäure) gefundene Diphenyl-oxäthylamin $C_6H_5CHOH.CHNH_2C_6H_5$, nicht aber das von E. Braun und V. Meyer (*diese Berichte* XXI, 1269) dabei erhaltene Tetraphenylaldin gewonnen werden. Beim Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol konnte ein constanter Schmelzpunkt nicht erhalten werden; nach dem Umkrystallisiren aus Aether resp. Benzol ergab sich der Schmelzpunkt zu 163—164°, beziehentlich 165°. Das Pikrat der Base schmilzt unter Gasentwicklung bei 178—179°, das Platinsalz bildet hexagonale Tafeln, die bei 100° ihr Krystallwasser verlieren (N. Polanowska erwähnt dies nicht), und schmilzt unter Zersetzung bei 185—186°.

Foerster.

Ueber das Verhalten einiger Ketonsäuren der aromatischen Reihe gegen Phenylhydrazin und gegen Hydroxylamin, von F. Garelli (*Gazz. chim.* XX, 692—702). In derselben Weise, wie nach den Untersuchungen von Ciamician und Silber (*diese Berichte* XXIII, 1159 u. ff.) bei der Oxydation von Isapiol, Isosafrol und Isomethyleugenol durch Permanganat neben den entsprechenden einfachen Carbonsäuren auch Ketonsäuren entstehen, so giebt Anethol bei 4 bis 5 stündigem Erwärmen mit Permanganat Anissäure und *p*-Oxymethylphenylglyoxylsäure, Anisketonsäure $C_6H_4.OCH_3.CO.CO_2H$, welche aus Benzol in Nadeln vom Schmelzpunkt 89° krystallisirt. Aus Wasser erhält man wahrscheinlich krystallwasserhaltige Nadeln vom Schmelzpunkt 60° . In Alkohol, Aether und Essigsäure ist der Körper leicht löslich. Alle diese Ketonsäuren bilden beim Erwärmen mit salzsaurem Phenylhydrazin die entsprechenden Hydrazinverbindungen, welche ausser in Wasser, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht löslich sind, auch von Sodalösung aufgenommen und daraus durch Salzsäure unverändert gefällt werden. Die Hydrazinverbindung der Anisketonsäure bildet kleine gelbliche Prismen, die der Piperonylketonsäure schmilzt bei 149° , die der Veratrinketonsäure bei 179° , die der Apionketonsäure bei 169 — 170° . Die drei letztgenannten Verbindungen konnten nur durch Lösen in Soda und Wiederfällen mit Salzsäure gereinigt und daher nur amorph erhalten werden, da sie sich beim Erwärmen mit Lösungsmitteln zersetzen. — Hydroxylamin wirkt auf die Ketonsäuren nicht, wie zu erwarten gewesen wäre, unter Bildung der entsprechenden Oxime, sondern beim Kochen der wässrigen Lösungen der Ketonsäuren mit salzsaurem Hydroxylamin entstehen Nitrile von charakteristischem Geruch, indem wahrscheinlich die ursprünglich vorhandene Seitenkette — $C.NOH.CO_2H$ sich alsbald in — $CN + H_2O + CO_2$ spaltet. Das Anisnitril ist bereits bekannt und konnte nach obiger Reaction mit den von Henry (*diese Berichte* II, 667) angegebenen Eigenschaften erhalten werden. Piperonylnitril krystallisirt aus Wasser in weissen, mit Wasserdampf leicht flüchtigen Nadeln vom Schmelzpunkt 94° . Veratronitril, aus Wasser in kleinen glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 67 bis 68° , die nur wenig flüchtig sind. Apionnitril, kaum noch flüchtig, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in weissen Flocken vom Schmelzpunkt 135.5° , welche in Wasser so gut wie unlöslich sind. Foerster.

Ueber das β -Isoamylnaphtalin, von G. Oddo und E. Barabini (*Gazz. chim.* XX, 719—720). Das aus β -Bromnaphtalin nach der Methode von Fittig und Tollens dargestellte β -Isoamylnaphtalin zeigt alle Eigenschaften des aus Naphtalin und Amylbromid nach der Friedel-Kraft'schen Synthese gewonnenen und deshalb als β -Verbindung angesprochenen Isoamylnaphtalins. Foerster.

Ueber die Natriumverbindungen der Anilide und der aromatischen Amine, von G. Minunni (*Gazz. chim.* XX, 720—724). Verfasser ist in Bezug auf die Reaction von Natriumformanilid bezw. Natracetanilid auf Chloracetessigester zu demselben negativen Resultat gelangt, wie Paal und Otten (*diese Berichte* XXIII, 2589). Um sein Arbeitsgebiet abzugrenzen, theilt er mit, dass er nunmehr die Einwirkung der Natriumverbindungen aromatischer Basen, besonders des Anilins auf Chloracetessigester zu studiren gedenke. Durch mehrstündiges Einschliessen von Anilin und Natrium bei 200° erhält man eine feste Substanz, welche mit Benzoylchlorid Benzanilid und Dibenzanilid liefert.

Foerster.

Ueber die Herstellung von Campher aus Terpentinöl, von J. E. Marsh und R. Stockdale (*Chem. Soc.* 1890, I, 961—965). Die Herstellung ist auf zwei Wegen erreicht worden unter Anwendung des rechtsdrehenden Terpentinöls von *P. australis* (d. Australens). Im ersten Fall wurde das Terpenhydrochlorid, der sogenannte künstliche Campher, durch Destillation über mässig erhitzten gekörnten Natronkalk in Camphen übergeführt, letzteres in Camphenhydrochlorid, dieses durch Erhitzen mit Kaliumacetat und Eisessig in das Acetat des Borneols und das Acetat durch Verseifen mit alkoholischer Kalilauge in Borneol. Im zweiten Fall, in welchem scheinbar eine bessere Ausbeute erreicht wurde, wurde das Terpenhydrochlorid (20 g) mit Kaliumacetat (12 g) und Eisessig (10 ccm) 3 bis 4 Stunden in Röhren auf 250° erhitzt, das Product mit Wasserdampf destillirt und das vom Wasser abgetrennte Oel fractionirt. Neben dem bei 154—156° siedenden starren Camphen wurde dabei ein oberhalb 190° siedendes Oel erhalten, welches bei der Verseifung Borneol lieferte, das seinerseits von Salpetersäure zu inactiver Camphersäure oxydirt wird. Am Schluss machen die Verfasser gegen die von Wallach für Pinen, Camphen und Campher aufgestellten Constitutionsformeln mehrere Einwendungen, zu denen ihnen besonders das optische Verhalten der genannten Körper und ihrer Derivate Veranlassung geben.

Schotten.

p-Desylphenol, von F. Japp und G. H. Wadsworth (*Chem. Soc.* 1890, I, 965—973). Beim Eintragen eines Gemisches von 100 g Benzoïn und 150 g Phenol in 1500 g concentrirte Schwefelsäure bildet sich unter Selbsterwärmung eine Sulfosäure des *p*-Desylphenols, welche durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im Rohr auf 150° zerlegt wird. Mit Sodalösung gekocht, mit Wasser gewaschen und aus Benzol und Petroleumäther umkrystallisirt, bildet das Desylphenol, $C_{20}H_{16}O_2$, aus Benzoïn und Phenol unter Abspaltung eine Moleküls Wasser entstanden, farblose Schuppen, Schmp. 133°, unter 45 mm Druck bei 309—314° siedend. Von Derivaten des *p*-Desylphenols

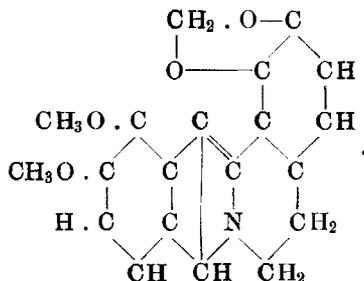
wurden dargestellt: Acetyl-*p*-Desylphenol, Schmp. 106—107°, Sdp. unter 40 mm Druck 325—330°; Diacetyldesylphenol, Schmp. 186°; *p*-Desylphenylmethyläther, Schmp. 90—92°; Hydrodesylphenol, $C_{20}H_{18}O_2$, — hergestellt durch Reduction mit Natrium und Amylalkohol — Schmp. 161°; Diacetylhydrodesylphenol, Schmp. 156°. Jodwasserstoffsäure reducirt das *p*-Desylphenol zu Dibenzyl; schmelzendes Kalihydrat zerlegt es in *p*-Benzylphenol und Benzoëssäure. Verbindungen des Desylphenols mit Hydroxylamin und mit Phenylhydrazin haben sich nicht darstellen lassen. Schotten.

Ueber *p*-Xylolsulfosäuren, von G. Moody und T. G. Nicholson (*Chem. Soc.* 1890, I, 974—980). Das in diesen Berichten XVIII, 358, beschriebene Dibrom-*p*-xylol, dessen Krystallform hier beschrieben wird, liefert beim Erwärmen mit rauchender Schwefelsäure eine Dibrom-*p*-xylolsulfosäure, welche aus Wasser, in dem sie sich ziemlich leicht löst, in farblosen, bei 151° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Das in Wasser nur spärlich lösliche Baryumsalz krystallisirt in platten Nadeln wasserfrei, das ebenfalls wenig lösliche Natriumsalz mit 1 Mol. aq. Das Chlorid schmilzt bei 78—79°, das Amid bei 198°. Von Natriumamalgam wird die Dibrom-*p*-xylolsulfosäure in wässriger Lösung in *p*-Xylolsulfosäure übergeführt, während das Amid in alkoholisch-ätherischer Lösung in Tetramethyldiphenyl umgesetzt zu werden scheint. Schotten.

Ueber die Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid auf fette Säuren, von St. Kipping (*Chem. Soc.* 1890, I, 980—988). Wie der Verfasser bereits, diese Berichte XXIII, Ref. 502, gezeigt hat, vereinigen sich unter der Einwirkung des Phosphorsäureanhydrids bei erhöhter Temperatur zwei Moleküle Säure unter Austritt von Kohlensäure und Wasser und unter Bildung eines Ketons. Aus Laurinsäure wurde bei einer Temperatur von 210—230° und mit 38 pCt. Ausbeute Lauron, $(C_{11}H_{23})_2CO$, dargestellt. Dasselbe bildet, in methylalkoholischer Lösung mit einer gleichen Lösung von Hydroxylaminchlorhydrat und Alkali behandelt, das aus verdünntem Alkohol in farblosen Nadeln krystallisirende Lauronoxim, $(C_{11}H_{23})_2C : N \cdot OH$, Schmp. 39—40°. In ätherischer Lösung wird das Lauron von concentrirter Sodalösung und Natrium zu Dilaurylcarbinol, $(C_{11}H_{23})_2 \cdot CH \cdot OH$, Schmelzpunkt 75—76°, reducirt. Dilaurylcarbonylacetat schmilzt bei 34—35°. — Aus Palmitinsäure wurde bei 180—200° und mit einer Ausbeute von 50 pCt. das Palmiton, $(C_{15}H_{31})_2CO$, hergestellt. Palmitonoxim schmilzt bei 57—58°, Dipalmitylcarbinol, in alkoholischer Lösung mit Hilfe von Natrium hergestellt, bei 84—85°, Dipalmitylcarbonylacetat bei 47—49°. Schotten.

Ueber die Bedingungen, unter welchen Wasserstoffsperoxyd durch Aether gebildet wird, von W. Dunstan und T. S. Dymond (*Chem. Soc.* 1890, I, 988—991). Die Fortsetzung der früher (*diese Berichte* XXIII, Ref. 558) mitgetheilten Versuche hat zu dem Resultat geführt, dass aus Wasser und Sauerstoff durch Aether unter der Einwirkung des directen Sonnenlichtes Wasserstoffsperoxyd gebildet wird. Zur Ausführung des Versuchs wurden sowohl zugschmolzene farblose Glasröhren, mit je 50 ccm Wasser und Aether und mit ca. 400 ccm reinem Sauerstoff beschickt, mehrere hundert Stunden dem Sonnenlicht ausgesetzt, wobei die Temperatur bis auf 56° stieg, als auch gleichzeitig ein ebenso beschicktes mit schwarzem Lack bestrichenes Rohr. In den farblosen Röhren war Wasserstoffsperoxyd durch Chromsäure nachweisbar; die Menge wird auf 0.1 pCt. geschätzt; daneben liessen sich kleine Mengen Aldehyd und Essigsäure nachweisen. Der Inhalt des geschwärzten Rohres enthielt kein Wasserstoffsperoxyd, setzte aber doch aus Jodkalium Jod in Freiheit. Den Process der Bildung des Wasserstoffsperoxyds erklären die Verfasser durch die Annahme einer Verbindung von Aether und Sauerstoff, welche durch Wasser zersetzt würde; sie verwerfen die Annahme von Richardson, nach welcher der Aether bei dem Process unverändert bliebe und nur conservirend auf das aus Wasser und Sauerstoff entstandene Superoxyd wirke. Entgegen den Erfahrungen Richardson's haben die Verfasser bei Ausschluss von Aether aber unter Einhaltung der übrigen oben angegebenen Bedingungen die Bildung von Wasserstoffsperoxyd nicht beobachten können. schotten.

Ueber Berberin, von W. H. Perkin jun. [II. Abhandlung] (*Chem. Soc.* 1890, I, 991—1106). Aus der sehr umfangreichen Abhandlung sei nur das Folgende hervorgehoben: Das Berberin ist bezüglich seiner Constitution verwandt mit dem Papaverin, dem Hydrastin und dem Narcotin, und wie diese, als ein Derivat des Isochinolins aufzufassen; die Constitution dürfte in folgender Formel ihren Ausdruck finden:



Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat (vergl. auch *diese Berichte* XXII, Ref. 194) liefert das Berberin, $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{NO}_4$, eine Reihe

von Oxydationsproducten, welche noch sämmtliche zwanzig Kohlenstoffatome der Muttersubstanz enthalten; es sind dieses:

| | |
|---------------------------------------|---|
| Oxyberberin, Schmp. 198—200° . . . | C ₂₀ H ₁₇ NO ₅ |
| Dioxyberberin | C ₂₀ H ₁₇ NO ₆ |
| Berberal, Schmp. 149° | C ₂₀ H ₁₇ NO ₇ |
| Anhydroberberilsäure, Schmp. 237° . . | C ₂₀ H ₁₇ NO ₈ |
| Berberilsäure, Schmp. 177—182° . . | C ₂₀ H ₁₇ NO ₉ |

Die zweibasische Berberilsäure,



welche durch Erhitzen in die Anhydroberberilsäure übergeht, zerfällt beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure unter Aufnahme von einem Molekül Wasser in Hemipinsäure und Amidoäthylpiperonylcarbonsäure, C₁₀H₁₁NO₄, Schmp. 180—182°, eine basische Substanz, welche sich mit Säuren und Salzen zu gut krystallisirten Verbindungen vereinigt. Ihr hemipinsaures Salz geht bei allmählichem Erhitzen bis auf 200° in Anhydroberberilsäure über. Das Berberal, C₂₀H₁₇NO₇, zerfällt beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure unter Aufnahme von Wasser in das bei 182° schmelzende Amidoäthylpiperonylcarbonsäureanhydrid, C₁₀H₉N₂O₃, und Pseudopiansäure, C₁₀H₁₀O₅, Schmp. 121—122°, welche ihrerseits durch heisse, concentrirte Kalilauge in Veratrinsäure und Ameisensäure zerlegt wird.

Schotten.

Zur Kenntniss der Naphtoësäuren; Derivate der β -Naphtoësäure, von A. G. Ekstrand (*Journ. f. pr. Chem.* 42, 273—305). Die in der für die α -Naphtoësäure angegebenen Weise (*diese Berichte* XXI, Ref. 835) ausgeführte Nitrirung ergab, dass die Carboxylgruppe in der β -Säure fester gebunden ist, als in der α -Säure, eine Erfahrung, welche durch andere Thatsachen bestätigt wird. Bei der Nitrirung der β -Naphtoësäure entstehen neben geringen Mengen nicht näher untersuchter Nitrosäuren zwei Mononitro- β -naphtoësäuren, welche durch die verschiedene Löslichkeit ihrer Natriumsalze von einander zu trennen und durch Umkrystallisiren ihrer Aethylester aus Alkohol zu reinigen sind. Die bei 293° schmelzende Säure bildet ein schwer lösliches Natriumsalz, einen bei 111° schmelzenden Aethylester und eine bei 232° schmelzende Amidosäure. Warme rauchende Salpetersäure verwandelt die bei 293° schmelzende Mononitrosäure in Dinitro- β -Naphtoësäure, Schmp. 248°, welche von Schwefelammonium zu Diimido- β -naphtoësäure, von Ammoniak und Ferro-sulfat zu Diamido- β -naphtoësäure, Schmp. 202°, reducirt wird. — Die zweite Mononitro- β -naphtoësäure, Schmp. 288°, bildet ein leicht lösliches Natriumsalz, einen bei 121° schmelzenden Aethylester und eine bei 219° schmelzende Amido- β -naphtoësäure. Aus der

Bildung von Trimellithsäure bei der Oxydation geht hervor, dass Nitro- und Carboxylgruppe in verschiedenen Kernen stehen. Warme rauchende Salpetersäure verwandelt die bei 288° schmelzende Mononitrosäure in eine bei 226° schmelzende Dinitro- β -naphtoësäure, welche von Schwefelammonium zu Nitroamido- β -naphtoësäure, Schmp. 235°, von Ammoniak und Ferrosulfat zu Diamido- β -naphtoësäure reducirt wird.

Schotten.

Ueber einige Derivate der Melidoessigsäure, von R. Krüger (*Journ. f. pr. Chem.* 42, 473—494). Die Melidoessigsäure, welche als Essigsäure, in deren Methyl ein Atom Wasserstoff durch Melamid, $C_3N_6H_5$, vertreten ist, betrachtet werden kann, wird bei der Einwirkung von Natriumcyanid auf Monochloressigester erhalten (vergl. *Journ. f. pr. Chem.* 11, 332). Beim Kochen mit Barytwasser geht die Melidoessigsäure unter Ersatz der zwei Amidogruppen des Melamids durch Hydroxylgruppen in die Ammelidoessigsäure, $C_5H_6N_4O_4$, über. Unlöslich in Alkohol, krystallisirt diese Säure aus heissem Wasser in rhombischen oder monoklinen Täfelchen. Mit Metalloxyden vereinigt sie sich zu gut krystallisirten neutralen und basischen Salzen. Mit Salzsäure im Rohr auf 180° erhitzt, geht sie unter Ersatz der Imidgruppe durch Sauerstoff in die Cyanuroessigsäure, $CH_2[(CN)_3(OH)_2O]COOH$, über, in welcher sich alle drei Hydroxylwasserstoffatome durch Metalle, Säure-, und Alkylradicale ersetzen lassen. Die Säure selbst krystallisirt aus Wasser, in welchem sie sich leicht löst, mit 1 Mol. aq. in Prismen und in Nadeln. Synthetisch wurde die Cyanuroessigsäure durch mehrstündiges Erhitzen einer wässrigen Lösung von 4 Th. Cyanursäure, 3 Th. Monochloressigsäure und 5.1 Th. Natronhydrat dargestellt.

Schotten.

Zur Kenntniss der gemischten fettaromatischen Ketone und ihrer Oxydation durch Kaliumpermanganat, von A. Claus (*Journ. f. prakt. Chem.* 42, 508—516). Den in diesen Berichten XIX, 232—234, gemachten Angaben ist hinzuzufügen, dass die Identität der aus *p*-Cymylmethylketon und der aus *p*-Xylylmethylketon entstehenden Methylisophtalsäure jetzt erwiesen ist. Der corr. Schmelzpunkt der Säure liegt bei 332°. Kalium- und Baryumsalz, in Wasser und Alkohol leicht löslich, krystallisiren beide mit 2 Mol. aq; das Silbersalz mit 1 Mol. aq. Die Methylisophtalsäure geht bei weiterer Oxydation mit Kaliumpermanganat in Trimellithsäure, $C_6H_3(COOH)_3$ (1:2:4), über. Die durch Oxydation mit kalter Permanganatlösung aus dem *p*-Cymylmethylketon erhaltene, a. a. O. bereits erwähnte, *p*-Cymylglyoxylsäure geht bei der Reduction mit Natriumamalgam in *p*-Cymylglycolsäure, Schmp. 124°, über, bei der Reduction mit Jodwasserstoff bezw. Jodphosphor in *p*-Cymylessigsäure. Von diesen drei Säuren wird eine Anzahl von Salzen beschrieben.

Schotten.

Zur Kenntniss der Methylketone des Naphtalins, von A. Claus und H. Tersteegen (*Journ. f. prakt. Chem.* 42, 517—519). Eine vorläufige Mittheilung über die bei der Acetylirung des Naphtalins (*diese Berichte* XIX, 3180) entstehenden Naphtylmethylketone, ihre Derivate und Oxydationsproducte.

Schotten.

Synthese des Indigos mittelst Phenylglycins, von K. Heumann (*Journ. f. prakt. Chem.* 42, 520). Verfasser macht Lederer den Vorwurf, bei der Herstellung von Indigo durch Verschmelzen von Phenylamidoessigsäure mit Aetznatron (*diese Berichte* XXIII, Ref. 695) die Bildung eines Leukokörpers übersehen zu haben, welcher erst nach seiner Abscheidung durch Oxydation an der Luft in Indigo-blau übergehe.

Schotten.

Ueber Gallusgerbsäure und Gallussäuren, von J. Napier Spence (*Soc. Chem. Ind.* 9, 1114—1115). Zur Fällung von Gallusgerbsäure in Gegenwart von Gallussäure empfiehlt Verfasser die Anwendung von Ammoniumkupfersulfat; aus dem Filtrate lässt sich die Gallussäure niederschlagen. In gleicher Weise wirkt Nickelammoniumsulfat. — Sehr empfindlich ist die mit Cyankalium hervorgerufene Farbenreaction. Dasselbe giebt mit Gallusgerbsäure keine, mit Gallussäure eine carmoisinrothe Färbung, in einer Mischung beider Säuren aber ruft es eine gelbe Färbung hervor. Wendet man eine Cyankaliumlösung von bekanntem Gehalte an, und vergleicht man die in der Probe hervorgerufene Färbung mit derjenigen, welche in Mischungen der Lösungen von Gallussäure und Gallusgerbsäure bekannten Gehaltes hervorgebracht werden, so erhält man nach Angabe des Verfassers ziemlich verlässliche Ergebnisse.

Schertel.

Physiologische Chemie.

Messung der respiratorischen Verbrennungen beim Hund, von Charles Richet (*Arch. de physiol. norm. et pathol.* 22, 17—30). Verfasser arbeitete nach einer von ihm und Hanriot beschriebenen volumetrischen Methode. Nur die über drei Viertelstunden dauernden Versuche wurden berücksichtigt; bei kürzeren Versuchen ist die Methode nicht genau genug, besonders für den Sauerstoff (vergl. *diese Berichte* XX, Ref. 177). Im Mittel aus 26 Versuchen betrug der respiratorische Quotient 0.748 (0.62 — 0.90); das Körpergewicht der Versuchsthierie war ohne Einfluss auf den Werth desselben. Die von