

Einige neue Fluorverbindungen des Vanadins von A. Piccini und G. Giargis (*Atti d. R. Acc. d. Lincei. Rendt.* 1890, II. Sem., 130 bis 132). Die Verfasser haben ihre früheren Versuche (vergl. *diese Berichte* XXI, Ref. 586) fortgesetzt, auch nachdem Petersen (*diese Berichte* XXI, 3257) seine Studien auf demselben Gebiet veröffentlicht hat, da sie zur Zeit dieser Veröffentlichungen bereits bemerkenswerthe Resultate erlangt hatten. Um ihre Priorität zu wahren, theilen die Verfasser in einer kurzen Uebersicht mit, dass sie folgende neue Verbindungen erhalten haben: $2 \text{VO}_2\text{Fl}$, $3 \text{NH}_4\text{Fl}$; 2VOFl_3 , $3 \text{NH}_4\text{Fl}$, H_2O ; 2VOFl_3 , 3VFl , H_2O ; VO_2Fl , VOFl_3 , 3NaFl , H_2O ; VO_2Fl , ZnFl_2 , $7\text{H}_2\text{O}$; VOFl_3 , ZnFl_2 , $7\text{H}_2\text{O}$; VOFl_2 , CdFl_2 , $7 \text{H}_2\text{O}$; VOFl_2 , CoFl_2 , $7 \text{H}_2\text{O}$; VOFl_2 , NiFl_2 , $7 \text{H}_2\text{O}$; VFl_3 , ZnFl_2 , $7 \text{H}_2\text{O}$; VFl_3 , CdFl_2 , $7 \text{H}_2\text{O}$.

Foerster.

Organische Chemie.

Einfluss der Lösungsmittel auf das Drehungsvermögen der Camphole und Isocamphole; Untersuchung der Chloralbornylate, von A. Haller (*Compt. rend.* 112, 143—146).

	Links- α -Camphol	Links-Isocamphol
zeigt in Methylalkohol . . .	$[\alpha]_D = -35^{\circ} 93'$	$-33^{\circ} 00'$
» » Aethylalkohol . . .	$-37^{\circ} 33'$	$-32^{\circ} 90'$
» » Isopropylalkohol . . .	$-37^{\circ} 23'$	$-33^{\circ} 33'$
» » Isobutylalkohol . . .	$-37^{\circ} 23'$	$-33^{\circ} 54'$
» » Aceton	$-37^{\circ} 87'$	$-22^{\circ} 94'$
» » Ligroin (110—120) . . .	$-37^{\circ} 12'$	$-22^{\circ} 72'$
» » Essigester	$-37^{\circ} 55'$	$-22^{\circ} 78'$
» » Benzol	$-37^{\circ} 66'$	$-19^{\circ} 18'$
» » Toluol	$-37^{\circ} 87'$	$-18^{\circ} 93'$
» » Xylol	$-37^{\circ} 66'$	$-18^{\circ} 95'$
» » <i>p</i> -Methylpropylbenzol . . .	$-37^{\circ} 66'$	$-18^{\circ} 95'$

Die Chloralbornylate $\text{CCl}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{OC}_{10}\text{H}_{17}$, welche beim Zusammenbringen äquimolecularer Mengen Chloral und Borneol entstehen, zeigen folgende Eigenschaften:

Rechts- α -Bornylat . . .	Schmp. 55—56 ⁰	$[\alpha]_D = +30^{\circ} 13'$
Links- α -Bornylat . . .	» 55—56 ⁰	» $-30^{\circ} 13'$
(α^+)-Bornylat	» 55—56 ⁰	» 0 ⁰

[13*]

β -Bornylat oder Links-Isobornylat	Syrup	$[\alpha]_D = -56^\circ 40'$
($\alpha\beta$)-Bornylat (aus einem inactiven ($\alpha\beta$)-Camphol in Alkohol)	Syrup	> $-22^\circ 12'$

(Vergl. diese Berichte XXII, Ref. 635 und XXIII, Ref. 148.)

Gabriel.

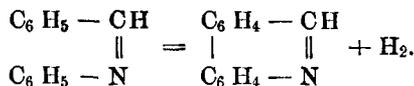
Untersuchungen über das Türkischrothöl, von Scheurer-Kestner (*Compt. rend.* 112, 158—160). Das Türkischrothöl enthält Ricinolschwefelsäure und daneben Mono- und Diricinolsäuren; erstere befindet sich im hydratischen Zustande und ist in diesem beständig; gegen 120° wird sie völlig wasserfrei, unlöslich und zerfällt dabei in Schwefelsäure und eine ölige Säure. Durch die Ricinolschwefelsäure werden die gelbstichigen Farbentöne, durch die polymerisirten Fettsäuren die blautichigen Carminfärbungen bedingt.

Gabriel.

Ueber die Hexachloride des Benzols, von C. Friedel (*Bull. soc. chim.* [3] 5, 130—138). Die Isomerie der beiden Benzolhexachloride, deren Existenz von Meunier (*diese Berichte* XVII, Ref. 136 und 306) festgestellt worden ist, sucht Verf. durch stereochemische Betrachtungen als eine geometrische zu erklären. Die Ausführungen sind im Auszuge nur schwierig wiederzugeben, zumal, wenn derselbe der dem Originale beigefügten Zeichnungen entbehrt. — Bezüglich des von Meunier entdeckten, als oktaëdrisch beschriebenen Benzolhexachlorides bemerkt Verf., dass die reguläre Gestalt nur eine scheinbare, die Substanz vielmehr doppelbrechend sei, und erläutert die Krystallform.

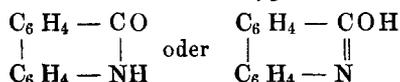
Schertel.

Ueber das Phenanthridin, von Amé Pictet und J. Ankersmit (*Bull. soc. chim.* [3] 5, 138—139). Die neue Basis entsteht, wenn die Dämpfe von Benzylidenanilin durch eine hellroth glühende Röhre streichen; ein Molekül Wasserstoff wird frei und die beiden Benzolkerne schliessen sich aneinander.



Als Destillationsproducte treten noch auf: Benzol, Benzonitril, Anilin und Diphenyl. Man schüttelt das Destillat mit verdünnter Salzsäure und fällt aus der sauren Lösung das Phenanthridin mittels Quecksilberchlorids. Eine andere Darstellungsweise besteht darin, dass man Phenanthren nach einander in Phenanthrenchinon, Diphenylenketon und Orthophenylbenzoesäure verwandelt. Letztere wird nitriert und

mit Ammoniak und Zinkstaub reducirt. Neben verschiedenen isomeren Amidosäuren erhält man ein Oxyphenanthridin



welches durch Destillation mit Zinkstaub Phenanthridin liefert. Dasselbe bildet lange Nadeln, die bei 104° schmelzen, seine Eigenschaften zeigen grosse Aehnlichkeit mit denen des Acridins. Sein Geruch ist stechend und zum Niesen reizend. Die Salze sind gelb gefärbt und zeigen in wässriger Lösung schön blaue Fluorescenz. Bei der Behandlung mit Zinn und Salzsäure nimmt Phenanthridin zwei Atome Wasserstoff auf und verwandelt sich in eine secundäre Base, welche farblos ist und keine Fluorescenz zeigt. Schertel.

Einwirkung des Chlors auf das Methyläthylketon, von D. Vladesco (*Bull. soc. chim.* [3] 5, 142—149). Methyläthylketon aus Holzgeist (*diese Berichte* XXIII, Ref. 435), sowie synthetisch dargestelltes wurden mit einem langsamen Strome trockenen salzsäurefreien Chlors behandelt. Um den Fortschritt der Chlorirung beobachten zu können, war der aufsteigende Kühler mit einem gewogenen Fläschchen versehen, dessen Gewichtszunahme häufig bestimmt wurde. Damit die Reaction regelmässig verlaufe, wurde der Ballon mit dem Keton in kaltes Wasser gestellt. Als der Gewichtszuwachs des Wasserkölbchens der Aufnahme eines Atoms Chlor durch das Keton entsprach, wurde destillirt und nach wiederholten, zum Theil unter vermindertem Druck ausgeführten Destillationen wurden Monochlormethyläthylketon, Sdp. 115° bei 758 mm Druck, und Dichlormethyläthylketon, Sdp. $164\text{--}166^\circ$ bei 753 mm Druck abgeschieden. Das erstere ist eine farblose Flüssigkeit von ätherartigem und zugleich stechendem Geruche, in Wasser unlöslich, löslich in den meisten anderen Lösungsmitteln. Spec. Gew. bei $0^\circ = 1.032$. Durch Zink und Salzsäure wird es in Methyläthylketon zurückverwandelt. Dichlormethyläthylketon ist eine flüssige Verbindung, welche auf die Augen und Nasenschleimhäute heftig reizend wirkt. Spec. Gew. bei $0^\circ = 1.096$. Das übrige Verhalten ist wie beim Monochlorketon. — Monochlormethyläthylketon wurde unter Abkühlung mit einem geringen Ueberschusse von gepulvertem Natriumhydroxyd geschüttelt, bis der stechende Geruch verschwunden war. Durch öfter wiederholtes Ausziehen mit Aether erhält man, nachdem der letztere abdestillirt ist, ein schwach röthlich gefärbtes Product, welches bei 145° siedet. Eine zähe, nach Caramel riechende Substanz bleibt als nicht flüchtiger Rückstand. Das flüssige Destillat entspricht der Formel $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$. Es ist leicht löslich in Wasser und reducirt die Fehling'sche Lösung in der Kälte und ammoniakalisches Silbernitrat beim Erwärmen. Mit

Phenylhydrazin geht es eine gelblich gefärbte, krystallische Verbindung ein, deren Schmelzpunkt bei 240° liegt, und welche denselben Stickstoffgehalt besitzt, wie Diacetylosazon (Schmp. 242°). Diese Eigenschaften stimmen mit denjenigen des von Pechmann dargestellten Dimethylketols (*diese Berichte* XXIII, 2421). Demgemäss kommt dem Monochlormethyläthylketon die Formel $\text{CH}_3\text{COCH}(\text{Cl})\text{CH}_3$ zu, weil es sich in denselben Ketonalkohol überführen lässt, welcher durch Reduction des Diacetyls $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{COCH}_3$ erhalten wird. Die Verbindung ist als Methyl- α -chloräthylketon zu bezeichnen. Lässt man auf die abgekühlte verdünnte ätherische Lösung des Dichlorketons Phenylhydrazin wirken, so beobachtet man eine lebhaftere Reaction mit Abscheidung eines reichlichen Niederschlages. Aus demselben nimmt lauwarms Wasser das Chlorhydrat des Phenylhydrazins auf und lässt das oben erwähnte Osazon zurück. Kaliumhydroxyd scheint auf das Dichlorketon unter Bildung von Diacetyl zu wirken. Die Dichlorverbindung scheint sonach Methyl- α -dichloräthylketon $\text{CH}_3\text{COCCL}_2\text{CH}_3$ zu sein. — Die Untersuchung wird fortgesetzt und auf andere Ketone ausgedehnt.

Schertel.

Einwirkung löslicher Fluoride auf Diastase von J. Effront (*Bull. soc. chim.* [3] 5, 149—152; vergl. *diese Berichte* XXIII, Ref. 703). Ein Malzaufguss behielt sein Vermögen, Stärkelösung zu verzuckern, weit länger, wenn er auf 100 cem mit 1 bis 4 mg Fluorammonium oder 7.5 bis 100 mg Fluorkalium versetzt war, als ohne Zusatz von Fluoriden. Dabei erschien das Vermögen, Zucker zu bilden, in den Fluorsalze haltenden Portionen gleich zu Anfang gesteigert. In allen Fällen liess sich nachweisen, dass der Säuregehalt der mit Diastase vermischten Stärkelösung regelmässig abnahm mit der steigenden Zugabe von Fluoriden. Während Fluorwasserstoffsäure die Zucker bildende Kraft der Diastase schwächt, tritt nach Zusatz weit beträchtlicherer Mengen von Fluorammonium oder Fluorkalium keine Abnahme dieser Fähigkeit ein, auch wenn die Verzuckerung bei 60°C . ausgeführt wird. Der günstige Einfluss der Fluorverbindungen besteht in der Zerstörung der Milchsäure- und Buttersäurefermente.

Schertel.

Neue allgemeine Methode der Jodirung in der aromatischen Reihe von Istrati (*Bull. soc. chim.* [3] 5, 158—162). Die bereits von G. S. Neumann beobachtete Uebertragung des Jods in aromatische Körper durch concentrirte Schwefelsäure (*diese Berichte* XX, 581a, 653c) ist vom Verfasser weiter verfolgt und ausgebildet worden. In einem etwa 5 L fassenden Kolben wird 1 L Benzol mit 2 L concentrirter Schwefelsäure und einer dem gesuchten Substitutionsproducte entsprechenden Menge Jod erhitzt. Vortheilhafter ist es, das Jod erst dann einzutragen, wenn ein Theil des Benzols bereits von der Schwe-

felsäure gelöst ist. Der Kolben wird anfänglich mit einem aufsteigenden Kühler versehen; später, sobald der Siedepunkt der Mischung durch die gebildeten Jodsubstitutionsproducte etwa auf 150° gestiegen ist und durch das reichlich gebildete, zurückfließende Wasser nicht nur die Schwefelsäure durch Verdünnung unwirksam gemacht, sondern auch das Zerspringen des Kolbens verursacht werden könnte, wird der Kühler durch eine 20 bis 30 cm hoch in nicht zu spitzem Winkel abwärts gebogene Glasröhre ersetzt, durch welche die condensirten Producte in eine Flasche geleitet werden. Abweichend von Neumann stellt Verfasser für die Vorgänge bei der Reaction folgende Gleichungen auf: 1) $C_6H_6 + H_2SO_4 = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot OH + H_2O$; 2) $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot OH + J_2 = C_6H_4 \left\langle \begin{smallmatrix} S \\ J \end{smallmatrix} \right. O_2 \cdot OH + HJ$; 3) $HJ + C_6H_4 \left\langle \begin{smallmatrix} S \\ J \end{smallmatrix} \right. O_2 \cdot OH = SO_2 + H_2O + C_6H_4J_2$. — Daneben treten begleitende Reactionen auf, wie die Bildung von Franceinen. Versucht man nach diesem Verfahren Jod in die gechlorten Homologen des Benzols einzuführen, welche das Chlor in der Seitenkette enthalten, so darf man anfänglich die Temperatur nicht bis zum Siedepunkt der Verbindung steigern, weil alsdann unter heftigem Schäumen Verkohlung eintritt. — Das Verfahren gestattet die Darstellung beträchtlicher Mengen jodirter Verbindungen. Schertel.

Einwirkung von Jod und Schwefelsäure auf phenylschwefelsaures Calcium von Istrati und Georgesco (*Bull. soc. chim.* [3] 5, 162—165). Um zu prüfen, ob die Jodirung des Benzols bei Gegenwart von Schwefelsäure in der Weise erfolge, wie in der vorstehenden Abhandlung dargelegt worden ist, wurden 500 g phenylschwefelsaures Calcium mit 1500 ccm Schwefelsäure und 90 g Jod (in mehreren Gaben) 64 Stunden erhitzt. Während der Reaction wurde die Bildung von Wasser, reichlicher Mengen Schwefligsäure und etwas Jodwasserstoffsäure beobachtet. Ein öliges Product, welches theilweise krystallisirte, bestand aus einem Gemenge von Benzol und Jodphenyl einerseits und *p*-Dijodbenzol und Tetrajodbenzol andererseits. Daneben wurde eine reichliche Menge eines Jodfranceins erhalten und ausserdem die Bildung von jodphenylsulfonsaurem Calcium festgestellt. Schertel.

Einwirkung des Chlors auf das Benzol in Gegenwart von Schwefelsäure von Istrati und Pétricou (*Bull. soc. chim.* [3] 5, 165—168). Durch eine auf nahezu 80° erwärmte Mischung von Benzol mit dem anderthalbfachen Volumen Schwefelsäure wurde ein Chlorstrom geleitet und mit dem Fortschreiten der Chlorirung die Temperatur allmählich gesteigert. Das Gefäß war mit zwei aufeinander folgenden aufsteigenden Kühlern verbunden, weil ein festes, aber höchst flüchtiges Chlorderivat gebildet wurde. Als nach einigen Tagen

die Mischung nur noch aus Schwefelsäure und einem festen Körper zu bestehen schien, wurde sie in Wasser gegossen, in welchem feste und flüssige Chlorbenzole zu Boden sanken. Die überwiegende Menge derselben besteht aus Tetrachlorbenzol vom Schmp. 137° (1, 2, 4, 5); dasselbe bildete das Hauptgewicht bei allen Operationen, selbst als die Chlorirung vorzeitig unterbrochen wurde. Daneben noch in beträchtlicher Menge entsteht Paradichlorbenzol und Julin's Chlorkohlenstoff (C_6Cl_6), der bereits erwähnte, flüchtige feste Körper. Die Bildung dieser Derivate geschieht nach Ansicht der Verfasser in derselben Weise, wie diejenige der Jodderivate (siehe oben: Istrati, Neue allgemeine Methode der Jodirung etc.); Phenylchlorid, Trichlor- und Pentachlorbenzol treten nur in geringen Mengen auf. Die Entstehung derselben wird gleichfalls durch Einwirkung des Chlorwasserstoffes auf Sulfonsäuren erklärt: $C_6H_5 \cdot SO_2OH + HCl = C_6H_5 \cdot Cl + SO_2 + H_2O$. Die Gegenwart chlorirter Sulfonsäuren konnte in der wässrigen Lösung nachgewiesen werden.

Schertel.

Ueber Pentachlorphenyljodid von Istrati (*Bull. soc. chim.* [3] 5, 169—170). 100 g Pentachlorbenzol, 400 ccm concentrirte Schwefelsäure und 55 g Jod wurden 24 Stunden mit einander erhitzt. Nach dieser Zeit fand sich am Boden des Kolbens ein durch Jod dunkel gefärbter fester Körper ausgeschieden, welcher im Mörser zerrieben und mit kalter Natronlauge gewaschen wurde. Nachdem das Natron durch Wasser entfernt war, wurde die Substanz in einem Extractionsapparate mit Alkohol behandelt, welcher das Pentachlorbenzol löst und reines Pentachlorphenyljodid zurücklässt. Man krystallisirt dasselbe bei Ausschluss des Lichtes aus Chloroform und gewinnt es in seidenglänzenden farblosen Krystallen, welche bei $207.5\text{--}208^{\circ}$ schmelzen.

Schertel.

Neue Methode zur Darstellung nicht gesättigter Säuren der aromatischen Reihe von L. Eddeleano (*Bull. soc. chim.* [3] 5, 170 bis 172). Um zu prüfen, ob das in diesen Berichten XXIII, Ref. 292 beschriebene Verfahren allgemeinerer Anwendung fähig sei, liess Verfasser Butyrylchlorid auf Benzaldehyd in Gegenwart von Natriumacetat einwirken. Als Hauptproduct wurde Phenylangelicasäure erhalten. Dieselbe war von kleinen Mengen Zimmtsäure begleitet. Phenylangelicasäure erfährt bei ihrem Siedepunkte (etwa 280°) theilweise Zersetzung in Kohlensäure und Phenylbutylen. — Durch Einwirkung von Butyrylchlorid auf Zimmtsäurealdehyd wurde Cinnamylangelicasäure gewonnen. Daneben entsteht noch eine bei 90° schmelzende, gelbliche Substanz, deren Untersuchung noch nicht beendet ist.

Schertel.

Neue Beobachtungen über die Einwirkung des Chlorschwefels auf Anilin von L. Eddeleano (*Bull. soc. chim.* [3] 5, 173—175). Die Reaction zwischen Chlorschwefel und Anilin, über welche zuerst von

E. B. Schmidt (*diese Berichte* XI, 1168) Mittheilungen gemacht wurden, wird in ihrem Verlaufe nicht nur von der Temperatur, sondern auch von dem Lösungsmittel beeinflusst. Lässt man Chlorschwefel bei einer 50° nicht übersteigenden Temperatur auf eine Lösung von Anilin in Chloroform einwirken, so entstehen Anilinchlorhydrat und Thioanilin nach der Gleichung $S_2Cl_2 + 4C_6H_5 \cdot H_2N = 2C_6H_5H_2N \cdot HCl + (C_6H_4H_2N)_2S + S$. Als vermuthlich secundäres Product tritt eine harzartige Substanz auf. Wendet man eine Lösung von Anilin in Schwefelkohlenstoff an, so erhält man neben Anilinchlorhydrat Diphenylschwefelharnstoff, welcher aus Alkohol in glänzenden bei 153° schmelzenden Blättern krystallisirte. Die Reaction folgt der Gleichung $S_2Cl_2 + 4C_6H_5H_2N + CS_2 = 2C_6H_5H_2N \cdot HCl + CS(C_6H_5H_2N)_2 + 3S$. Keine Spur von Thioanilin konnte hierbei beobachtet werden. Die Entstehung des Anilinchlorhydrates muss durch Umwandlung von Schwefelwasserstoff durch Chlor in Chlorwasserstoff und Schwefel erklärt werden.

Schertel.

Untersuchung über Pinit und rechtsdrehenden Inosit, (Sennit, Matezit und Matezodambose), von Maquenne (*Ann. Chim. Phys.* [6] 22, 264—280). Pinit ist 1856 von Berthelot in Ausschwitzungen der Kalifornischen *Pinus lambertiana* entdeckt und später von Tiemann und Haarmann (*diese Berichte* VII, 609) in Mutterlaugen der Krystallisation von Coniferin beobachtet worden. Grössere Mengen Pinit aus dem Harze von *Pinus lambertiana*, welche gegenwärtig in den Handel kommen, ermöglichen eine eingehende Untersuchung. Der Pinit des Handels zeigt alle von Berthelot beobachteten Eigenschaften; sein Rotationsvermögen aber ist $[\alpha]_D = 64^\circ 36'$ bzw. $65^\circ 51'$ gefunden worden, während Berthelot $[\alpha]_D = 58^\circ 6'$ angiebt. Pinit krystallisirt schwierig aus concentrirter wässriger Lösung in Gestalt harter Warzen, welche fest an dem Krystallisationsgefässe haften. Auf Zusatz von absolutem Alkohol scheidet er sich rasch aus dem Syrup aus, krystalline Krusten bildend. Er schmilzt bei 186°. Aus der Analyse ergibt sich die Formel $C_7H_{14}O_6$. Verdünnte Säuren üben auf Pinit keine Wirkung aus, welche mit der Inversion der Saccharosen vergleichbar wäre; concentrirte Säuren scheinen denselben zu ätherificiren, doch konnten krystallisirte Producte nicht erhalten werden. Wird Pinit in offener Schale mit reiner, nicht rauchender Salpetersäure auf dem Wasserbade erwärmt, so wird er langsam unter Entwicklung rother Dämpfe angegriffen. Der weisse amorphe Abdampfrückstand ist in Wasser ungemein löslich und färbt sich sofort mit Alkalien in der für Inosit kennzeichnenden Weise. Wird dieser Rückstand mit 50 grädigem Alkohol erwärmt und mit einer concentrirten Lösung von Natriumcarbonat in kleinem Ueberschusse versetzt, so scheiden sich, wie beim Inosit, aus der braunen

Flüssigkeit Krystalle von rhodizonsaurem Natrium in Menge aus. Durch Salzsäure werden dieselben in Tetraoxychinon übergeführt. Demnach ist der Pinit den aromatischen Substanzen zuzurechnen. Durch Jodwasserstoffsäure wird er gespalten in Jodmethyl und eine krystallinische Substanz, welche dieselben chemischen Eigenschaften besitzt wie der gewöhnliche Inosit; dieselbe wird als rechtsdrehender Inosit bezeichnet ($C_7H_{14}O_6 + HJ = C_6H_{12}O_6 + CH_3J$). Der rechtsdrehende Inosit, $C_6H_{12}O_6$, krystallisirt aus Alkohol in kleinen wasserfreien Krystallen, welche unter dem Mikroskope als unregelmässige Octaëder erscheinen. Bei langsamer Verdunstung der wässrigen Lösung scheidet sich derselbe wasserfreie Körper aus. Werden aber die von Tanret bei der vergleichenden Untersuchung der beiden activen Inosite erhaltenen prismatischen Krystalle von der Zusammensetzung $C_6H_{12}O_6 + 2H_2O$ in die Lösung gebracht, so krystallisirt aus derselben nur das Hydrat. Dasselbe verliert nach kurzem Verweilen in der Temperatur von 100° das Hydratwasser. Der rechtsdrehende Inosit schmilzt bei $247 - 248^{\circ}$, also beträchtlich höher als der gewöhnliche (224°), sein Rotationsvermögen ist $[\alpha]_D = 65^{\circ}$. Die wasserfreie Substanz wird bei 11° von dem anderthalbfachen Gewichte Wasser gelöst; nach Tanret bedarf 1 Th. des Hydrates bei 13° 2.3 Th. Wasser zur Lösung, so dass also die gesättigte Lösung des wasserfreien Inosites gegenüber derjenigen des Hydrates übersättigt erscheint. In kaltem und heissem Alkohol ist rechtsdrehender Inosit wenig löslich, in Aether fast unlöslich. Sein Moleculargewicht nach Raoult's Methode bestimmt, wurde = 176 bzw. 178 gefunden, so dass ihm also die Molecularformel $C_6H_{12}O_6$ zukommt. Salpetersäure giebt mit rechtsdrehendem Inosit Scherer's Reaction ebenso deutlich wie mit Inosit aus Muskeln oder Wallnussblättern; auch konnte man aus demselben die oben beim Pinit erwähnten Chinonderivate gewinnen. Mit rauchender Jodwasserstoffsäure und etwas rothem Phosphor auf $160 - 170^{\circ}$ erhitzt, wird er wie der gewöhnliche Inosit in Trijodphenol (Schmp. 159°) verwandelt. Er erscheint sonach als Derivat des Benzolhexahydrürs und als sechsatomiger Alkohol. Als solcher bildet er eine Hexaacetylverbindung und eine Hexabenzoylverbindung. Letztere krystallisirt in glänzenden prismatischen Nadelchen, die bei 253° schmelzen. Somit finden sich beim rechtsdrehenden Inosit alle die Eigenschaften, welche dem gewöhnlichen Inosit angehören; beide stehen zu einander in ähnlicher Beziehung wie die gewöhnliche Weinsäure zur inactiven. Doch gelang es nicht, eine der beiden Modificationen des Inosites durch Erwärmen im geschlossenen Gefässe in die andere überzuführen.

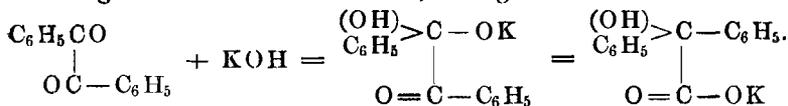
Identität des Pinit's, des Sennits und Matezits. Der von Dragendorff und Kubly (*Zeitschr. f. Chem.* 1866, 411) unter dem Namen Cathartomannit beschriebene Zucker aus Sennesblättern, welcher von

Seidel (Dissertation, Dorpat) näher untersucht wurde, ist allen Angaben zufolge Pinit. Nur die Spaltung mit Jodwasserstoff ist nicht erwähnt. Dieser Spaltung sind dagegen die von A. Girard 1873 (*diese Berichte* VI, 1314b) aus einigen Kautschukarten dargestellten Bornesit und Matezit fähig. Letzterer ist von Ch. Combes, wie der Verfasser berichtet, als Pinit erkannt worden. Damit ist dann auch die Identität der Matezodambose mit rechtsdrehendem Inosit gegeben. Isomer mit Pinit ist aber Girard's Bornesit; s. a. *d. Ber.* XX, Ref. 108, 142, 478, 558, 696; sowie XXIII, Ref. 145. Schertel.

Einwirkung der Salpetersäure auf den Methenyltricarbonsäureäther, von A. P. N. Franchimont und E. A. Klobbie (*Rec. trav. chim.* IX, 220—222). Der Methenyltricarbonsäureäther löst sich in Salpetersäure ohne Wärmeentwicklung auf. Die Lösung, welche beim Erwärmen sich nicht zersetzt, giebt beim Eintragen in Wasser ein Oel, das nach dem Trocknen der Formel $\text{NO}_2 \cdot \text{C}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_3$ entsprechende Zahlen liefert; s. a. *d. Ber.* XXIII, Ref. 62 u. 64. Freund.

Verhalten der Methandisulfosäure und Methantrisulfosäure gegen Salpetersäure, von A. P. N. Franchimont und E. A. Klobbie (*Rec. trav. chim.* IX, 223—224). Verfasser haben die Vermuthung, dass die Methandi- und trisulfosäure durch Salpetersäure nicht angegriffen werden, durch das Experiment bestätigt gefunden. Freund.

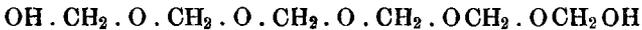
Ueber die Umwandlung von α -Diketonen in alkalischer Lösung, von S. Hoogewerff und W. A. van Dorp (*Rec. trav. chim.* IX, 225—237). Die Verfasser erklären die Reaction, welche sich beim Erhitzen von α -Diketonen mit Alkali vollzieht, z. B. die Umwandlung des Benzils in Benzilsäure, in folgender Weise:



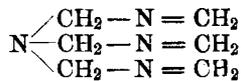
Sie nehmen also an, dass sich innerhalb des Moleküls eine Wanderung vollzieht, durch welche stabile Verbindungen gebildet werden. In derselben Weise deuten sie den Uebergang des Dichlor- β -naphtochinons in die Dichlorindenoxy-carbonsäure, wie auch die Umwandlung der Rhodizonsäure in die Krokonsäure und einige ähnliche Reactionen. (Vergl. *diese Berichte* XXIII, Ref. 503.) Freund.

Ueber die Umwandlung des Dinatriumweinsäureäthylesters unter dem Einfluss des Chloräthyls, von E. Mulder (*Rec. trav. chim.* IX, 238—275). Aus den vielen Versuchen, welche sich in Kurzem nicht wiedergeben lassen, geht hervor, dass zwischen Dinatriumweinsäureäthyläther, Chloräthyl, den Umsetzungsproducten beider und Alkohol ein Gleichgewichtssystem existirt. Die Anwesenheit des Alkohols widersetzt sich der Reaction, wie die des Chloräthyls dieselbe begünstigt. Freund.

Zur Kenntniss des Formaldehyds, von G. Lösekann (*Chem. Ztg.* XIV, 1408). Durch Ausscheidung aus concentrirten wässrigen Formaldehydlösungen oder durch Eindampfen derselben, bis nach dem Erkalten Erstarrung eintritt, erhält man eine weisse Substanz von Butterconsistenz, welche als »Paraformaldehyd« bezeichnet wird. Zur Reinigung wurde das Product mit Alkohol verrieben und abgepresst, und, nachdem diese Operation mehrere Male wiederholt worden war, der Alkohol durch Aether verdrängt. Im Luftstrom getrocknet, wies die Substanz einen Gehalt von 91–92 pCt. Formaldehyd auf, während der Formel $6 \text{CH}_2\text{O}$, H_2O 90.9 pCt. entsprechen. Verfasser glaubt daher dem Paraformaldehyd folgende Constitution:



zuschreiben zu dürfen. Da der Körper bei vorsichtigem Erhitzen unter Wasserverlust in das sogenannte Trioxymethylen übergeht, ergibt es sich, dass in letzterem mindestens sechs Moleküle Formaldehyd polymerisirt sein müssen und daher der Name »Hexaoxymethylen« zu bevorzugen sei. — Durch Einleiten von Salzsäure in eine wässrige Lösung von Formaldehyd tritt Abscheidung einer oben auf schwimmenden, dünnflüssigen Substanz ein; beim Fractioniren gingen die ersten Tropfen bei 25° über, dann stieg das Thermometer schnell auf 65° . Die Destillation wurde unterbrochen, als eine Abscheidung von Hexaoxymethylen eintrat. Die ursprüngliche Substanz hatte einen Gehalt von 46.2 pCt. Salzsäure, das Destillat zeigte einen solchen von 43.9 pCt., der Rückstand 50.2 pCt. Durch Ausschütteln des letzteren mit wenig Wasser wurde ein Product erhalten mit 55.1 pCt. Salzsäure, während die Verbindung CH_2O , HCl 54.9 pCt. verlangt. Verfasser betrachtet die so gewonnene Substanz als Monochlormethylalkohol $\text{Cl} \cdot \text{CH}_2(\text{OH})$. — Die beim Einleiten von Salzsäure in den Formaldehyd zuerst sich abscheidenden Antheile stellen eine Vereinigung von zwei Molekülen Formaldehyd und einem Molekül Salzsäure dar. Man kann daher dieses Additionsproduct als Oxychlormethyläther $(\text{OH})\text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$ betrachten. Für das Hexamethylenamin wird die Formel



als möglich hingestellt.

Freund.

Zur Kenntniss der Induline, von E. Istel (*Chem. Ztg.* XIV, 1535). Durch Erhitzen von $2\frac{1}{2}$ Theilen salzsaurem Anilin mit 1 Theil salzsaurem Amidoazobenzol und 6 Theilen Wasser auf $70\text{--}80^\circ$ lässt sich ein Indulin gewinnen; als Nebenproduct entsteht bei dieser Operation ein graufärbendes Spritnigrosin.

Freund.

Ueber das Terpen der Massoyrinde, von R. Woy (*Arch. d. Pharm.* 228, 687—690). Die Abhandlung enthält eine Erwiderung auf die von Wallach (*diese Berichte* XXIII, Ref. 641) gegen eine Arbeit des Verfassers erhobenen Einwände (vergl. auch *diese Berichte* XXIII, Ref. 203).

Freund..

Ueber das Suberin und die Zellen des Korks, von F. A. Flückiger (*Arch. d. Pharm.* 228, 690—700). Die Abhandlung enthält die Resultate, zu welchen Gilson bei einer auf des Verf. Anregung unternommenen Untersuchung des Korks gelangt ist. — Fein zertheilter, zuvor mit Natriumcarbonat gereinigter Kork giebt schon in $\frac{3}{4}$ Stunden sein Suberin vollständig an eine dreiprocentige alkoholische Kalilösung ab, wobei auch das einstweilen noch nicht genug erforschte Cerin mitgeht. Indem Gilson die Flüssigkeit bei Siedehitze filtrirte, erhielt er bei der Abkühlung einen Niederschlag und eine Flüssigkeit F. Den ersteren kochte er mit Wasser aus, welches verschiedene, nicht weiter untersuchte Kaliumsalze wegführte und eine Masse zurückliess, aus der durch Krystallisation das Kaliumsalz der von Kügler entdeckten Phellonsäure gewonnen wurde. Die Flüssigkeit F, vom Alkohol befreit, mit Wasser verdünnt und mit Salzsäure versetzt, gab einen halbflüssigen Niederschlag; aus der davon abgossenen Flüssigkeit wurde Glycerin gewonnen. Den Niederschlag löste Gilson in Aether, wusch die Salzsäure mit Wasser weg, entfernte den Aether, löste den Rückstand in Alkohol und kochte die Auflösung mit gepulvertem Kalicarbonat, bis sie alkalisch war, worauf sie mit einer alkoholischen Lösung von Magnesiumchlorid vollständig gefällt wurde. Der Niederschlag besteht aus dem Salze einer Säure, welche von Gilson als Phloionsäure bezeichnet wird. Aus der davon abgossenen Flüssigkeit wurde schliesslich noch die halbflüssige Suberinsäure isolirt. Die Phellonsäure wurde aus Chloroform in mikroskopischen Nadeln vom Schmelzpunkt 95—96° erhalten; Gilson ertheilt ihr die Formel $C_{22}H_{43}O_3$. Durch Erhitzen auf 180° oder mit Salzsäure auf 105° geht sie in ein Anhydrid, $C_{44}H_{84}O_5$, über, welches bei 102° schmilzt. Ausser den schon beschriebenen Salzen wurde noch das krystallisirte Kalisalz durch Behandlung einer alkoholischen Lösung der Säure mit Kaliumhydroxyd in der Wärme bereitet. Die neu gewonnene Phloionsäure krystallisirt aus heissem Wasser in Nadeln. In kaltem Wasser ist sie unlöslich, schwer löslich in Chloroform und Aether, leicht in Alkohol. Schmelzpunkt 62—63°. Gilson ertheilt ihr die Formel $C_{22}H_{42}O_8$. Von Salzen wurden untersucht das Kalium-, Baryum-, Silber- und Magnesiumsalz. Die Suberinsäure bildet in gelinder Wärme eine mit Alkohol, Aether, Chloroform, nicht mit Petroläther mischbare Flüssigkeit. Die Alkalisalze sind in Wasser und Alkohol löslich; die Analysen weisen auf die Formel $C_{17}H_{30}O_3$.

Durch Erhitzen geht die Säure in eine feste, durchsichtige, unlösliche Masse über, die dieselbe Zusammensetzung aufweist. Zum Schluss wird noch folgender Farbreaction der Phellonsäure gedacht: bringt man die mit einer verdünnten, weingeistigen Jodlösung befeuchtete Säure mit Schwefelsäure zusammen, so entsteht eine schöne, rothviolette Färbung. Die Suberinlamelle der Korkzellen von *Quercus Suber* nimmt, mit wässriger Kalilauge behandelt, rothviolette Färbung an. Diese Färbung ist nicht, wie früher angenommen wurde, durch Cellulose, sondern durch Phellonsäure bedingt.

Freund.

Ueber die Bestandtheile des Creolin-Pearson, von Max Pfrenger (*Arch. d. Pharm.* 228, 701—713). Das Creolin besteht nach den Untersuchungen des Verfassers im Wesentlichen aus Phenolen (12.6 pCt.), Kohlenwasserstoffen (44.9 pCt.), aus Harz (32.4 pCt.); ausserdem sind noch geringe Mengen (2.7 pCt.) basischer Stoffe darin enthalten. Die Phenole bestehen aus Spuren von Phenol, aus *o*-Kresol und *m*-Kresol in der Hauptmenge, ferner aus *m*-Xylenol (1.3.4), sowie aus etwas *o*-Xylenol. Die Kohlenwasserstoffe werden zum kleinen Theil aus den höheren Homologen des Benzols, die von 160—190° sieden, gebildet, in der Hauptmenge aber von Naphtalin, α -Methylnaphtalin, Acenaphten und Anthracen. Die Basen gehören zum grössten Theil der Chinolingroupen an.

Freund.

Die Phenole des Birkenholztheers, von Max Pfrenger (*Arch. d. Pharm.* 228, 713—719). Der Birkenholztheer enthält der Hauptmenge nach Guajakol und Kresol (1.3.4), ferner etwas Kresol und Xylenol (1.3.4).

Freund.

Ueber schwefelhaltige ätherische Oele, von F. W. Semmler (*Arch. d. Pharm.* 229, 1—31, siehe diese *Berichte* XXIII, 3530). Zur Untersuchung gelangte das Rohöl der *Asa foetida*, welches bei 9 mm Druck von 40—165° destillirte. Isolirt wurden aus demselben folgende Körper. 1) Ein Terpen $C_{10}H_{16}$ vom specifischen Gewicht 0.8602 bei 10°. Dasselbe dreht 32° 30' rechts bei 100 mm Säulenlänge und ist wahrscheinlich identisch mit dem Pinen. Begleitet wird dieses Terpen, welches ein flüssiges Additionsproduct $C_{10}H_{16}Br_2$ liefert, von einer geringen Menge eines anderen, das ein festes Tetrabromid, $C_{10}H_{16}Br_4$, bildet. Diese Terpene finden sich in der ersten bis 65° siedenden Fraction des Rohöls und betragen etwa 6—8 pCt. des letzteren. 2) In dem bei 80—84° übergehenden Theile ist ein Disulfid $C_7H_{14}S_2$ enthalten. Spec. Gew. 0.9721 bei 15°. Es dreht 12° 30' links bei 100 mm Säulenlänge. Mit Quecksilberchlorid behandelt, liefert es einen krystallinischen Niederschlag $C_7H_{14}S_2 \cdot 2HgCl_2$. Bei der Destillation mit Zinkstaub wird es zu dem Monosulfid, $C_7H_{14}S$ reducirt. Das Disulfid ist im Rohöl zu 45 pCt. enthalten. 3) In der

Fraction 120—130° befindet sich das Disulfid $C_{11}H_{20}S_2$ (20 pCt. des Rohöls). Spec. Gew. bei 14° = 1.021. Sdp. 126—127° bei 9 mm Druck. Drehungsvermögen: 18° 30' links. Es ist ein farbloses, leicht bewegliches Oel, welches in die Allylreihe gehört und durch Zinkstaub in die Verbindung $C_{11}H_{20}S$ übergeführt wird. 4) Die vierte Fraction von 133—145° enthält einen schwefelfreien Körper $(C_{10}H_{16}O)_n$, welcher das spec. Gew. 0.9639 bei 22° besitzt und 16° nach links dreht. Er findet sich zu 20 pCt. vor. Derselbe siedet unter gewöhnlichem Druck gegen 300°. Durch Behandlung dieses Oeles mit Natrium entsteht ein farbloses Sesquiterpen $C_{15}H_{24}$, welches unter 9 mm Druck bei 123° siedet. Spec. Gew. = 0.9241 bei 15°. Dasselbe liefert das bei 116° schmelzende Hydrochlorid $C_{15}H_{24} \cdot 2HCl$ und ist mit dem von Wallach aus Cubebenöl isolirten Sesquiterpen identisch. 5) Ferner finden sich noch geringe Mengen von zwei anderen Disulfiden: $C_8H_{16}S_2$, Sdp. 92—96° unter 9 mm Druck und $C_{10}H_{18}S_2$, Sdp. 112—116°.

Freund.

Ueber die giftigen Bestandtheile des Timbo's, eines brasilianischen Fischgiftes, von Franz Pfaff (Arch. d. Pharm. 229, 31 bis 48). Mit dem Namen »Timbo« bezeichnet man in Brasilien verschiedene Pflanzen, welche von den Eingeborenen zur Betäubung von Fischen Verwendung finden. Die von dem Verfasser untersuchte Droge stammt von einer zu den Leguminosen gehörigen Pflanze. Die Extraction wurde mit Alkohol vorgenommen, welcher beim Concentriren eine syrupöse Masse hinterliess. Letztere wurde nach dem Waschen mit Wasser in Aether gelöst und diese Lösung durch Behandlung mit Soda entfärbt. Beim Verdunsten des Aethers hinterbleibt eine im Exsiccator über Schwefelsäure fest werdende, amorphe Masse, das Rohtimboïn. Ausbeute 1.89 pCt. Bei einer zweiten Darstellung wurde der alkoholische Auszug mit Bleiessig gefällt, das Filtrat mit Natriumsulfat entbleit, neutralisirt und stark eingedampft. Die ausgeschiedene syrupöse Masse wurde, wie oben angegeben, weiter behandelt. Bei der Behandlung des Rohtimboïns mit wenig kaltem Alkohol bleiben einige Krystallnadeln (A) ungelöst zurück. Die nach Verdampfung des alkoholischen Filtrats hinterbleibende Masse wurde mit Petroläther extrahirt, welcher ein gelbgefärbtes Oel (B) zurücklässt. Das in Petroläther Unlösliche wurde durch wiederholtes Auflösen in Benzol und Ausfällen mit Petroläther gereinigt und schliesslich reines »Timboïn« in Form von sandigen, krystallinischen Körnern gewonnen, die bei circa 83° schmelzen. Analyse und Moleculargewichtsbestimmung weisen auf die Formel $C_{27}H_{26}O_8$. In Aether, Alkohol, Benzol, Eisessig, Toluol und besonders in Chloroform ist die Substanz leicht löslich, schwer in Petroläther, unlöslich in Wasser. Die alkoholische Lösung wird weder durch Jodlösung noch durch Gerbsäure gefällt. Die vorher erwähnten Krystallnadeln (A) stellen

Anhydrotimboïn, $C_{27}H_{24}O_7 + \frac{1}{2}aq$, vor. Bestätigt wurde diese Auffassung durch das Experiment, indem es gelang, das Timboïn durch Erhitzen mit Salzsäure und Alkohol in jene Verbindung überzuführen. Dieselbe ist nicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol, Aether, Ligroïn und Benzol, etwas leichter in Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Der Schmelzpunkt der ganz reinen Substanz liegt bei $215-216^{\circ}$. Die toxischen Eigenschaften gehen bei der Verwandlung des Timboïns in die Anhydroverbindung verloren. Durch energische Bromirung des Anhydrotimboïns wurde ein bei $259.5-260^{\circ}$ schmelzendes Product gewonnen (C = 48.5, H = 3.45, Br = 28.2 pCt.), welches einen Schluss auf die Zusammensetzung des Ausgangsproductes nicht zulässt. Das weiter oben erwähnte ölige Product (B) wurde durch Destillation mit Dampf gereinigt und gab bei der Analyse Zahlen, die auf die Zusammensetzung $C_{10}H_{16}O$ deuten. Verfasser hat dieser campherähnlichen Substanz den Namen »Timbol« gegeben.

Freund.

J. van de Moer's Untersuchung über Cytisin und über die Identität von Ulexin und Cytisin, mitgeteilt von P. C. Plugge (*Arch. d. Pharm.* 229, 48—68). Da Cytisin, im Gegensatz zu den von Husemann und Marmé gemachten Angaben, in Chloroform leicht löslich ist, lässt sich nach van de Moer's Beobachtungen das Cytisin leicht gewinnen, wenn man das wässerige Extract der zerquetschten Samen von *Cytisus Laburnum* nach dem Concentriren und darauf folgender Reinigung mittelst Bleiacetats, alkalisch macht und wiederholt mit Chloroform ausschüttelt. Man destillirt alsdann den grössten Theil des Chloroforms ab und erhält auf Zusatz von Aether das Cytisin in reinem Zustande. Die freie Base fällt aus den Salzlösungen der Schwermetalle die Hydroxyde und setzt Ammoniak aus seinen Verbindungen in Freiheit. Der Schmelzpunkt wurde bei $150-151.5^{\circ}$ beobachtet. Eine sehr empfindliche Reaction giebt das Cytisin oder seine Salze mit einer Lösung eines Ferrysalzes. Es entsteht dabei eine Rothfärbung, die auf Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd verschwindet um alsdann bei Erwärmung sich in Blau zu verwandeln. Die Löslichkeit der Base in Chloroform ermöglicht, in Verbindung mit der eben erwähnten Farbreaction den Nachweis des Cytisins bei Vergiftungsfällen. Die Analysen der freien Base führten zur Formel $C_{11}H_{16}N_2O$. Zum Schluss wird die Identität des in *Ulex europaeus* L. aufgefundenen Ulexins mit dem Cytisin nachgewiesen. (Siehe auch: Buchka u. Magelhaas, *diese Berichte* XXIV, Ref. 253 und 674).

Freund.

Notiz über Angelicasäure, von Ernst Schmidt (*Arch. d. Pharm.* 229, 68—71). Verfasser hat Präparate von Angelicawurzel, die vor vielen Jahren bereitet worden sind, neuerdings untersucht und dabei gefunden, dass durch das Aufbewahren allein eine Umwandlung der Angelicasäure in Methylcrotonsäure nicht erfolgt.

Freund.

Ueber das Triazobenzol, von G. Oddo (*Gazz. chim.* XX, 798 bis 802). Durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf Diazobenzolperbromid entsteht in quantitativer Ausbeute Triazobenzol nach der Gleichung: $C_6H_5N_2Br_3 + 2 C_6H_5N_2H_3 = C_6H_5N_3 + C_6H_4Br \cdot NH_2$, $HBr + C_6H_5N_2H_3 \cdot HBr$. Man verfährt zweckmässig so, dass man Diazobenzolperbromid aus Diazobenzolchlorid durch Brom fällt und alsbald unter Eiskühlung Phenylhydrazin hinzufügt und über Nacht sich selbst überlässt. Durch Filtration, Destillation im Dampfstrom und schliesslich durch Destillation unter vermindertem Druck wird die Substanz gereinigt. Das spec. Gewicht des Triazobenzols wurde $d_{20} = 1.12399$, der Brechungsindex für gelbes Licht $n_D = 1.5597$ gefunden. Ein Vergleich der physikalischen Eigenschaften zeigt, dass das Triazobenzol ebenso wie die substituirten Triazobenzole den entsprechenden halogensubstituirten Benzolen ähnlich nahe steht, wie die Curtius'sche Stickstoffwasserstoffsäure den Halogenwasserstoffsäuren.

Foerster.

Ueber ein neues aus dem Extract von Chrysanthemum erhaltenes Alkaloid, von F. Marino-Zuco (*Atti d. R. Acc. d. Lincei Rndst.* 1890, I. Sem., 571—575). Aus den Blüten von *Chrysanthemum cinerariaefolium* zieht Aether ein Paraffin und ein höheres Homologes des Cholesterins von der Formel $C_{28}H_{48}O$ aus. Die durch Aether erschöpften Blüten wurden mit heissem Alkohol ausgezogen. Derselbe hinterliess reichliche Mengen einer halbfüssigen Masse, von welcher, nachdem durch Aether die fettartigen Substanzen entfernt waren, heisses Wasser den grössten Theil auflöst. Es hinterbleibt eine feste, amorphe, röthliche Substanz, welche in Aether unlöslich, in Alkohol schwer löslich ist und bei der trockenen Destillation neben phenolartigen Producten ein prächtig azurblaues Oel giebt. Der wässrige Auszug wird durch essigsäures Blei von Gerb- und Extractivstoffen, sowie von einem Glucosid befreit. Das letztere lässt sich in Gestalt von Nadelchen erhalten, welche, wenn sie rein sind, in Wasser unlöslich, in Alkohol und Eisessig schwer löslich sind und mit Salzsäure in Zucker und einen goldgelben, flockigen, in Alkohol und kaustischen wie kohleensuren Alkalien leichtlöslichen, in Wasser und Säuren unlöslichen Körper gespalten werden. Das Filtrat vom Bleiniederschlag wird nach Entfernung des überschüssigen Bleis mit Salzsäure eingedampft; der Rückstand wird mit absolutem Alkohol aufgenommen, die erhaltene Lösung eingedampft und dies wiederholt, bis der Rückstand in Alkohol vollkommen löslich ist. Aus der wässrigen Lösung desselben fällt Goldchlorid ein flockiges Goldsalz einer Base. Dasselbe wird durch Schwefelwasserstoff zersetzt, filtrirt, abgedampft und aus der gereinigten Lösung des Rückstandes auf's Neue gefällt. Nun löst man zur Entfernung noch vorhandenen Calcium-

sulfats in Alkohol, verdünnt mit dem doppelten Volumen Aether, filtrirt, dampft ab und krystallisirt das erhaltene Goldsalz aus Wasser um. Das Salz hat die Formel $C_{14}H_{30}O_3N_2Cl_2, 2AuCl_3$, das Chlorhydrat der entsprechenden Base, des Chrysanthemins, ist sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether; in seiner wässrigen Lösung erzeugen Platinchlorid, Pikrinsäure, Gerbsäure, Phosphorwolframsäure, Quecksilberchlorid keine Niederschläge; Kaliumwismuthjodid giebt einen gelben, Kaliumquecksilberjodid einen gelblichweissen, Natriumplatinjodid einen braunen Niederschlag. Die freie Base wurde noch nicht in reinem Zustande gewonnen.

Foerster.

Einwirkung von Glycerin auf Eialbumin, von V. Grandis (*Atti d. R. Acc. d. Lincei Rendet.* 1890, II. Sem., 138—145). Berthelot hat bereits vor geraumer Zeit gefunden, dass Glycerin bei Gegenwart von Eiweiss in Zucker umgewandelt wird. Fügt man zu der mit Glycerin gekochten Lösung von Eialbumin das 10fache Volumen Alkohol und etwas Aether, so scheidet sich ein weisser, flockiger Körper ab. Derselbe wird beim Kochen mit Wasser, in welchem er sich, namentlich in der Wärme, reichlich löst, nicht coagulirt, auch Essigsäure oder Salzsäure verändern seine Lösung nicht. Concentrirte Kochsalz- oder Glaubersalzlösung bringen keine Trübung hervor; setzt man nun aber einen Tropfen Essigsäure hinzu, so fallen Flocken aus, welche sich beim Erwärmen lösen und beim Erkalten wieder ausscheiden. Salpetersäure bringt eine Fällung hervor, welche sich beim Erwärmen wieder löst; macht man die Lösung alkalisch und fügt etwas Kupfersulfat hinzu, so erhält man eine schön violette Färbung. Durch die anderen Reagentien auf Eiweisskörper wird der Körper stets in der für diese bekannten Weise gefällt. Die bei 100° getrocknete Substanz enthielt nach Abzug der Asche im Mittel 49.07 pCt. Kohlenstoff, 7.67 pCt. Wasserstoff, 12.00 pCt. Stickstoff. Während die vorbeschriebenen Reactionen den Körper als Hämalbumose erscheinen lassen konnten, kann man das Analysenergebniss damit nicht in Einklang bringen; man müsste ja dann auch eine hydratisirende Wirkung des Glycerins annehmen, welche bisher noch nirgends beobachtet ist. Zur Umwandlung des coagulirbaren Eiweisses in nicht coagulirbares bedarf es keiner erhöhten Temperatur; bei längerer Einwirkungsdauer des Glycerins geht der Process auch bei gewöhnlicher Temperatur vor sich, und die Umwandlung wird bei Anwesenheit von genügenden Mengen Glycerin eine vollständige. Bei Anwendung unreinen Glycerins geht die Reaction nicht von Statten. Wird durch Glycerin verändertes Eiweiss in Wasser gelöst und die Lösung mit wenig Alkohol versetzt, so erscheinen nach mehreren Monaten glänzende, rhombische Blättchen, von denen die grösseren gekrümmte Flächen bilden; sie sind unlöslich in warmem Wasser, Schwefelsäure und concentrirtem

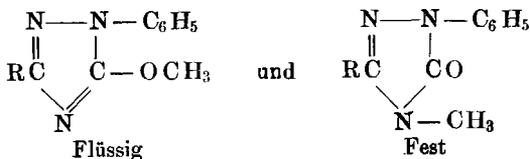
Alkali; ihre Menge war zu einer eingehenden Untersuchung aber bisher zu gering.

Foerster.

Ueber die Synthese des *c*-Aethylpyrrols, von U. Zanetti (*Atti d. R. Acc. d. Lincei Rendct.* 1890, II. Sem., 206—208). Es hat sich herausgestellt, dass das beim Behandeln von Pyrrolkalium mit Jodäthyl neben *n*-Aethylpyrrol entstehende *c*-Aethylpyrrol (*diese Berichte* XXII, 2517) mit dem von Dennstedt und Zimmermann (*diese Berichte* XIX, 2189) durch Einwirkung von Paraldehyd auf Pyrrol bei Gegenwart von Zinkchlorid dargestellten *c*-Aethylpyrrol identisch ist. Man braucht das entsprechende Acetylderivat nur mit Benzaldehyd und wässrigem Kali eine halbe Stunde am Rückflusskühler zu kochen, um es in das entsprechende Cinnamylderivat zu verwandeln, welches sich leicht identificiren lässt. Gleichzeitig hat sich ergeben, dass ein anderes *c*-Aethylpyrrol bei obiger Reaction ausserdem nicht entsteht.

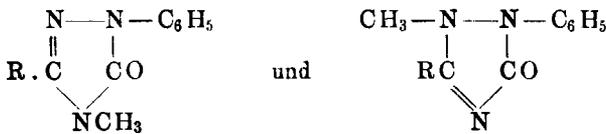
Foerster.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf Acety lurethan-1-Phenyl-3-methyl-5-pyrodiazolon und seine Derivate, von A. Andreocci (*Atti d. R. Acc. d. Lincei Rendct.* 1890, II. Sem., 209—213). Das früher (*diese Berichte* XXII, Ref. 737) beschriebene 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrodiazolon giebt ein Mononitroderivat, welches bei 210° sublimirt, bei 296—297° schmilzt und in Nadeln krystallisirt. Bei der Oxydation mit Permanganat giebt das Diazolon die 1-Phenyl-5-pyrodiazolon-3-carbonsäure, welche in kleinen Prismen krystallisirt. Ihr Mononatriumsalz (Na in CO₂H) ist in warmem Wasser wenig löslich, das Dinatriumsalz ist sehr leicht löslich; Silbernitrat fällt aus den Lösungen beider Salze dasselbe Disilbersalz. Bei 174—180° spaltet die Säure Kohlensäure ab, und es entsteht 1-Phenyl-5-pyrodiazolon, Nadeln vom Schmp. 182—183°. Chlorhydrat und Platinsalz dieser Substanz sind sehr leicht dissociirbar. Behandelt man die Silbersalze von Phenylpyrodiazolon resp. von Phenylmethylpyrodiazolon bei gewöhnlicher Temperatur mit Jodmethyl, so erhält man ein flüssiges, durch Salzsäure leicht verseifbares Mono- resp. Dimethylphenylpyrodiazolon. Methylirt man jedoch bei 140—170° bei Gegenwart von Methylalkohol, so erhält man feste, den vorigen isomere Verbindungen, welche auch durch rauchende Salzsäure nicht mehr angegriffen werden. Die flüssigen Methylirungsproducte gehen beim Erhitzen auf 200° in die festen Verbindungen über. Es erscheint zweifelhaft, ob diesen Substanzen die Formeln:



[14*]

oder analog dem Antipyrin die Formeln:



zu geben sind. Das feste 1-Phenylisomethyl-5-pyrodiazolon krystallisirt aus Wasser in Nadeln (Schmp. 94—95°) und giebt ein durch Wasser leicht dissociirbares Chlorhydrat, sowie ein saures Silbersalz, ganz wie das Phenylmethylpyrodiazolon. Festes Phenyl-dimethylpyrodiazolon bildet lange, spitzwinklige Prismen vom Schmp. 83°. — Phosphorpentachlorid substituirt bei 150—170° im Phenylmethylpyrodiazolon 1 H durch 1 Cl und giebt $\text{C}_9\text{H}_8\text{OClN}_3$, Nadeln vom Schmp. 246.5—247.5°. Phosphorpentachlorid wirkt bei Anwesenheit von Phosphortrichlorid wasserentziehend, ebenso wie Phosphorpenoxyd, indem sich der Körper $\text{C}_9\text{H}_8\text{N}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_9\text{H}_8\text{N}_3$ bildet, welcher aus Essigäther in schönen, hexagonalen Tafeln vom Schmp. 140—141° krystallisirt. — Phosphorpentasulfid wirkt auf Phenylmethyl- und Phenyl-dimethylpyrodiazolon in noch nicht näher aufgeklärter Reaction reducirend ein, indem aus beiden Körpern die Base $\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_3$ unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff und Methylsulfid entsteht. Die Base krystallisirt aus Wasser in sehr langen Prismen vom Schmp. 86—87°, ist mit Wasserdampf flüchtig und bereits unter 100° sublimirbar. Chlorhydrat und Chloroplatinat sind stabil. Der Körper ist eine tertiäre Base; das Jodmethylat schmilzt bei 185—186°; die entsprechende quaternäre Base und ihre Salze könnten leicht erhalten werden; die Base löst Thonerde, ihr Platinsalz krystallisirt aus warmem Wasser in regulären Octaëdern. Eine ganz analoge Base, $\text{C}_8\text{H}_7\text{N}_3$, erhält man aus Phenylpyrodiazolon oder aus Phenylisomethylpyrodiazolon beim Behandeln mit Phosphorpentasulfid. Die Base bildet Prismen vom Schmp. 42°, ihr Jodmethylat schmilzt bei 142—145°, die entsprechende quaternäre Base ist der oben erwähnten durchaus analog.

Foerster.

Einwirkung von Phtalsäureanhydrid auf Amidoterpentin, von L. Pesci (*Gazz. chim.* XXI, 1—4). Giesst man Amidoterpentin auf Phtalsäureanhydrid, so findet eine heftige Reaction unter starker Wärmeentwicklung statt; bei 150° entwickelt sich Wasser, und es entsteht das aus Lignoïn in rechtwinklichen Tafeln krystallisirende Pinenphtalimid, $\text{C}_8\text{H}_4(\text{CO})_2\text{NC}_{10}\text{H}_5$. Dasselbe schmilzt bei 90 bis 100°, ist unlöslich in Wasser, aber leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Aether; in ätherischer Lösung ist $[\alpha]_D = -35^\circ 38'$. Der Körper löst sich in warmer Kalilauge; beim Erkalten krystallisirt das Calciumsalz der Pinenamidophtalsäure in Nadeln. Die

freie Säure wird aus der Lösung in Alkali durch Salzsäure gefällt und krystallisirt aus ihrer Lösung in Chloroform auf Zusatz von Ligroin in schönen Nadeln vom Schmp. 109 — 111°, die wenig beständig sind. Das Silbersalz ist amorph.

Foerster.

Ueber das *p*-Propylisopropylbenzol, von M. Fileti (*Gazz. chim.* XXI, 4—22). Das *p*-Propylisopropylbenzol wird dargestellt, indem man 25 g *p*-Bromcumol mit 31 g Propylbromid und 9 g Natrium in 50 g wasserfreiem Aether zusammenbringt und die Reaction durch Erwärmen in lauem Wasser einleitet; ist die Reaction eingetreten, so sorgt man zunächst durch gute Kühlung dafür, dass sie nicht zu stürmisch wird; schliesslich erwärmt man einige Stunden auf dem Wasserbade, fügt neue 3 g Na und 8 g Propylbromid hinzu und erwärmt auf's Neue. Nach Verjagen des Aethers fractionirt man den Rückstand und fängt den zwischen 210 — 220° übergehenden Antheil gesondert auf. (Ausbeute 59 pCt. der Theorie). *p*-Propylisopropylbenzol siedet unter 745.45 mm Druck bei 213.5 — 215.5°. Bei der Oxydation mit Salpetersäure (spec. Gew. 1.3), die mit dem gleichen Vol. Wasser verdünnt ist, giebt das *p*-Propylisopropylbenzol nur *p*-Propylbenzoësäure und Terephtalsäure. Durch Salpetersäure (spec. Gew. 1.48) erhält man ein öliges, nicht unzersetzt destillirbares Mononitroproduct. In demselben scheint ein Gemenge zweier isomeren Körper vorzuliegen, da bei der Reduction zwei Amidoderivate entstehen, von denen allerdings nur das zweite analysirt werden konnte. Die eine von geringerer Menge entstehende Base siedet zwischen 240 und 260°, ihr Acetylderivat bildet perlmutterglänzende Blättchen vom Schmp. 87—88°. Die zweite Base siedet bei 260—265°, ihr Acetylderivat krystallisirt in langen Nadeln, Schmp. 70—71°. Bei der Nitrirung des *p*-Propylisopropylbenzols mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1.51 entsteht ein öliges Dinitroproduct, welches mit Wasserdämpfen übergeht, aber für sich nicht unzersetzt destillirt werden kann. Durch Bromiren (50 g *p*-Propylisopropylbenzol, 53 g Brom und 5 g Jod) unter starker Kühlung entsteht ein bei 265° unter 738.6 mm Druck destillirendes Monobrompropylisopropylbenzol, welchem nach seinen Oxydationsproducten die Formel $C_6H_3 \cdot CH(CH_3)_2 \cdot Br \cdot CH_2C_2H_5$ zukommt. Oxydirt man nämlich mit Salpetersäure (spec. Gew. 1.38), welche mit dem gleichen Vol. Wasser verdünnt ist, in der Siedehitze kürzere Zeit (10 Std.), so erhält man *m*- und *o*-Brom-*p*-propylbenzoësäure; bei längerer Kochzeit (20 — 25 Std.) entstehen *m*-Bromcumin- und Bromtereptalsäure. Die beiden ersteren Säuren sind bislang noch nicht bekannt. Nachdem sie durch Wasserdampf aus der Reactionsmasse abgeschieden sind, gelingt ihre Bromirung durch eine systematisch fractionirte Krystallisation aus Petroleumäther, in welchem die *o*-Säure schwerer löslich ist. *o*-Brom-*p*-propylbenzoësäure

krystallisirt in langen Nadeln vom Schmp. 130—130.5°. Ihre Constitution ergibt sich für den Verfasser aus dem Umstande, dass bei weiterer Oxydation des ursprünglichen Kohlenwasserstoffes *m*-Bromcuminsäure entsteht, zu $C_6H_3 \cdot CO_2H \cdot Br \cdot C_3H_7$. Dann bleibt für die zweite Brom-*p*-propylbenzoësäure nur übrig, dass sie die *m*-Brom-*p*-propylbenzoësäure ist; dieselbe krystallisirt in mikroskopischen, rhombischen Blättchen, welche bei 108—109° schmelzen. Verfasser erkennt an, dass zur Klarstellung dieser Oxydationsvorgänge noch Manches fehlt. Wendet man bei der Bromirung des *p*-Propylisopropylbenzols überschüssiges Brom an, so erhält man ein flüssiges, nicht unzersetzt destillirbares Dibrom-*p*-propylisopropylbenzol. Nitrirt man dies mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1.51, so geht es in Dibromdinitro-*p*-propylisopropylbenzol über, wollige, farblose Nadelchen vom Schmp. 124—125°, welche in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, ausser in Petroleumäther, sehr leicht oder ziemlich leicht löslich sind. Sulfurirt man das *p*-Propylisopropylbenzol anfangs bei gewöhnlicher, später bei erhöhter Temperatur mit 75 g gewöhnlicher und 75 g rauchender Schwefelsäure auf 50 g Kohlenwasserstoff, so resultiren eine α - und eine β -Sulfosäure, welche sich durch ihre Magnesiumsalze trennen lassen, von denen das der ersteren Säure das schwerer lösliche ist. α -Propylisopropylbenzolsulfosäure ist eine zerfliessliche, krystallinische Substanz, welche bei 74° schmilzt und in Alkohol leicht löslich ist. Das Natriumsalz krystallisirt mit 4 H₂O, das Bleisalz sowie das Baryumsalz mit 1 H₂O, das Magnesiumsalz enthält 7 H₂O, das Zinksalz 8 H₂O. Das Chlorid der Säure ist flüssig; das Amid krystallisirt in langen Nadeln vom Schmp. 93 bis 94° aus Petroleumäther, das Anilid ist in Petroleumäther und Wasser unlöslich, in anderen Lösungsmitteln löslich und schmilzt bei 107—109°. Von der β -Propylisopropylbenzolsulfosäure wurde das Magnesiumsalz erhalten, welches mit 6 H₂O krystallisirt und sich sehr leicht in Wasser löst. Aus diesem Salz wurde das Chlorid und aus diesem das Amid der Säure gewonnen. Das letztere krystallisirt aus Schwefelkohlenstoff in perlmutterglänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 100—101° und ist sehr schwer löslich in Petroleumäther. Foerster.

Ueber *p*-Dipropylbenzol, von M. Fileti (*Gazz. chim.* XXI, 22—28). Das von Körner (*diese Berichte* XVI, 417) bereits dargestellte *p*-Dipropylbenzol gewann Verfasser in ähnlicher Weise wie das *p*-Propylisopropylbenzol (vergl. das vorhergehende Referat). Es erwies sich als zweckmässig, die bei einer Operation zur Verwendung kommenden Substanzmengen zu verdoppeln. Die Ausbeute betrug 60 pCt. der Theorie. Das *p*-Dipropylbenzol siedet unter 745.45 mm Druck bei 220—221°. Bei der Oxydation mit Salpetersäure (spec. Gew. 1.3), welche mit dem gleichen Vol. Wasser verdünnt ist, liefert das

p-Dipropylbenzol *p*-Propylbenzoësäure und Terephtalsäure neben einer kleinen Menge einer stickstoffhaltigen bei 172° schmelzenden Säure, welche mit Wasserdämpfen nicht flüchtig und in Benzol löslich ist. Schliesslich entsteht noch in sehr geringer Menge eine Säure, deren Methyläther bei 79° schmilzt. Beim Nitriren von Dibromdipropylbenzol mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1.51 erhält man ein Dinitrodibromdipropylbenzol, welches in farblosen, schiefwinklichen Prismen aus Petroleumäther krystallisirt; Schmp. 145°. Während Körner (loc. cit.) beim Sulfuriren von Dipropylbenzol nur eine Sulfosäure erhielt, gelang es dem Verfasser neben der mit der Körnerschen identischen α -Säure auch, wenngleich in geringer Menge, eine β -Sulfosäure in Gestalt ihres leicht löslichen Blei- resp. Magnesiumsalzes zu isoliren. Die Salze der α -Dipropylbenzolsulfosäure, von denen das Baryumsalz, entgegen früheren Angaben (loc. cit. und diese Berichte XVI, 2512) mit 1 H₂O krystallisirt, haben denselben Krystallwassergehalt wie die entsprechenden der α -Phenylisopropylbenzolsulfosäure (vergl. das vorhergehende Referat) und sind denselben wahrscheinlich isomorph. Das Amid wurde mit den von Remsen und Keiser beobachteten Eigenschaften (diese Berichte XVI, 2512) in schönen diamantglänzenden Rhomboëdern aus Schwefelkohlenstoff krystallisirt erhalten. Von der β -Dipropylbenzolsulfosäure wurde nur das Amid näher untersucht. Es krystallisirt in ähnlichen perlmutterglänzenden Blättchen, wie das Amid der β -Propylisopropylbenzolsulfosäure, schmilzt aber bei 106—107°. Foerster.

Derivate der Cuminsäure, von M. Fileti und F. Crosa (*Gazz. chim.* XX, 28—41). Die Verfasser haben bereits früher (diese Berichte XX, Ref. 140) durch Oxydation von Bromcymol die auch damals schon bekannte Metabromcuminsäure erhalten. Jetzt stellen sie dieselbe dar, indem sie 10 g Cuminsäure in 50 g Brom lösen, die Metabromcuminsäure auskrystallisiren lassen und diese nach wiederholtem Waschen mit Wasser aus verdünntem Alkohol umkrystallisiren. Der Schmelzpunkt der reinen Säure wird bei 150—151° gefunden. Das Magnesiumsalz bildet seideglänzende, in kaltem Wasser schwer lösliche Nadeln, welche 8 Mol. Wasser enthalten und dieselben bei 160° verlieren. Der Methyläther sowohl, wie das Chlorid der Säure sind Flüssigkeiten, welche nicht unzersetzt destilliren; das Amid ist in Alkohol und Aether löslich und krystallisirt aus Benzol in seideglänzenden Nadeln vom Schmp. 103—104°. Durch Nitrirung von 10 g Bromcuminsäure mit 250 g Salpetersäure (spec. Gew. 1.50) bei 60—70° und darauf folgendes Umkrystallisiren des durch Eingiessen in kaltes Wasser gefällten Productes aus heissem Benzol erhält man drei Mononitrobromcuminsäuren. Die erste vom Schmp. 238—239° krystallisirt beim Erkalten der benzolischen Lösung aus (s. u.); beim

Eindampfen der Mutterlauge erhält man grosse rhombische Prismen vom Schmp. 138—139°, und schliesslich schiessen aus den letzten Mutterlaugen Krystalle vom Schmp. 159—160° an.

s-o-Nitro-*m*-bromcuminsäure (Schmp. 138—139°) löst sich in Alkohol, Aether und Benzol, nicht aber in Petroleumäther; ihr Ammoniumsalz bildet breite, gelbe, in Wasser leicht lösliche Krystalle; das Magnesiumsalz krystallisirt in dünnen, hellgelben, in kaltem Wasser schwer löslichen Nadeln, welche ihre 4 Mol. Krystallwasser erst bei 200° verlieren. Die Constitution der Säure ist $C_6H_2 \cdot \overset{1}{CO_2}H \cdot \overset{3}{Br} \cdot C_3H_7 \cdot \overset{4}{NO_2}$; denn bei der Reduction mit Natriumamalgam giebt sie die von Widman (*diese Berichte* XIX, 270) beschriebene *o*-Amidocuminsäure. Reducirt man die ammoniakalische Lösung mit Eisenvitriol und krystallisirt nach dem Fälln mit Essigsäure aus verdünntem Alkohol um, so erhält man die *s-o*-Amido-*m*-bromcuminsäure, lange, glänzende, bräunliche Nadeln vom Schmp. 166—167°, die im Wasser schwer, in Alkohol leicht löslich sind. Diazotirt man diese Säure mit Aethylnitrit, so erhält man kleine, rhombische Prismen des Diazoamidoderivates, welches bei langsamem Erhitzen bei 134° schmilzt und durch starke Bromwasserstoffsäure in *p*-Dibromcuminsäure übergeht. Dieselbe krystallisirt aus Petroleumäther in triklinen Prismen vom Schmp. 148—149° und giebt durch Oxydation mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1.06 Paradibromterephthalsäure, Schmp. 315—316° (vergl. *diese Berichte* XXII, Ref. 234). Oxydirt man mit Salpetersäure von der Dichte 1.12, so erhält man *p*-Dibromnitroterephthalsäure, welche aus Wasser in dünnen, hellgelb gefärbten Blättchen vom Schmp. 257—258° krystallisirt. Nitriert man Dibromcuminsäure mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1.52, so resultirt *p*-Dibromnitrocuminsäure aus Wasser in glänzenden, gelben Blättchen vom Schmp. 199—200°. Dieselben sind in Benzol und Alkohol leicht, in Petroleumäther kaum löslich.

v-o-Nitro-*m*-bromcuminsäure, reinweisse Nadeln vom Schmp. 238—239°, welche in Wasser und Petroleumäther unlöslich, in Alkohol, Aether und warmem Benzol löslich sind. Das Ammoniumsalz bildet farblose, lange Nadeln. Da die vorliegende Säure ebenso wie die *s-o*-Nitro-*m*-bromcuminsäure bei der Reduction mit Natriumamalgam die bei 113—114° schmelzende *o*-Amidocuminsäure giebt, so ergiebt sich ihre Constitution zu $C_6H_2 \cdot \overset{1}{CO_2}H \cdot \overset{2}{NO_2} \cdot \overset{3}{Br} \cdot C_3H_7$. Durch Redaction mit Eisenvitriol und Ammoniak geht die Säure über in *v-o*-Amido-*m*-bromcuminsäure, welche aus verdünntem Alkohol in zugespitzten, sechsseitigen Prismen vom Schmp. 173—174° krystallisirt. Beim Diazotiren mit Aethylnitrit erhält man die bei 120° unter Zersetzung schmelzende Diazoamidoverbindung, welche mit starker Bromwasserstoffsäure in *o*-Dibromcuminsäure übergeht. Diese

scheidet sich aus Petroleumäther in rechtwinkligen, röthlichgelben Prismen vom Schmp. 128—129° ab, welche in Alkohol, Aether und Benzol leicht löslich sind. Die entsprechende Dibromterephthalsäure konnte nicht erhalten werden; durch Oxydation mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1.06—1.12 erhält man *o*-Dibromnitroterephthalsäure. Dieselbe krystallisirt aus Wasser, erweicht bei 275° und schmilzt bei 280—281°, in Alkohol ist sie löslich, in Benzol unlöslich.

m-Nitro-*m*-bromcuminsäure. Die aus den letzten benzolischen Mutterlaugen der Nitrirungsproducte der Metanitrocuminsäure anschliessenden Krystalle vom Schmp. 159—160° wurden in so geringer Menge erhalten, dass nur eine orientirende Analyse mit ihnen ausgeführt werden konnte. Dieselbe ergab, dass hier wahrscheinlich die dritte isomere Nitrobromcuminsäure $C_6H_2 \cdot CO_2H \cdot Br \cdot C_3H_7 \cdot NO_2$ vorliegt.

Foerster.

Ueber die Isopropylphenylglycolsäure und ihre Derivate, von M. Fileti und V. Amoretti (*Gazz. chim.* XXI, 41—52). Die bereits bekannte Isopropylphenylglycolsäure wird zweckmässig folgendermaassen dargestellt: 15 g Cuminaldehyd werden mit 9 g Cyankalium vermischt und mit Wasser befeuchtet. Auf das Gemisch lässt man langsam 13 g Salzsäure (spec. Gew. 1.20) tropfen, während man mit Eis kühlt; dann fügt man einen Ueberschuss von Salzsäure hinzu, lässt 24 Stunden stehen, wäscht mit Wasser und krystallisirt den Rückstand aus Benzol um, nachdem man vorher die aus dem Cuminaldehyd stammenden Verunreinigungen durch Wasserdampf abgeblasen hat. Das Magnesiumsalz der Säure ist in Wasser sehr schwer löslich und enthält 4 Mol. H_2O ; das ebenfalls in Wasser schwer lösliche Calciumsalz verliert sein $1\frac{1}{2}$ Mol. H_2O bei 150°. Der Methyläther krystallisirt aus Petroleumäther in Nadeln vom Schmp. 80°, der Aethyläther ist in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln ausser in Wasser sehr leicht löslich und schmilzt bei 40—41°. Durch 4stündiges Einschliessen mit concentrirtem alkoholischen Ammoniak bei 120—130° giebt er das Amid der Säure, welches aus Benzol in Nadeln vom Schmp. 116° krystallisirt. Isopropylphenylmethylglycolsäure, $C_6H_4 \cdot C_3H_7 \cdot CH \cdot OCH_3 \cdot CO_2H$, entsteht aus Isopropylphenylchloroessigsäure (s. u.) durch Natriummethylat; nach dem Verjagen des Methylalkohols krystallisirt auf Wasserzusatz das in kaltem Wasser schwer lösliche Natriumsalz der Säure $C_{12}H_{15}O_3Na + 2H_2O$. Die freie Säure schmilzt bei 52—53° und wird der Lösung des Natriumsalzes nach dem Ansäuern mit Aether entzogen. Isopropylphenyläthylglyoxylsäure ist eine viscose Flüssigkeit. Isopropylphenylacetylglycolsäure wird aus der Isopropylphenylglycolsäure durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid gewonnen; man krystallisirt das Reactionsproduct aus Petroleumäther und erhält Prismen vom

Schmp. 60 — 61^o, welche noch ein Molekül Wasser enthalten; dasselbe entweicht schon vor dem Schmelzen. Isopropylphenylchloroessigsäure entsteht beim Einschliessen der Isopropylphenylglycolsäure mit rauchender Salzsäure bei 130^o. Sie krystallisirt aus Petroleumäther in schiefen Prismen vom Schmp. 82^o und besitzt, wie die Isopropylphenylglycolsäure, einen süsslichen, anhaftenden Geruch. Die analoge Isopropylphenylbromessigsäure schmilzt bei 94 — 95^o. Isopropylphenylanilidoessigsäure entsteht aus den vorigen durch Kochen mit Anilin. Man nimmt mit Sodalösung das Reactionsproduct auf, schüttelt mit Aether aus und krystallisirt den nach Verdunsten des Aethers bleibenden Rückstand aus Benzol um. Die Säure löst sich nicht in Wasser, Petroleumäther und Chloroform, leicht in Alkohol, Aether, Benzol; Schmp. 145 — 146^o. Durch Oxydation mit verdünnter Permanganatlösung wird die Isopropylphenylglycolsäure in schwach alkalischer Lösung zu Isopropylbenzoylameisensäure oxydirt; man entzieht dieselbe der wässrigen Lösung mit Aether und krystallisirt aus heissem Chloroform, in welchem sich der Körper langsam löst. Die Säure löst sich leicht in Alkohol und Aether, in den meisten übrigen Lösungsmitteln jedoch wenig oder gar nicht; Schmp. 106 — 107^o. Das Calciumsalz bildet spitzwinklige Prismen, welche 2 Mol. Wasser enthalten; es löst sich leicht in Wasser, ebenso das Baryumsalz, noch leichter lösen sich das Zinksalz und das Magnesiumsalz. Der Aethyläther ist flüssig; aus ihm kann man das Amid erhalten als ein krystallinisches Pulver vom Schmp. 189^o, welches sich nur in Alkohol und Chloroform löst. Isopropylphenylisonitrosoessigsäure entsteht aus der vorigen Säure durch Einwirkung von Hydroxylamin und bildet farblose Prismen vom Schmp. 124^o, welche in Wasser, Alkohol und Aether löslich sind. Foerster.

Ueber Homocuminsäure und Homoterephtalsäure, von M. Fietti und G. Basso (*Gazz. chim.* XXI, 52 — 63). Aus der Isopropylphenylglycolsäure (vergl. das vorhergehende Referat) kann man leicht durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor zu der bereits früher gelegentlich erhaltenen Homocuminsäure, $C_6H_4 \cdot C_3H_7 \cdot CH_2CO_2H$, gelangen. Zweckmässiger führt man die Reduction durch Kochen mit Zinn und Salzsäure aus, trennt das sich abscheidende, bald erstarrende Oel von der Flüssigkeit, lässt ölige Verunreinigungen durch Fliesspapier aufsaugen, löst in Petroleumäther, wodurch unangegriffenes Ausgangsmaterial abgeschieden wird, dampft ein und krystallisirt nöthigenfalls aus Wasser um. In anderen Lösungsmitteln ist die Säure sehr leicht löslich; der Schmp. wurde bei 51 — 52^o beobachtet. Das Baryumsalz enthält 4, das Calciumsalz 3, das Magnesiumsalz 4 Mol. Krystallwasser; die beiden ersteren sind in Wasser schwerer, das letztere leichter löslich. Der Methyläther siedet bei

255 — 257°; der Aethyläther bei 264 — 265°; das Chlorid ist flüssig; das Amid krystallisirt aus Benzol in 8seitigen Blättchen vom Schmp. 170°; das Anilid aus Petroleumäther in Blättchen vom Schmp. 104°. Durch Brom geht die Homocuminsäure in *p*-Dibromhomocuminsäure, $C_6H_2CH_2.CO_2H.Br.C_3H_7.Br$, über, welche aus Petroleumäther in Blättchen vom Schmp. 92° krystallisirt, in Wasser unlöslich, in den gewöhnlichen anderen Lösungsmitteln aber leicht löslich ist. Ihr Baryumsalz krystallisirt mit 5, ihr Magnesiumsalz mit 8 Mol. Krystallwasser; der Methyläther siedet bei 325 — 326°; das Chlorid ist eine farblose Flüssigkeit; das Amid bildet, aus verdünntem Alkohol oder aus Petroleumäther krystallisirt, glänzende Blättchen vom Schmp. 153°. Oxydirt man die Dibromhomocuminsäure mit Permanganat, so entsteht *p*-Dibromcuminsäure (Schmp. 148—149°, vergl. das vorletzte Referat) neben einer *p*-Oxypropyl-*p*-dibrombenzoesäure, welche aus verdünntem Alkohol in schiefwinkligen Prismen vom Schmp. 214 — 215° krystallisirt. Die Säure enthält ein Hydroxyl in der Propylgruppe; beim Kochen mit Salzsäure geht sie in eine neue, wahrscheinlich ungesättigte Säure vom Schmp. 149° über, welche in triklinen Prismen krystallisirt. — Homocuminsäure wird leicht durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure zu Homoterephtalsäure oxydirt. Dieselbe krystallisirt nach beendigter Reaction grossentheils aus; zur vollständigen Reinigung muss man sie in den Methyläther überführen und aus diesem zurückgewinnen. Die Säure ist in kaltem Wasser wenig, in heissem Wasser und in Alkohol leichter löslich, in den anderen gewöhnlichen Lösungsmitteln ist sie nicht oder kaum löslich. Sie schmilzt bei 237° und sublimirt bei dieser Temperatur schon theilweise. Die von Paternò und Spica früher (*diese Ber.* X, 1746) aus Propylisopropylbenzol erhaltene, als Homoterephtalsäure angesprochene Säure war unreine Terephtalsäure. Das Baryumsalz krystallisirt mit 1 H₂O und ist in Wasser löslich; der Methyläther siedet bei 300 — 302°, der Aethyläther bei 312 — 313°. Das Chlorid ist flüssig; das Amid scheidet sich aus heissem Methylalkohol beim Erkalten als amorphes Pulver vom Schmp. 236 — 237° ab und ist in Wasser wenig, in Weingeist leichter löslich.

Foerster.

Ueber Nitrocymolsulfosäuren [II. Mitthlg.], von G. Errera (*Gazz. chim.* XXI, 65—76). Zu der ersten Mittheilung (*diese Berichte* XXIII, Ref. 58) werden einige Ergänzungen gebracht. Das Baryumsalz der Nitro- α -cymolsulfosäure ist in reinem Zustande stets gelb, niemals, wie früher angegeben, auch roth, und ist am Lichte beständig. Das Bleisalz ist dem Baryumsalz sehr ähnlich und krystallisirt ebenso wie das Calciumsalz mit 1 Mol. Wasser. Das Zinksalz bildet grosse, rhombische Tafeln, welche 6 Mol. Wasser enthalten. Auch von der Amido- α -cymolsulfosäure konnte ein in rothen Kryställchen anschliessen-

des Bleisalz dargestellt werden, welches 4 Mol. Wasser enthielt. Aus der Amido- α -cymolsulfosäure wird durch Diazotiren die aus wässriger Lösung durch viel Aether in feinen, weissen Nadelchen fällbare Diazo- α -cymolsulfosäure und aus dieser durch absoluten Alkohol die Oxäthyl- α -cymolsulfosäure dargestellt. Das Baryumsalz der letzteren krystallisirt in silberglänzenden, in kaltem Wasser schwer löslichen Blättchen mit $3\frac{1}{2}$ Mol. Wasser. — Wie bereits mitgetheilt (loc. cit.) bleibt in den Mutterlaugen des nitro- α -cymolsulfosauren Baryums das Salz einer als β -Säure bezeichneten Substanz zurück, deren Salze sich von denen der α -Säure unterscheiden. Ausser dem dort schon beschriebenen Magnesium- und Baryumsalz wurden dargestellt: das Bleisalz, welches in gelblichen Nadelchen mit 5 Mol. Wasser krystallisirt, das Zinksalz, Nadelchen mit $6\text{H}_2\text{O}$, und das Calciumsalz, welches $9\text{H}_2\text{O}$ enthält. Bei der Reduction giebt die β -Säure eine Amidocymolsulfosäure, welche ebenso wie die aus ihr nach der Sandmeyer'schen Reaction erhaltene Chlorcymolsulfosäure auffallender Weise der entsprechenden α -Cymolsulfosäure ausserordentlich ähnlich ist; ob hier, wie es scheint, wirklich eine Identität der beiden Reihen von Verbindungen vorliegt, konnte bisher aus Mangel an Material nicht mit Sicherheit festgestellt werden. Foerster.

Einwirkung von Chromylchlorid auf Cymol, von G. Errera (*Gazz. chim.* XXI, 76—94). Während Verfasser mit dem Studium der durch Einwirkung von Chromylchlorid auf Cymol entstehenden Producte noch beschäftigt war (vergl. *diese Berichte* XXIII, Ref. 57), veröffentlichten Miller und Rhode (*diese Berichte* XXIII, 1075) ihre Versuche über denselben Gegenstand. Nach denselben ist derjenige Theil des Productes obiger Reaction, welcher sich mit Natriumbisulfit verbindet, Paramethylhydratropaaldehyd. Zu demselben Resultate ist der Verfasser auf einem anderen Wege gelangt. Das aus dem vorliegenden Aldehyd entstehende ölige Aldoxim spaltet durch Essigsäureanhydrid ein Mol. Wasser ab und geht in Paramethylhydratropauitril über, eine angenehm riechende, bei $246.5\text{—}247.5^\circ$ siedende Flüssigkeit. Durch wässriges Kali geht das Nitril leicht in die Paramethylhydratropasäure über, welche die an ihr von Miller und Rhode beobachteten Eigenschaften zeigten. Die früher (loc. cit.) nur kurz aufgezählten Derivate jenes Aldehyds werden nun näher beschrieben. Paramethylhydratropaalkohol entsteht aus dem Aldehyd durch Reduction mit Natriumamalgam und ist eine angenehm riechende Flüssigkeit vom Sdp. 239° . Durch Einschliessen mit concentrirter Salzsäure entsteht das entsprechende Chlorid, welches bei 228° unter theilweiser Zersetzung siedet, mit Silberacetat die entsprechende Acetylverbindung (nach Früchten riechende Flüssigkeit vom Sdp. $240\text{—}244^\circ$) giebt und durch Kochen

mit alkoholischem Kali nicht den, nach Analogie mit anderen in der Seitenkette an der α -Stelle chlorirten Kohlenwasserstoffen, zu erwartenden Aethyläther, sondern das β -Paratolylpropylen giebt. Dasselbe besitzt aromatischen Geruch, siedet bei 192° und giebt ein flüssiges Bromadditionsproduct. — Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat giebt die Paramethylhydratropasäure, an Stelle des erwarteten Atrolactinderivats, neben wenig Terephtalsäure hauptsächlich α -Methylhomoterephtalsäure $C_6H_4CO_2H \cdot CH \cdot CH_3 \cdot CO_2H$; dieselbe bildet, durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt, silberglänzende Blättchen vom Schmp. $222—223^{\circ}$; sie ist in Alkohol reichlich, in Benzol und Ligroin nicht löslich; ihr Baryumsalz ist in Wasser sehr leicht, das Bleisalz fast nicht löslich; der Dimethyläther ist eine angenehm riechende Flüssigkeit. Aus dem flüssigen Chlorid der Säure erhält man das Amid, welches aus Wasser und Alkohol in Blättchen vom Schmp. $227—229^{\circ}$ krystallisirt. Neben jener Säure entsteht bei obiger Oxydation eine Substanz, welche sich durch grössere Löslichkeit auszeichnet, aber in zu geringer Menge vorhanden war, um näher studirt zu werden. — Das mit Natriumbisulfit eine Verbindung nicht eingehende Product der Reaction von Chromylchlorid auf Cymol ist, wie sich mit Sicherheit herausgestellt hat, Paratolylmethylketon. Seine Entstehung, welche auch Widman und Bladin (*diese Berichte* XIX, 586) beim Nitriren von Cymol beobachteten, setzt eine vorhergehende Umlagerung der Propylgruppe des Cymols in eine Isopropylgruppe voraus, eine Voraussetzung, welche durch das gleichzeitige Auftreten des Hydratropaldehyds sehr an Wahrscheinlichkeit gewinnt. Das früher (l. c.) aus diesem Keton dargestellte Mononitroderivat vom Schmp. 61° , welches aus Petroleumäther in langen, gelben Nadeln krystallisirt, konnte durch Salpetersäure zu Metanitroparatoluylsäure (Schmp. 187°) oxydirt werden. Es liegt daher in dem Körper das Metanitroparatolylmethylketon, $C_6H_3COCH_3 \cdot NO_2 \cdot CH_3$ vor. Seine auch schon früher erwähnte Phenylhydrazinverbindung krystallisirt aus Alkohol in schönen granatrothen Prismen.

Foerster.

Ueber einige Ketone, von G. Errera (*Gazz. chim.* XXI, 94 bis 103). Verfasser hatte früher (*diese Berichte* XXIII, Ref. 57) vermuthet, die beiden durch Einwirkung von Chromylchlorid auf Cymol entstehenden Körper seien das Paratolyläthylketon und das Paraxylylmethylketon. Nachdem nun in den Producten obiger Reaction andere Körper erkannt sind (vergl. das vorhergehende Referat), stellt Verfasser die beiden Ketone auf andere Weise dar, um sie mit jenen Körpern zu vergleichen. Paratolyläthylketon wurde durch Destillation von paratoluylsaurem und propionsaurem Baryum und Fractioniren des Destillationsproductes erhalten. Es siedet bei $237—239^{\circ}$

und vermag sich nicht mit Natriumbisulfit zu verbinden. Die Phenylhydrazinverbindung ist flüssig, das Acetoxim krystallisirt aus Ligroin in breiten Tafeln vom Schmp. 86—87°. Bei der Oxydation mit Salpetersäure (spec. Gew. 1.38) entsteht Dinitroäthan und Metanitroparatoluylsäure (Schmp. 187°). Beim Nitriren mit Salpetersäure (spec. Gew. 1.51) erhält man Metanitroparatolyläthylketon, C_6H_3CO
 $C_2H_5 \cdot NO_2 \cdot CH_3$, aus Alkohol in strohgelben Blättchen vom Schmp. 50—51°. Die Constitution der Verbindung folgt aus der Thatsache, dass sie bei der Oxydation Metanitroparatoluylsäure giebt. Die Phenylhydrazinverbindung des Ketons krystallisirt aus Alkohol in orangegelben Nadeln vom Schmp. 147—149°. — Bei der Darstellung des Paratolyläthylketons entsteht neben diesem stets in erheblicher Menge Diparatolylketon. Von diesem wurde dargestellt das Acetoxim, welches aus Petroleumäther in farblosen Prismen vom Schmp. 160 bis 162° anschießt. Durch Nitriren erhält man ein aus Alkohol in gelben, prismatischen Nadeln krystallisirendes Nitroproduct. — Das Paraxylylmethylketon wird durch Destillation von homoparatoluylsaurem und essigsauerm Baryum erhalten. Die Homoparatoluylsäure wurde aus Paraxylyl durch Bromiren der Seitenkette, Ersetzung des Broms durch Cyan und Verseifung des entstandenen Nitrils dargestellt. Das Keton siedet bei 232—233° und giebt eine Bisulfitverbindung. Die Phenylhydrazinverbindung ist flüssig. Das Acetoxim krystallisirt aus Petroleumäther in dicken, schiefwinkligen Prismen vom Schmp. 90—91°. Beim Nitriren erhält man ein nicht krystallisirbares Mononitroderivat, dessen Phenylhydrazinverbindung aus Alkohol in langen, lebhaft rothen Nadeln vom Schmp. 212—213° krystallisirt. Bei der Darstellung des Paraxylylmethylketons entsteht neben diesem in nicht unerheblicher Menge Diparaxylylketon, welches bei langsamem Krystallisiren aus Alkohol in den Gyps ähnlichen Krystallen vom Schmp. 54° anschießt. Sein Acetoxim krystallisirt aus Alkohol in Nadeln vom Schmp. 106°.

Foerster.

Physiologische Chemie.

Ueber die Bestimmung der mineralischen Stoffe des Ackerbodens und ihre Bedeutung für die Landwirtschaft, von Berthelot und G. André (*Compt. rend.* 112, 117—121). Wie eine genaue Bestimmung des Schwefels und Phosphors im Ackerboden nur in der Weise vorgenommen werden kann, dass man das Object im Sauerstoffstrom verbrennt unter Berücksichtigung der flüchtigen Pro-