

Organische Chemie.

Nitrirung der Oxybenzoësäuren durch salpetrige Säure, von A. Deninger (*Journ. f. prakt. Chem.* 42, 550—553). Von 100 g Salicylsäure erhält man ungefähr 85 g *a-m*-Nitrosalicylsäure ($\text{COOH}:\text{OH}:\text{NO}_2 = 1:2:5$), Schmp. 228° , wenn man mit 130 g Natriumnitrit und 150 g Wasser verrührt und hierzu langsam 1.2 L Schwefelsäure, spec. Gew. 1.52, nicht über 15° warm, unter Umrühren zugiebt, nach vier Stunden auf 50° , und nach einigen weiteren Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Andererseits erhält man von 100 g Salicylsäure 70—80 g *v-m*-Nitrosalicylsäure, Schmp. 144° , wenn man mit 170 g Natriumnitrit, 150 g Wasser und 1 L Schwefelsäure, spec. Gew. 1.52, von 60° Wärme verrührt und wenn die Masse jetzt noch nicht roth geworden ist, noch ca. 100 ccm englische Schwefelsäure hinzufügt. Aus 100 g *p*-Oxybenzoësäure erhält man 120 g *m*-Nitro-*p*-oxybenzoësäure bei Anwendung von 200 g Nitrit, 200 g Wasser, 1 L Schwefelsäure (1.52) von 40° Wärme und weiterem Erwärmen auf dem Wasserbad.

Schotten.

Zur Indigosynthese aus Anilidoessigsäure, von L. Lederer (*Journ. f. prakt. Chem.* 42, 565—567). Verfasser bemerkt, dass seine Indigosynthese bereits im November 1890 von der Firma Böhlinger & Söhne in Waldhof erworben worden sei und ferner, dass er auf die Bearbeitung dieses Gebietes nicht verzichte. Des Weiteren kritisiert Verf. die von Heumann (*diese Berichte* XXIII, 3044) vertretene Auffassung von dem Verlauf der Phenylglycin-Indigosynthese.

Schotten.

Ueber die Bildung von propionsaurem Zink durch Einwirkung von Kohlendioxyd auf Zinkäthyl, von R. Schmitt (Vorläufige Mittheilung, *Journ. f. prakt. Chem.* 42, 568—569). Beim Erhitzen von Zinkäthyl mit flüssiger Kohlensäure im Autoclaven auf $150—160^\circ$ bildet sich reichlich propionsaures Zink; daneben Diäthylketon und Zinkcarbonat. Die Reaction verläuft in demselben Sinne, wenn man den Autoclaven mit Zink und Jodäthyl beschickt und flüssiges Kohlendioxyd bei $160—180^\circ$ einwirken lässt.

Schotten.

Ueber Nitro- und Amidoderivate des β -Naphtoläthyläthers, von Fr. Gaess (*Journ. f. prakt. Chem.* 43, 22—38). Bei der Nitrirung des β -Naphtoläthyläthers nach der Methode von Wittkampff (*diese Berichte* XVII, 393) wurde neben der Bildung des loc. cit. beschriebenen α_1 - β_1 -Nitronaphtoläthyläthers, Schmp. $103—104^\circ$, die Bildung zweier Isomerer beobachtet, des β - β_1 -Nitronaphtoläthyl-

äthers, Schmp. 114° , welchem ein bei $90-91^{\circ}$ schmelzender, bei 330° siedender Amidoäther entspricht, und des α_1 - β_1 -Nitroäthers, Schmp. $72-73^{\circ}$, mit dem bei 67° schmelzenden und bei 315° siedenden Amidoäther. Der α_1 - β_1 -Nitroäther liefert bei der weiteren Nitrirung einen bei $144-145^{\circ}$ und einen bei 215° schmelzenden Dinitronaphtoläthyläther; der β - β_1 -Nitroäther liefert den von Gräbe und Drews beschriebenen Dinitroäther, Schmp. 144° ; der bei $72-73^{\circ}$ schmelzende Mononitroäther liefert den bei 215° schmelzenden Dinitroäther.

Schotten.

Quantitative Untersuchung von Reductionsprocessen, von K. Elbs (*Journ. f. prakt. Chem.* **43**, 39—46). Ein elektrischer Strom aus 2—4 Bunsenelementen durchfließt ein Galvanometer und einen Zersetzungsapparat, welcher mit einer Lösung der zu reducirenden Substanz gefüllt ist; die Anode ist durch eine Thonzelle von der Kathode geschieden und diese mit einer einfachen Vorrichtung zum Auffangen und Messen des entwickelten Wasserstoffes umgeben. Die Differenz zwischen der aus der Stromstärke berechneten und der aufgesammelten Menge Wasserstoff giebt an, wieviel Wasserstoff in dem betreffenden Zeitabschnitt zum Zwecke der Reduction verbraucht worden ist. Mit Hülfe der beschriebenen Vorrichtung reducirte Verfasser nitrirte Phenole in angesäuerter wässriger oder verdünnt alkoholischer Lösung und zieht aus den Ergebnissen den Schluss, dass *o*-Nitrophenol am leichtesten reducirt wird, dann *p*-Nitrophenol, *o-p*-Dinitrophenol, schliesslich Pikrinsäure, deren Reductionsfähigkeit unter gleichen Umständen etwa halb so gross ist, wie diejenige des *o*-Nitrophenols.

Schotten.

Ueber Halogenderivate des β -Naphthylamins, von A. Claus und O. Philipson (*Journ. f. prakt. Chem.* **43**, 47—61). Verfasser finden im Gegensatz zu einer Angabe von Cosiner (*diese Berichte* XIV, 60), dass das 1-Brom- β -Naphthylamin mit Schwefelsäure und Salzsäure gut krystallisirende Salze und mit Platinchlorid ein gut krystallisirendes Doppelsalz bildet. Die Diacetylverbindung krystallisirt aus Alkohol in Tafeln, Schmp. 105° . Wässrig-alkoholisches Ammoniak verwandelt sie in der Wärme in die Monoacetylverbindung. Letztere wird in kalter Chloroformlösung durch Brom leicht in die Acetverbindung des 1, 6-Bibrom- β -Naphthylamins übergeführt; das durch Kochen der alkoholischen Lösung mit Salzsäure entacetylrte Bibromnaphthylamin schmilzt bei 121° . Die beiden Körper sind identisch mit den von Lawson (*diese Berichte* XVIII, 2424) beschriebenen. Auch das Diacetylbibromnaphthylamin, Schmp. 180° , wird durch Kochen mit alkoholischem Ammoniak zunächst in das Monoacetylderivat übergeführt. Bei der Oxydation mit Salpetersäure (1.13) im Rohr liefert das Bibromnaphthylamin die β -Bromphtalsäure, Schmp.

168°; bei der Behandlung mit salpetriger Säure in alkoholischer Lösung das 1, 6-Bibromnaphthalin, Schmp. 61°. Aus dem Bibromdiazonaphthalin wurden ferner die folgenden Körper dargestellt: Bibromnaphthalindiazochlorid-platinchlorid; 1.2.6-Tribromnaphthalin, Schmp. 118°; 1.6-Bibrom-2-Chlornaphthalin, Schmp. 104—105°; 1.6-Bibrom-2-Cyannaphthalin, Schmp. 178°; 1.6-Bibrom-2-Naphtoësäure, Schmp. 245°; 6-Brom-1.2-Naphtochinon, Schmp. 150°, und dessen Hydrochinon. Das oben beschriebene Bibromnaphtylamin nimmt in einer Chloroformlösung ein weiteres Atom Brom auf; das resultirende 1.3(?)6-Tribrom- β -naphtylamin, Schmp. 143°, liefert bei der Oxydation mit Salpetersäure ebenfalls β -Bromphthalsäure. Die dem Bibromnaphtylamin analoge Bichlorverbindung auf demselben Wege herzustellen, ist nicht gelungen; beim Chloriren des in Chloroform gelösten Chloracetnaphthalids wurde das Tetrachloradditionsproduct des Chloracetnaphthalids, Schmp. 140 bis 145°, erhalten; indessen entsteht 5.8-Bichlor- β -Naphtylamin, Schmp. 96°, beim Chloriren des β -Naphtylamins, wenn dasselbe in dem 50fachen Gewicht kalter 80procentiger Schwefelsäure suspendirt ist. Dieses Bichlornaphtylamin liefert bei der Behandlung mit salpetriger Säure in alkoholischer Lösung das 1.4-Bichlornaphthalin, Schmp. 68°; bei der Oxydation mit Salpetersäure die 3.6-Bichlorphthalsäure, Schmp. 183°. Beim Ersatz der Amidogruppe durch Chlor entsteht das 2, 5, 8-Trichlornaphthalin, Schmp. 69°. Schotten.

Ueber *m*-Nitro-*p*-amidophenol und einige seiner Derivate, von H. Hähle (*Journ. f. prakt. Chem.* 43, 62—75). Beim Eintragen von Diacetyl-*p*-amidophenol in kalte rauchende Salpetersäure bildet sich das *m*-Nitrodiacetyl-*p*-amidophenol, Schmp. 146—147°, welches durch Säuren und Alkalien leicht in *m*-Nitro-*p*-amidophenol, Schmp. 148°, übergeführt wird. Dasselbe bildet mit Basen und Säuren gut krystallisirende Salze. Bei der Reduction entsteht das zuerst von Köhler (*diese Berichte* XVII, 326) beschriebene *m-p*-Diamidophenol. Bei der Substitution der Amidogruppe durch Jod nach dem Verfahren von Schmitt (*diese Berichte* I, 68) entsteht glatt. *m*-Nitro-*p*-jodphenol, Schmp. 156°. Von Derivaten des letzteren werden beschrieben *m*-Nitro-*p*-jodphenetol, Schmp. 63.5°, Sdp. 320°, und *m*-Nitro-*p*-jodphenylacetat, Schmp. 107.5°.

Schotten.

Zur Kenntniss der Guanamine, von C. Haaf (*Journ. f. prakt. Chem.* 43, 75—85). Die von Nencki (*diese Berichte* VII, 776 und 1584; IX, 228) aufgefundene Bildung der Guanamine beim Erhitzen der Salze des Guanidins mit einbasischen Fettsäuren auf 220—230° lässt sich wegen der ausgezeichneten Krystallisationsfähigkeit derselben zum Nachweis und zur Bestimmung flüchtiger Fettsäuren verwerthen

(vergl. *Journ. f. prakt. Chem.* 17, 126). Von neuen Guanaminen sind jetzt die folgenden dargestellt worden: Propioguanamin, $C_3H_9N_5$, krystallisirt aus Wasser in wohl ausgebildeten Pyramiden von quadratischem Habitus; ziemlich leicht löslich in heissem Wasser, noch leichter in Alkohol. Es bräunt sich beim Erhitzen gegen 300° , ohne zu schmelzen. Mit Säuren bildet es gut krystallisirende Salze. Oenanthoguanamin, $C_9H_{17}N_5$, krystallisirt aus Wasser, in welchem es nur wenig löslich ist, in rhombischen Tafeln und Stäbchen, Schmp. 130° . — Während aus den Guanidinsalzen der Fettsäuren mit 1 bis 7 Kohlenstoffatomen als Hauptproduct die zugehörigen Guanamine erhalten werden, ist dies bei den nächst höheren Fettsäuren, der Capryl- und Caprinsäure, nicht mehr der Fall. Bei dem Versuch der Darstellung des Guanamins der Caprinsäure entstand als Hauptproduct das Pelargonsäureamid, $C_9H_{19}NO$ (*diese Berichte* VI, 1252). Am Schluss der Abhandlung sind die Krystallformen der bisher bekannt gewordenen Guanamine abgebildet und erläutert.

Schotten.

Ueber einige Oxyketone aus Fettsäuren und Phenolen, von A. Goldzweig und A. Kaiser (*Journ. f. prakt. Chem.* 43, 86—98). Propionylphenol, $HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_2H_5$, durch Erhitzen von 2 Th. Chlorzink, 1 Th. Propionsäure und 1.5 Th. Phenol hergestellt, krystallisirt aus Wasser in farblosen Nadeln oder kurzen rhombischen Prismen, Schmp. 148° ; löslich in 2900 Th. Wasser von 15° und in 30 Th. Wasser von 100° ; sehr leicht löslich in Alkohol und in Aether; reducirt ammoniakalische Silberlösung; ist gegen Säuren und Alkalien ziemlich beständig; liefert mit Kali geschmolzen Phenol und *p*-Oxybenzoësäure. Von rauchender Salpetersäure wird das Propionylphenol in Dinitropropionylphenol, Schmp. 180° , übergeführt. Mit Phenylhydrazin vereinigt sich das Keton zu einer krystallisirten, aber unbeständigen Verbindung. Propionylresorcin krystallisirt aus Wasser in rothgelben Nadeln, Schmp. 95° . Es wird durch Eisenchlorid dunkelroth gefärbt; die Stellung der Seitenketten ist daher wahrscheinlich $OH : OH : COC_2H_5 = 1 : 3 : 4$. Propionylhydrochinon schmilzt bei 92° . Aus Brenzcatechin und Propionsäure ein Keton herzustellen, ist nicht gelungen. Propionyl- α -naphtol, Schmp. 81° , liefert mit Phenylhydrazin und mit Diazobenzolchlorid gut krystallisirende Verbindungen; ebenso das Butyryl- α -naphtol, Schmp. 78° , und das Isobutyryl- α -naphtol, Schmp. 79° . Vergl. auch *diese Berichte* XXII, Ref. 746, u. XXIII, Ref. 43 u. 188.

Schotten.

Bemerkungen zu der Abhandlung von J. U. Nef¹⁾: Ueber die Constitution des Benzochinons, von F. Kehrmann (*Journ. f. prakt. Chem.* 43, 106—110). Die Auffassung der Anilsäuren als

¹⁾ Diese Berichte XXIII, Ref. 691.

Dihydroxylverbindungen ist schon vor Nef vom Verfasser (*diese Berichte* XXIII, Ref. 109) und neuerdings von Nietzki und Reeb (diese *Berichte* XXIII, 1211) vertreten worden. Verfasser kritisirt dann die Beweisführung Nef's für die Richtigkeit der Fittig'schen Chinonformel.

Schotten.

Ueber Indigodarstellung mittels Phenylglycins, von K. Heumann (*Journ. f. prakt. Chem.* 43, 111—112). Verfasser hebt hervor, dass seine Annahme von der Entstehung eines Leukokörpers in der Phenylglycinalkalischmelze neuerdings auch von Biedermann und Lepetit (*diese Berichte* XXIII, 3289) bestätigt worden sei.

Schotten.

Zur Indigosynthese aus Anilidoessigsäure, von L. Lederer (*Journ. f. prakt. Chem.* 43, 303—304). Persönliche Bemerkungen als Entgegnung auf obige Mittheilung und auf einige in derselben enthaltene gleichfalls persönliche Bemerkungen.

Schotten.

Ueber eine aus Pflaumenpektin entstehende Zuckerart, von R. W. Bauer (*Journ. f. prakt. Chem.* 43, 112). Pflaumenpektin lieferte bei der Inversion mit verdünnter Schwefelsäure einen sich mit Phenylhydrazin zu einer optisch inactiven, bei 156° schmelzenden Verbindung vereinigenden Zucker, den der Verfasser für Arabinose hält, weil Xylosazon zwar denselben Schmelzpunkt, aber nicht dasselbe Verhalten gegen polarisirtes Licht zeigt.

Schotten.

Ueber eine neue Bildungsweise aromatischer Carbonsäuren, von H. Frey und M. Horowitz (*Journ. f. prakt. Chem.* 43, 113—124). Lässt man Essigsäure (80 g) mit Chlorzink (80 g) und Toluol (40 g) unter allmählichem Zusatz von Phosphoroxychlorid (40 g) am Rückflusskühler gelinde kochen (ein bis zwei Stunden), bis die ursprünglich vorhandenen zwei Schichten sich unter reichlicher Chlorwasserstoffentwicklung zu einer grünlich-schwarzen Masse vereinigt haben, so hat sich neben *p*-Methyltolylketon *p*-Tolylsäure gebildet und zwar mit einer Ausbeute von 30 — 35 pCt. Unterbricht man den Process schon etwa 10 — 15 Minuten nach dem Dunkelgrünwerden des Kolbeninhaltes, zu einem Zeitpunkt, in welchem die Chlorwasserstoffentwicklung noch sehr lebhaft ist, so ist die Ausbeute an Säure geringer, an Keton grösser. Ausser Chlorwasserstoff entwickelt sich bei der Reaction Chlormethyl. Bei Anwendung von Propionsäure an Stelle von Essigsäure bilden sich in geringer Menge *p*-Aethyltolylketon und ebenfalls *p*-Tolylsäure. Bei Anwendung von Essigsäure und *m*-Xylol in den Gewichtsverhältnissen $\text{ZnCl}_2 : \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2 : \text{C}_8\text{H}_{10} : \text{POCl}_3 = 1.5 : 1 : 0.75 : 1$ erhält man neben etwa 10 pCt. *o-p*-Xylolensäure, Schmp. 122°, gut 25 pCt. Dimethylacetophenon. Aus *p*-Xylol wurde unter Einhaltung derselben Bedingungen *o-m*-Xylolensäure, Schmp. 132°; aus *o*-Xylol-

m-p-Xylylsäure, Schmp. 163°, erhalten. Aus dem käuflichen, nicht in die Isomeren zerlegten Xylol wurde einmal eine bei 118°, aus einem anderen Xylol eine bei 97° schmelzende Xylylsäure gewonnen. Die Bildung von Mesitylensäure oder von Xylylsäure 1:2:3 wurde niemals beobachtet. *m*-Xylol und Buttersäure lieferten Xylylpropylketon und *o-p*-Xylylsäure, Schmp. 122°; Cymol und Essigsäure wenig Cymolcarbonsäure, Schmp. 62°.

Schotten.

Beiträge zur Kenntniss des Cochenille-Carmins, I., von F. L. afa r (*Journ. f. prakt. Chem.* 43, 130 — 133). Der untersuchte Farbstoff, als Carminakarar bezeichnet, war ein feines, lockeres, in Ammoniak vollkommen lösliches Pulver. Bei 110° verlor er mit 15.5 pCt. Wasser bedeutend an Feuer und gewann das letztere auch in einer mit Wasserdampf gesättigten Atmosphäre nicht wieder. Der Gehalt an Stickstoff betrug 3.49 pCt., entsprechend 23.26 pCt. proteinartiger Substanz; der Gehalt an Schwefel betrug 0.40 pCt. In den folgenden Tabellen sind die Resultate denjenigen von Liebermann, nach dessen Methoden (*diese Berichte* XVIII, 1969) Verfasser arbeitete, gegenüber gestellt:

Wasserhaltiges Carmin	L.	Verf.
Wasser	17 pCt.	15.5 pCt.
Asche	7 »	6.87 »
Stickstoffhaltige Substanz .	20 »	23.26 »
Farbstoff (a. d. Differenz) .	56 »	54.37 »
Entwässertes Carmin	L.	Verf.
Asche	8.1 pCt.	8.14 pCt.
Stickstoffhaltige Substanz .	24.7 »	27.60 »
Farbstoff	67.2 »	64.26 »

In der vom Verfasser untersuchten Carminasche entfallen auf 1 Mol. Al₂O₃ 2.044 Mol. (CaO + MgO), in der von Liebermann untersuchten auf 1 Mol. Al₂O₃ 1.972 Mol. (CaO + MgO). Für den Farblack von Türkischroth hat seiner Zeit (*diese Berichte* VIII, 980) Kopp das Verhältniss gleich 1:2 ermittelt.

Schotten.

Zur Kenntniss der gemischten fettaromatischen Ketone und ihrer Oxydation durch Kaliumpermanganat (Fortsetzung) von A. Claus (*Journ. f. prakt. Chem.* 43, 138—147). Ueber die bei der Oxydation des *p*-Cymylmethylketons neben anderen Producten (*diese Berichte* XXIV, Ref. 159) entstehende *p*-Cymylcarbonsäure wird später eingehend berichtet werden. Aus dem Aethyl-*m*-Xylylketon, Sdp. 238 — 239°, entsteht bei der Oxydation mit beschränkten Mengen Permanganat in genügend verdünnter Lösung die *m*-Xylyl- α -ketoncarbonsäure, neben wenig *m*-Xylylcarbonsäure, niemals aber die β -Ketoncarbonsäure. Die frühere Angabe des Verfassers (*diese Berichte* XIX, 3133), dass bei der Oxydation des *p*-Xylylmethylketons die *o-m*-Di-

methylbenzoylessigsäure entstehe, wird jetzt dahin berichtigt, dass das Oxydationsproduct die *p*-Xylyl-ketoncarbonsäure ist; die loc. cit. angegebenen Analysen waren aus einer grossen Anzahl von weniger stimmenden Analysen ausgewählt.

Schotten.

Zur Kenntniss des Cetylalkohols, von A. Claus und F. von Dreden (*Journ. f. prakt. Chem.* 43, 148—153). Verfasser gelangen zu der Ueberzeugung, dass der von Friedau und von Dollfus (*Lieb. Ann.* 83, 23; 131, 287) als Product der Einwirkung von Chromsäure auf Cetylalkohol beschriebene Cetylaldehyd mehr oder weniger unreiner Cetylalkohol gewesen ist, was auch schon Krafft (*diese Berichte* XIII, 1416) vermuthet hatte. Cetylaldehyd entsteht bei dieser Oxydation überhaupt nicht, sondern neben unverändertem Cetylalkohol wird die gleiche Menge Palmitinsäure erhalten. Bei der Chlorirung des Cetylalkohols in Chloroformlösung bildet sich Cetylchloral, $C_{16}H_{20}Cl_2O$, ein hellgelbes, dickflüssiges Oel, welches sich mit 1. Mol. Wasser zu einem krystallisirten Hydrat vereinigt. Eine Verbindung des Chlorals mit 1 Mol. Alkohol konnte nicht in deutlichen Krystallen gewonnen werden. Weitere Mittheilungen über das Cetylchloral sollen später folgen. Bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Cetylalkohol wurde wesentlich Cetylnitrat erhalten und bei energischerer Einwirkung Pimelin-, Sebacin- und Korksäure. Die Untersuchung eines Nitroderivates der Palmitinsäure wird noch fortgesetzt.

Schotten.

Synthetische Pyridinbasen der β -Reihe, von C. Stoehr (*Journ. f. prakt. Chem.* 43, 153—156). Bei der synthetischen Darstellung des β -Methylpyridins aus Glycerin und Ammoniumsulfat entstehen als Nebenproducte Pyridin und β -Aethylpyridin. Das β -Methylpyridin hat sich als vollkommen identisch mit der aus Strychnin, bezw. Brucin hergestellten Base erwiesen; Sdp. 144—145° corr.; spec. Gew. bei 0° = 0.9751, bezogen auf Wasser von 4°; Schmp. des Platinsalzes 201—202°. Das aus Glycerin erhaltene β -Aethylpyridin ist gleichfalls mit dem aus Brucin erhaltenen identisch; Sdp. 165° corr.

Schotten.

Ueber eine neue Classe von organischen Basen, von C. Stoehr (vorläufige Mittheilung, *Journ. f. prakt. Chem.* 43, 156—160). Bei der Einwirkung von Ammoniaksalzen auf Glycerin entstehen neben den Pyridinbasen Homologe des Diamins von der allgemeinen Formel $C_nH_{n-4}N_2$. Die eine der bis jetzt untersuchten Basen, $C_6H_8N_2$, ist eine wasserklare, stark lichtbrechende, bei 153.5—154° (corr.) siedende Base vom spec. Gew. 1.0079 bei 0°, bezogen auf Wasser von 4°, in Wasser in jedem Verhältniss, und zwar unter Erwärmung, löslich. Der Geruch erinnert gleichzeitig an den der höheren Pyridin-

basen und denjenigen des Nicotins. Chlorhydrat, Gold-, Platin- und Quecksilbersalz sind gut krystallisirt, ebenso die Verbindung mit Jodmethyl. Das zweite Glied der Reihe, $C_8H_{12}N_2$, dem ersten gleichend, siedet bei 178.5° corr.; spec. Gew. 0.9852. Schotten.

Hydratation von Kohlenwasserstoffen der Aethylenreihe unter dem Einfluss organischer Säuren, von S. Miklaschewsky (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1890 [1], 495 — 506). Durch die Untersuchungen von Butlerow ist bekannt, dass Isobutylen und Heptylen unter dem Einfluss verdünnter Mineralsäuren, theils unter Aufnahme der Elemente des Wassers in die entsprechenden Alkohole übergehen, theils sich polymerisiren. Aehnlich wirken verdünnte organische Säuren. Beim Behandeln von flüssigem Isobutylen mit einer 5 — 10 procentigen wässerigen Lösung von Oxalsäure bei $35 - 40^{\circ}$ entsteht allmählich Trimethylcarbinol; Trimethyläthylen geht bei 100° innerhalb weniger Tage in Dimethyläthylcarbinol über; käufliches Amylen lieferte ebenfalls Dimethyläthylcarbinol. Tetramethyläthylen wurde bei 100° nur langsam in Dimethylisopropylcarbinol umgewandelt. Propyläthylen und Diisobutylen zu hydratisiren gelang selbst bei 200° nicht. Schwächer als Oxalsäure reagirte mit den Kohlenwasserstoffen Ameisensäure, noch schwächer Essigsäure; Polymerisation der Kohlenwasserstoffe konnte in keinem Fall wahrgenommen werden. Grosset.

Oxydation der Diallyloxalsäure durch Kaliumpermanganat, von S. Fokin (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1890 [1], 522—535). Zu einer neutralen Lösung von diallyloxalsaurem Kalium wurde unter Kühlung eine 1 procentige Chamäleonlösung (2—3 Atome Sauerstoff) hinzu getropft und nach 24 Stunden filtrirt. Aus dem eingedampften und dann mit Schwefelsäure schwach übersättigten Filtrat wurden durch Destillation und darauffolgendes Ausschütteln mit Aether Ameisensäure und unangegriffene Diallyloxalsäure entfernt und dann die vom Aether getrennte, wässrige Lösung, nach dem Eindampfen, mit Alkohol behandelt. Aus der alkoholischen Lösung wurde durch $PbCO_3$ Oxalsäure entfernt, das Filtrat vom Bleioxalat durch Einleiten von Schwefelwasserstoff von Blei befreit und das Filtrat vom Schwefelblei eingedampft und dann mit Alkohol unter Zusatz von etwas Aether versetzt. Nach dem Verdunsten der alkoholischen Lösung hinterblieb ein syrupförmiges Gemenge zweier Körper, der Lactonsäure $C_7H_{10}O_6$ und des Tetraoxylactons $C_8H_{14}O_6$, zu deren Trennung sich folgender Weg als der geeignetste erwies: Man sättigt die wässrige Lösung des Syrups mit $BaCO_3$ und dampft die Lösung bis zur beginnenden Krystallisation ein; auf Zusatz von Alkohol und zuletzt von etwas Aether fällt das Baryumsalz der Lactonsäure heraus. Das Filtrat vom Nieder-

schlage behandelt man noch mehrere Male in derselben Weise mit BaCO_3 . In den letzten Filtraten findet sich das Tetraoxylacton. Das Baryumsalz zerlegt man durch Oxalsäure und stellt zur völligen Reinigung der Säure das Calciumsalz dar. Die aus dem Calciumsalz durch Oxalsäure abgeschiedene freie Säure $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{CH}_2 \cdot \overset{\cdot}{\text{C}}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \overset{\cdot}{\text{C}}\text{H}$.



$\text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ stellt einen dicken, gelben Syrup dar. Das aus der freien Säure und Baryumcarbonat dargestellte Baryumsalz entspricht nach dem Trocknen bei 120° der Formel $\text{Ba}(\text{C}_7\text{H}_9\text{O}_7)_2$, während durch Einwirkung von Baryumhydroxyd auf die Säure das Salz der hydratisirten Säure, $\text{BaC}_7\text{H}_{10}\text{O}_7$ (bei 120°), entsteht; auf die gleiche Weise wurde das Calciumsalz $\text{CaC}_7\text{H}_{10}\text{O}_7$ (bei 120° getr.) erhalten. Das Tetraoxylacton $\text{CH}_2(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \overset{\cdot}{\text{C}}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \overset{\cdot}{\text{C}}\text{H} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$ ist



ebenfalls ein Syrup; sein Geschmack ist süß. Durch Behandeln mit den entsprechenden Hydroxyden wurden die Salze $\text{Ca}(\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_7)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Ba}(\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_7)_2$ (bei 120° getr.) erhalten. Das Calciumsalz ist deutlich krystallisirt; hierin, sowie namentlich in dem Umstande, dass das Lacton nicht im Stande ist, basische Salze der allgemeinen Formel $\text{Me}^{\text{II}}\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_8$ und $\text{Me}_3^{\text{III}}(\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}_7)_2$ zu bilden, sieht Fokin den Beweis, dass sein Körper nicht identisch, sondern isomer ist mit dem von Bulitsch (siehe *diese Berichte* XX, Ref. 205) durch Einwirkung von Salpetersäure auf Diallyloxalsäure erhaltene Tetraoxotolacton.

Grosset.

Oxydation des Chinolins durch Chamäleon, von A. Golenkin und A. Klepikow (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1890 [1], 535 bis 548). Vor einigen Jahren beobachtete Ljubawin, dass käufliches »synthetisches« Chinolin bei der Oxydation mittelst Chamäleonlösung ausser Chinolinsäure und Oxalsäure noch drei andere, nicht näher untersuchte Säuren lieferte, von denen eine in gelben glänzenden Blättchen krystallisirte, die bei 168° schmolzen. Auf Veranlassung von Ljubawin wiederholten Golenkin und Klepikow die Oxydationsversuche mit reinem, aus Anilin, Nitrobenzol, Glycerin und Schwefelsäure nach der Methode von Skraup dargestelltem Chinolin. Nach den Beobachtungen der Verfasser eignet sich zur Abscheidung des sauren Chinolinsulfats am besten eine Lösung von Chinolin in 95 procentigem Alkohol. Bei der Oxydation dieses Chinolins mit Chamäleonlösung liess sich unter den Oxydationsproducten ausser Chinolinsäure keine andere nicht flüchtige Säure entdecken, gleichgültig ob die Oxydation in der Wärme oder in der Kälte ausgeführt worden war. Es muss daher angenommen werden, dass das Chinolin Ljubawin's kein einheitliches Product war.

Grosset.

**Zur Kenntniss der isomeren Bromaniline, von A. Niemi-
r o w s k i** (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1890 [1], 482 — 488).
Die Messung einiger Constanten der drei isomeren Monobromaniline
ergab folgende Werthe:

	<i>o</i> -Derivat	<i>m</i> -Derivat	<i>p</i> -Derivat
Schmp.	29.6°	16.8°	62°
Sdp.	138-141° bei 48-53 mm	173-175° bei 97-102 mm	
Neutralisationsw.	6.827 Cal.	5.788-7.658 Cal.	7.058 Cal.
Lösungswärme .	- 4.896 »	- 4.895 Cal.	- 5.100 »
Lösungswärme d. Hydrochlorids .	- 4.160 »	- 3.807 »	-

Die angegebenen Neutralisationswärmen verstehen sich für C_6H_7N fl
+ HCl fl = $C_6H_7N \cdot HCl$ fl. Die Lösungswärmen beziehen sich auf
die Reaction der festen Bromaniline mit Wasser; die Lösungswärme
des flüssigen *m*-Derivats beträgt 2.090 Cal. Grosset.

**Die specifischen Gewichte einiger isomerer Säuren, von S.
Tanatar und H. Tschelebijew** (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.*
1890 [1], 548 — 549). Die Beobachtungen finden sich in folgender
Tabelle wiedergegeben:

	Fumarsäure	Maleinsäure	Bernsteinsäure	Isobernsteinsäure
Spec. Gew.	1.625	1.590	1.554	1.455
Schmp.	oberhalb 200°	130°	180°	130°
	sym.-Dimethylbernsteinsäure			
	fumaroide Form		maleinoide Form	
Spec. Gew.	1.314		1.339	
Schmp.	192°		123°.	

Grosset.

**Ueber das Verhalten der Oxalkylderivate des Dimethyl-
anilins, von Edouard Grimaux** (*Compt. rend.* 112, 290 — 292).
Dimethyl-*m*-phenetidin, $N(CH_3)_2 \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$ (1:3), giebt mit
Chlorkohlenoxyd und Chloraluminium einen schönen Blaufarbstoff
(wahrscheinlich $CCl[C_6H_3N(CH_3)_2OCH_3]_3$), während aus Dimethyl-
anilin unter denselben Bedingungen ein Violett entsteht. Aus dem
Dimethyl-*m*-phenetidin bilden sich ferner gefärbte Substanzen, wenn
man es mit Phtalsäureanhydrid, Chloroform (und Natron), Benzaldehyd
oder Benzotrichlorid zusammenbringt. Dimethyl-*o*-phenetidin
(Sdp. 210 — 212°) giebt unter denselben Bedingungen keine Farben.

Gabriel.

**Ueber Cerosin, einen neuen Bestandtheil der Cerealien, von
C. Tanret** (*Compt. rend.* 112, 293 — 295). Roggenmehl wird mit
Alkohol von 50° ausgezogen, die kolirte Lösung mit 2 Volumen Al-
kohol von 94° versetzt, vom Gummi abfiltrirt und der nach dem Ver-

jagen des Alkohols verbliebene Rückstand mit Barytwasser versetzt, bis auf weiteren Zusatz ein nur vorübergehender Niederschlag entsteht. Nun wird filtrirt und zur Lösung ein grosser Ueberschuss von heissem, starkem Barytwasser hinzugegeben bis zur Bildung eines bleibenden Niederschlags. Nach dem Erkalten filtrirt man die Fällung ab, wäscht sie mit Barytwasser aus und zerlegt sie mit Kohlensäure. Das nach dem Verdunsten der filtrirten Lösung verbleibende Cerosin wird in 60° Alkohol durch die nöthige Menge Schwefelsäure von den Spuren Baryt (0,5 pCt.) befreit und dann mit 95° Alkohol niedergeschlagen. Bei 110° getrocknet, hat es die Formel $(C_6H_{10}O_5)_4$ und verwandelt sich an der Luft in $(C_6H_{10}O_5, H_2O)_4$; es ist amorph, weiss, fast geschmacklos, sehr leicht in Wasser, leicht in verdünntem, kaum in 95° Alkohol löslich, erweicht bei 145°, schmilzt völlig erst gegen 160°, hat die Dichte 1,62 und die Drehung $[\alpha]_D = -36^\circ$ (unbeeinflusst von der Lösungsdauer und der Temperatur). Das Cerosin reducirt weder Fehling'sche Lösung, noch vergäht es mit Bierhefe, noch wird es von Diastase verändert. Es hydratisirt sich durch sehr verdünnte Säuren, auch durch Wasser bei 100° und verwandelt sich dabei in ein Gemisch, welches zu $\frac{3}{4}$ aus Lävulose, zu $\frac{1}{4}$ aus einer schwach rechtsdrehenden Glycose besteht. $C_{24}H_{36}BaO_{20}$ verwandelt sich durch Wasser in $C_{24}H_{38}BaO_{20}$. Andere Salze sind: $C_{24}H_{38}CaO_{20}$; $C_{24}H_{36}Pb_2O_{20}$, $C_{24}H_{34}Pb_3O_{20}$, $C_{24}H_{28}O_{20}(C_2H_3O)_{12}$ und $C_{24}H_{24}O_{20}(C_2H_3O)_{16}$. Cerosin giebt mit Jod keine Färbung und wird durch Salpetersäure ohne vorangehende Bildung von Schleimsäure in Oxalsäure verwandelt. — Auch in Weizen und in der Gerste wurde Cerosin aufgefunden.

Gabriel.

Ueber die Bildung der isopurpursäuren Salze, von Raoult Varet (*Compt. rend.* 112, 339—341). Nach Hlasiwitz reagiren Cyankalium und Pikrinsäure auf einander unter Bildung von isopurpursäurem Kalium, $C_6H_3N_3O_7 + 3 KCN + 3 H_2O = CO_2 + NH_3 + 2 KOH + C_8H_4KN_5O_6$. Verfasser hat statt des Cyankaliums andere Cyanide angewandt und Folgendes gefunden: Cyankupfer, -quecksilber und -silber geben mit Pikrinsäure und Pikraten keine Isopurpursäure, während mit Cyanzink aus Ammoniumpikrat isopurpursäures Ammonium, und aus Pikrinsäure ein Gemisch von isopurpursäurem Ammonium und isopurpursäurem Zink erzeugt wird.

Gabriel.

Die Umwandlung der Stärke in Dextrin mittelst Buttersäurefermentes hat A. Villiers (*Compt. rend.* 112, 435—437) bewerkstelligt, indem er Kartoffelstärkekleister mit *Bacillus amylobacter* bei 40° 2—4 Tage stehen liess, bis die Jodstärkereaction ausblieb. Das mit Alkohol fällbare Dextrin war ein Gemisch, welches Drehungen von + 156 bis 207° 5' und Reduktionsvermögen von 28.9—5 zeigte,

und zwar entsprach der stärksten Drehung die schwächste Reduction. Die Dextrine gaben mit Jod eine Rothfärbung, welche mit sinkender Drehung abnahm und schliesslich ganz verschwand.

Gabriel.

Ueber *n*-Butylaminbasen, von A. Berg (*Compt. rend.* 112, 437—439). Verfasser hat ein Gemisch von 1 Mol. Ammoniak (in gesättigter wässriger Lösung) und 1 Mol. *n*-Butylchlorid mit einer zur völligen Lösung eben ausreichenden Menge Alkohol versetzt und im verschlossenen Gefässe ca. 10 Stunden auf 120° erhitzt; dabei entstanden 4 Th. *n*-Butylamin auf 7 Th. Di-*n*-butylamin und 1 Th. Tri-*n*-butylamin. Das Goldsalz des Di-*n*-butylamins bildet lange Nadeln und schmilzt trocken gegen 170°, in Wasser dagegen unter 100°.

Gabriel.

Einige Alkalisalze des Erythrits hat de Forcrand (*Compt. rend.* 112, 484—487) durch Vermischen concentrirter Lösungen von Erythrit und von Alkalihydrat und darauf folgendes Verdunsten über Phosphorsäure erhalten, nämlich $C_4H_9NaO_4$, $2H_2O$ in zerfliesslichen Krystallen, welches bei 110—115° im Wasserstoffstrom $1\frac{1}{2}H_2O$ verliert und bei 135° nach etwa 12 Stunden wasserfrei wird; ferner $C_4H_9KO_4$, H_2O , welches sein Wasser erst bei 140—150° im Wasserstoffstrom in 20 Stunden verliert.

Gabriel.

Ueber ein pflanzliches Hämatin: Aspergillin, das Pigment der Sporen von *Aspergillus niger*, von Georges Linossier (*Compt. rend.* 112, 489—492). Der genannte schwarze Farbstoff wird den Sporen durch längere Digestion mit schwach ammoniakhaltigem Wasser entzogen und aus der Lösung durch schwach überschüssige Salzsäure in amorphen Flocken niedergeschlagen: getrocknet stellt er ein schwarzes Pulver dar und ähnelt in seinem Verhalten dem Hämatin. Er löst sich in alkalischen Flüssigkeiten mit rothbrauner Farbe, nicht in Mineralsäuren, dagegen in essigsäurehaltigem Alkohol; das Absorptionsvermögen dieser Lösung für die verschiedenen Strahlen wächst in der Richtung vom Roth zum Violett. Beim Verbrennen riecht das Aspergillin nach verbranntem Horn und hinterlässt Eisenoxyd. Die Farbe der Lösung geht durch Natriumhyposulfit in ein Goldgelb über, welches an der Luft schnell wieder braun wird: das Aspergillin übt deshalb im Pflanzenorganismus vermuthlich respiratorische Wirkungen aus.

Gabriel.

Ueber die Einwirkung von Anilin auf Arsenchlorür und Arsenbromür, von Richard Anschütz und Heinrich Weyer (*Lieb. Ann.* 261, 279—297). Anilin und Arsentrichlorid geben bei directer Einwirkung nach H. Schiff (*Zeitschr. für Chem.* 1863) $AsCl_3 \cdot 3C_6H_7N$ und in benzolischer Lösung nach W. Landau (*Inaug.-Diss. Berlin* 1888) $AsCl_3 \cdot 4C_6H_7N, H_2O$. Die Verfasser erhielten dagegen unter Anwendung sorgfältig getrockneten Aethers oder Chloro-

forms Arsenanilidodichlorid; $\text{As} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{Cl}_2$, welches in der intensiv gelben Flüssigkeit gelöst bleibt, während sich Anilinchlorhydrat ausscheidet. Aus der gelben, filtrirten Flüssigkeit setzen sich nach dem Verjagen des Lösungsmittels und beim Verweilen im Vacuum über Phosphorsäure Krystallkrusten ab, aus welchen nach 4—5 maligem Umkrystallisiren aus trockenem Aether das Dichlorid in gelben Krusten oder als gelbes Krystallpulver vom Schmp. $87-88^\circ$ erhalten wird; es löst sich leicht in warmem, trockenem Aether und Chloroform, schwer in Benzol und wird an feuchter Luft fast augenblicklich unter Weissfärbung in Salzsäure, Arsenigsäure und salzsaures Anilin zerlegt. Während bei der Darstellung des Dichlorids Arsenchlorür stets im Ueberschuss ist, erhält man aus Arsenchlorür und überschüssigem Anilin in trockenem Aether Arsen dianilidomonochlorid, $\text{As}(\text{NHC}_6\text{H}_5)_2\text{Cl}$, welches sich in Krystallen abscheidet, wenn man die über dem ausgeschiedenen Anilinchlorhydrat stehende, farblose Lösung sofort nach beendeter Reaction abgiesst und stehen lässt. Weitere Mengen werden aus den Mutterlaugen gewonnen und durch Umkrystallisiren aus anilinhaltigem Aether gereinigt. Das Monochlorid ist fast gar nicht in kaltem, besser in heissem Aether und Chloroform, nicht in Benzol, leicht in Anilin löslich, schmilzt bei $127-128^\circ$ und ist empfindlich gegen Feuchtigkeit, wenn auch nicht so sehr wie das Dichlorid. Letzteres wird in ätherischer Lösung durch Anilin in Monochlorid verwandelt. — Anilin und Arsentribromid geben unter analogen Bedingungen ebenfalls ein Mono- und ein Dibromid. Das Arsenanilidodibromid, $\text{AsBr}_2\text{NHC}_6\text{H}_5$, bildet gelbe Kryställchen vom Schmp. $111-113^\circ$; es wird in ätherischer Lösung durch Natriumäthylat resp. -methylat in Arsenanilidodimethyl- resp. -äthylester, $(\text{RO})_2\text{AsNHC}_6\text{H}_5$, übergeführt, welche unter geringem Zerfall bei $159-162^\circ$ resp. $178-181^\circ$, und unzersetzt bei 55° resp. 78° unter 12 mm Druck sieden, und ebenso wie die Bromide gegen Wasser ungemein empfindlich sind. Das Monobromid, $\text{As}(\text{NHC}_6\text{H}_5)_2\text{Br}$, bildet gute, anscheinend rhombische Krystalle, röthet sich an der Luft und zerfällt bei $170-180^\circ$. — Die Verbindung $\text{As}(\text{NHC}_6\text{H}_5)_3$, deren Bildung H. Schiff annahm, konnten Verfasser nicht darstellen. Landau's Verbindung, $\text{AsBr}_3 \cdot 4\text{C}_6\text{H}_7\text{N} \cdot \text{H}_2\text{O}$, erwies sich als Anilinbromhydrat; Verfasser bezweifeln daher, dass Landau die Reactionen zwischen primären oder secundären Basen und Arsentribromid richtig aufgefasst hat. — Verfasser geben schliesslich folgende Siedepunktstabelle:

	11 mm	760 mm		11 mm	760 mm
AsCl_3	25°	133°	PBr_3	57°	175°
SbCl_3	102°	233°	AsBr_3	89°	220°
BiCl_3	264°	üb. 360°	SbBr_3	143°	275°
			BiBr_3	278°	üb. 360° .

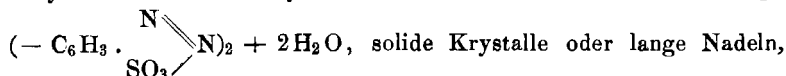
Gabriel.

Beiträge zur Kenntniss der Diäthylcarbобенzoesäure, von Richard Anschütz und Wilhelm Berns; I. Abhdlg. (*Lieb. Ann.* 261, 298—309). Die Diäthylcarbобенzoesäure, welche nach Limpricht und Schwanert und Zagoumenny aus alkoholischem Kali und Desoxybenzoïn gemäss der Gleichung $3C_{14}H_{12}O + 2C_2H_6O = 2C_{14}H_{14}O$ (Toluylenhydrat) + $H_2O + C_{18}H_{18}O_2$ entsteht, besitzt in der That die Formel $C_{18}H_{18}O_2$: denn die von den Verfassern (*diese Berichte* XX, 1393) vorbehaltlich aufgestellte Formel $C_{16}H_{16}O_2$ stützt sich auf die Analyse einer Säure, welche destillirt und dadurch schwach zersetzt war. Die Säure ist keine Carbonsäure, da sie sich nur in concentrirter Kalilauge, nicht in Ammoniak und Alkalicarbonat löst. Sie giebt mit Alkohol und Salzsäure einen Aethyläther, $C_{20}H_{22}O_2$, vom Sdp. 207—209° unter 11 mm Druck. Durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor lagert sie sich in Iso-diäthylcarbобенzoesäure (aus Alkohol in Prismen vom Schmp. 132—134°) um, welche offenbar identisch ist mit der Säure, die L. und S. aus Diäthylcarbобенzoesäure mit Salz- oder Schwefelsäure erhalten haben. — Kocht man Diäthylcarbобенzoesäure 3 Tage lang mit Salpetersäure ($d = 1.18$), neutralisirt dann die Lösung und säuert mit Salzsäure an, so kann mit Aether eine bei 120° schmelzende Substanz $C_{18}H_{16}O_3$ ausgeschüttelt werden. — Zagoumenny's Diäthylbenzoësäure, welche bei der Kalischmelze aus Diäthylcarbобенzoesäure entsteht und wesentlich bei 176.5° (15 mm Druck, 198° Badtemperatur) übergeht, wird zu Benzoësäure oxydirt, ist also eine Phenylvaleriansäure: ihr Aethylester siedet bei 144—146° (15 mm), ihr Chlorid bei 129—131° (11 mm), ihr Anilid bildet rhombische Krystalle vom Schmp. 101—102°; sie ist verschieden von der Benzyläthyleessigsäure, $C_2H_5CH_2CH(C_2H_5)CO_2H$, welche bei 172—174° (13 mm) siedet, ein Chlorid vom Sdp. 145—150° (24 mm) und ein monosymmetrisches Anilid vom Schmp. 88—89° liefert.

Gabriel.

Ueber eine Benzidindisulfonsäure, von H. Limpricht (*Lieb. Ann.* 261, 310—338.) Die Disulfonsäure wurde nach der in *diesen Berichten* (XXI, 3419) angegebenen Methode bereitet; ihre Lösung in Natronlauge liefert, wenn man sie mit Natriumnitrit und dann unter Kühlung mit Schwefelsäure versetzt, allmählich rothe bis röthlichgelbe Krystalle, welche ausser der Diazoverbindung noch Benzidindisulfonsäure und Tetrazoverbindung enthalten. Beim Kochen der Diazoverbindung mit Wasser wird Oxamidodiphenyldisulfonsäure, $(NH_2)(SO_3H)C_6H_3 \cdot C_6H_3 \cdot (OH)SO_3H$, erhalten, deren Baryumsalz mit 7—8 H_2O krystallisirt. Kocht man die Diazosäure mit Kupferbromid- oder Bromwasserstofflösung, so entsteht Bromamidodiphenylsulfonsäure (ihr Baryumsalz ist wasserhaltig). Hydrazinamidodiphenyldisulfonsäure, $(NH_2)SO_3H \cdot C_6H_3 \cdot C_6H_3$.

$(\text{SO}_3\text{H}) \cdot \text{N}_2\text{H}_3$, wird in nicht reinem Zustande durch Reduction des Diazokörpers mit Zinnchlorür in hellgelben Krystallen gewonnen, giebt ein Barytsalz mit $4\text{H}_2\text{O}$ und geht beim Kochen mit Kupfervitriollösung in Amidodiphenyldisulfonsäure über, deren Barytsalz mit $4\text{H}_2\text{O}$ krystallisirt. Die Tetrazoverbindung,



wird durch saure Zinnchlorürlösung zu Dihydrazindiphenyldisulfonsäure, $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{S}_2\text{O}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$ (mikroskopische Prismen), reducirt, deren Barytsalz mit (3 Mol.?) Wasser krystallisirt; sie geht durch Kochen mit Kupfervitriollösung in Diphenyldisulfonsäure, $\text{C}_{12}\text{H}_8(\text{SO}_3\text{H})_2$ (2:2'), über. Letztere liefert ein Barytsalz mit $6\frac{1}{2}$, ein Bleisalz mit 5 Mol. Krystallwasser, ein Chlorid vom Schmp. 138° (Prismen), ein Amid als weisses Pulver, welches bei 300° sintert, und ein Anilid vom Schmp. 157° . Aus dem Chlorid wurde durch Nitriren ein Dinitrodiphenyldisulfonchlorid (Warzen vom Schmp. 202°) gewonnen. Diphenol (OH:OH = 2:2') in Prismen vom Schmp. 99° entsteht bei der Kalischmelze aus der Disulfonsäure. — Beim Kochen der Tetrazoverbindung der Benzidindisulfonsäure mit viel Wasser wird Diphenoldisulfonsäure, (OH:OH:SO₃H:SO₃H = 2:2':4:4'), gewonnen, deren Barytsalz mit 2 und deren Bleisalz mit $4\text{H}_2\text{O}$ krystallisirt, und welche ein Tetranitroproduct liefert, dessen Natriumsalz $1\text{H}_2\text{O}$ enthält, während das Kaliumsalz wasserfrei ist.

Gabriel.

Ueber Saponin, von O. Hesse (*Lieb. Ann.* 261, 371—378). Die vorliegende kritische Untersuchung kommt bei der Behandlung der Fragen 1) sind die in letzter Zeit beschriebenen Saponine identisch? und 2) welche Formel besitzt, wenn dies der Fall, das Saponin? zu folgendem Ergebniss. Das von Christophsohn untersuchte Saponin verschiedener Herkunft und das Senegin sind mit einander identisch. Da nach Rochleder bei der völligen Spaltung des Saponins ausser der Verbindung $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_2$ (Sapogenol nach Hesse, von Rochleder Sapogenin genannt) 3 Mol. Glucose entstehen, so ergibt sich unter der Voraussetzung, dass diese Verseifung normal verläuft, für das Saponin die Formel $\text{C}_{32}\text{H}_{52}\text{O}_7 = \text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_2 + 3\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 - 3\text{H}_2\text{O}$. Zu dieser neuen Formel stimmen die von Stütz (*Lieb. Ann.* 218, 231) erhaltenen Resultate im Allgemeinen besser als zu der von diesem Chemiker vorgeschlagenen Formel $\text{C}_{19}\text{H}_{30}\text{O}_{10}$: Das alte Tetraacetyl- und Tetrabutrylsaponin sind als Heptaacidylverbindungen, das Pentacetylsaponin ist als Octacetylsaponin, und das alte 7fach acetylrte Product ist als 12fach acetylrtes aufzufassen; das angeblich 9fach acetylrte enthält 15 Acetyl-

gruppen und leitet sich vom Saponintrihydrat, $C_{52}H_{58}O_{20}$, ab. Mit der neuen Formel erklären sich sehr gut die Spaltungen des Saponins:

- I. $2 C_{32}H_{52}O_{17} + 6 H_2O = 6 C_6H_{12}O_6 + 2 C_{14}H_{22}O_2$ (Sapogenol).
 II. $2 C_{32}H_{52}O_{17} + 5 H_2O = 5 C_6H_{12}O_6 + C_{34}H_{53}O_9$ (Sapogenin).
 III. $2 C_{32}H_{52}O_{17} + 5 H_2O = 4 C_6H_{12}O_6 + C_{40}H_{66}O_{15}$ (Saponetin).
 IV. $2 C_{32}H_{52}O_{17} + 4 H_2O = 4 C_6H_{12}O_6 + 2 C_{20}H_{32}O_7$ (Saporetin,
 Senegin).
 Gabriel.

Zur Darstellung von Pyroschleimsäure, von Hugo Schiff (*Lieb. Ann.* 261, 254—256). Die Umsetzung des Furfurols nach der Gleichung $2 C_5H_4O_2 + KOH = C_5H_6O_2$ (Furalkohol) + $C_5H_3KO_3$ pyroschleimsaures Kali) erfolgt, wie Verfasser bereits in *Lieb. Ann.* 239, 374, (siehe *diese Berichte* XX, Ref. 433), mitgeteilt hat, ohne Bräunung und Verharzung, wenn man nicht alkoholisches, sondern wässriges Kali anwendet. Da nun Bieler und Tollens (*diese Ber.* XXIII, Ref. 575) mit dieser Methode kein Resultat erhalten haben, macht Verfasser einige quantitative Angaben. 10 ccm frisch destillirtes Furfurol werden unter Kühlung auf mittlere Temperatur mit einer Lösung von 5 g Kali (90procentig, aus Alkohol) in 10 ccm Wasser versetzt, worauf nach einer Minute eine fast farblose Krystallmasse entsteht, welche sich durch Zusatz von 5—6 ccm Wasser wieder löst. Die Lösung wird, nachdem sie mit Kohlensäure unter Kühlung abgesättigt worden, mehrmals mit Aether ausgezogen, welcher den Furalkohol (2.5 g = 90 pCt. der Theorie) aufnimmt. Die wässrige Lösung wird mit Salzsäure versetzt und 3 mal mit Aether extrahirt, welcher nach dem Verdunsten hellgelbe Pyroschleimsäure (3.14 g = 97 pCt. der Theorie) hinterlässt.

Gabriel.

Darstellung der Brenzschleimsäure aus Furfurol, von J. Volhard, (*Lieb. Ann.* 261, 379—380). Während durch wässriges Kali das Furfurol bestenfalls nur zur Hälfte in Brenzschleimsäure übergehen kann (Schiff, vorstehendes Referat), erhält Verfasser 74—79.5 pCt. der rohen Säure, indem er Furfurol in viel Wasser unter Zusatz von Alkali vertheilt und mit Permanganat bei einer 20^0 nicht übersteigenden Temperatur allmählich oxydirt; die vom Braunstein entfallenen Filtrate werden eingeengt, mit Salzsäure übersättigt und mit Aether ausgezogen, welcher beim Verdunsten die Säure schwarzbraun krystallinisch hinterlässt. Sie wird zweckmässig durch Sublimation bei 50—60 mm Druck gereinigt.

Gabriel.

Verhalten von Holz und Cellulose gegen erhöhte Temperatur und erhöhten Druck bei Gegenwart von Natronlauge, von H. Tauss (*Dingl. polyt. Journ.* 1890, 276, 411—428). Zusammen-

stellung der Litteratur über den durch die Ueberschrift gekennzeichneten Gegenstand und experimentelle Prüfung verschiedener Holzsorten und reiner Cellulose in ihrem Verhalten gegenüber Natronlaugen verschiedener Concentration und verschiedenem Druck. Will.

Physiologische Chemie.

Beiträge über den Zucker- und Allantoingehalt im Harn und in der Ascitesflüssigkeit bei Lebercirrhose, von Regulus Moscatelli (*Zeitschr. f. physiol. Chem.* **13**, 202 — 204). Bei Lebercirrhose tritt nicht immer Zucker im Harn auf, selbst nach reichlichem Genuss von Zucker. Die ascitische Flüssigkeit bei Lebercirrhose enthält Zucker und Allantoin. Krüger.

Ueber die Bildung von flüchtigen Fettsäuren bei der ammoniakalischen Harnghärung, von E. Salkowski (*Zeitschr. f. physiol. Chem.* **13**, 264 — 274). Bei der ammoniakalischen Gärung des Harns wird die Menge der flüchtigen Fettsäuren des normalen Harns, welche auf Essigsäure umgerechnet 0.15 g pro Tag in 1500 ccm Harn ausmachen, innerhalb 2 — 6 Tage auf das 6-fache, innerhalb 5 Wochen auf das 16-fache vermehrt. Die flüchtigen Fettsäuren sind wahrscheinlich Essigsäure, Propionsäure und Buttersäure. Als Quelle eines Theiles dieser Säuren sind die Kohlenhydrate des normalen Harns anzusehen; die weitere Quelle ist noch unbekannt. Phenol und Kresol sind im gefaulten Harn vermehrt gefunden. Krüger.

Untersuchungen über die Glykuronsäure, II. Mittheilung¹⁾, von H. Thierfelder (*Zeitschr. f. physiol. Chem.* **13**, 275 — 284). Beim Schütteln von Glykuronsäure mit Benzoylchlorid in 10 procentiger Natronlauge entsteht eine zweifach benzoylirte, in Wasser unlösliche, in Alkohol lösliche Säure, welche Fehling'sche Lösung reducirt. Glykuronsaures Kali verbindet sich, wie Kohlenhydrate, mit Anilin und *m-p*-Diamidotoluol beim Erwärmen der alkoholischen, resp. wässerigen Lösungen der Bestandtheile. Die wässerigen Lösungen der Verbindungen zersetzen sich unter Braunfärbung, drehen nach links und reduciren Fehling'sche Lösung. Bei 20 — 25 stündigem Erhitzen von Glykuronsäure mit 25 procentiger Kalilauge auf 120° entstehen Oxal-

¹⁾ I. Mittheilung siehe *diese Berichte* XXI, Ref. 23.