

Ueber das Atomgewicht des Sauerstoffes, von E. H. Keiser (*Americ. Chem. J.* 13, 253—256). Bestritten wird eine Behauptung von W. A. Noyes (*diese Berichte* XXIV, 238), welcher auf einen angeblichen Fehler in Keiser's Atomgewichtsbestimmung des Sauerstoffs hingedeutet hat.

Schertel.

Ueber die Anwendung des Mangansulfides als Farbe, von Ph. de Clermont und H. Guiot (*Bull. soc. chim.* [3] 5, 480—482). Grünes Mangansulfid wird durch mässiges Erhitzen in einem Strome von Kohlensäure oder Schwefelwasserstoff gegen Luft und Licht beständig und hat Verwendung beim Tapetendruck gefunden.

Schertel.

Organische Chemie.

Ueber Disymmetrie und Entstehung des Drehungsvermögens in Alkylderivaten des Chlorammoniums, von J. A. Le Bel (*Compt. rend.* 112, 724—726). Verfasser hat unter Benutzung von Pilzvegetationen das *i*-Butylpropyläthylmethylumchlorid in optisch activer Form erhalten: die beiden Präparate drehten etwa -30° und -25° , und das daraus abgeleitete specifische Drehvermögen war grösser als -7° und -8° . Das active Salz wurde in Form des Gold- und Platinsalzes analysirt und zeigte grössere Beständigkeit, als sie bei den isomeren Trimethyl-*i*-butyliumsalzen (*diese Berichte* XXIII, Ref. 147) beobachtet worden ist, da es sich im neutralen Zustande bei einer gewissen Wärme ohne Veränderung trocknen liess. Auch in ein actives Acetat lässt es sich durch essigsäures Silber überführen. Dagegen geht die Activität völlig beim Quecksilber- und beim Platinsalz und fast völlig beim Goldsalz verloren, wenn man die genannten Salze mit Schwefelwasserstoff behandelt; diese Wandlung erklärt sich aus der Wirkung der freigewordenen Salzsäure, welche directen Versuchen zufolge die Drehkraft verändert. Letzterenfalls tritt eine ziemlich beträchtliche Rechtsdrehung auf, welche vielleicht durch ein zweites actives Isomeres verursacht ist. Der geometrischen Theorie zufolge sind mindestens 4 solche Isomeren möglich. — Die Ammoniumsälze mit zwei gleichen Radicalen ($R'R''R_2'''NCl$) sind theoretisch in activen und inactiven Formen möglich, scheinen jedoch nach den Beobachtungen, welche Verfasser an Aethylpropyldimethylum-, Aethyl-

dipropylmethylum, Aethyldipropyl-*i*-butylium- und Aethylpropyldi-*i*-butyliumchlorid gemacht hat, in inactiver, nicht spaltbarer Form aufzutreten.

Gabriel.

Ueber Nitroderivate des Dimethyl-*o*-anisidins, von E. Grimaux und L. Lefèvre (*Compt. rend.* 112, 727—730). Wenn man das Dimethylanisidin (1 Th.) in 2 Th. Schwefelsäure, welche mit 10 Th. Wasser verdünnt ist, auflöst und allmählich mit 3.2 g Natriumnitrit in 60 Th. Wasser versetzt, so scheidet sich in citronengelben Nadeln vom Schmp. 99° das Nitroproduct, $C_6H_3[N(CH_3)_2][NO_2][OCH_3]$ (1 : 4 : 6) ab. Nitriert man dagegen mit warmer, gewöhnlicher Salpetersäure, so entsteht das Trinitroproduct, $C_6H_2.N(CH_3.CH_2NO_2)(NO_2)_2(OCH_3)$, in farblosen Prismen vom Schmp. 135°, welches durch kochende Natronlauge in Dinitroguajakol, $C_6H_2(OCH_3)(OH)(NO_2)_2$ (Schmp. 121—122°), übergeht und durch Kochen mit Salpetersäure verwandelt wird in Trinitromonomethyl-*o*-anisidin, $C_6H_2(NCH_3NO_2)(NO_2)_2(OCH_3)$, (farblose oder schwach gelbliche Blättchen vom Schmp. 118—119°). Die beiden Nitrogruppen am Kern stehen in *o*- resp. *p*-Stellung zu $[N(CH_3)(CH_2NO_2)]$ resp. $[N(CH_3)(NO_2)]$.

Gabriel.

Ueber die Umwandlung der Camphosulfophenole in Homologe des gewöhnlichen Phenols unter dem Einfluss der Hitze, von P. Cazeneuve (*Compt. rend.* 112, 730—732). Werden die Barytsalze der Camphosulfophenole (*diese Berichte* XXIII, Ref. 433) trocken destillirt, so erhält man neben Schwefelwasserstoff Schwefligsäure, Kohlensäure, Methan, Propylen (?), Propan (?), Wasser, Schwefel und Kohlenwasserstoffen (u. A. Paracymol?) als Hauptproduct (25 pCt. des Ausgangsproductes) ein Gemenge von Phenolen. Aus letzterem konnten *o*- und *m*-Kresol isolirt werden; in den höher siedenden Antheilen scheint ein Gemisch von Kresolen mit Propylphenolen resp. mit Cymphenolen vorzuliegen.

Gabriel.

Ueber Terpentin, von Raoul Varet (*Compt. rend.* 112, 732—734). Da nach Gustavson Cymol sich mit Brom bei Anwesenheit von Bromaluminium zu Pentabromtoluol und *i*-Propylbromid umsetzt, so hat Verfasser geprüft, ob Terpentinöl, welches man zuweilen als Hydrocymol auffasst, unter ähnlichen Bedingungen gleichfalls *i*-Propylbromid liefert. Zuvörderst untersuchte er aber das Verhalten des Chloraluminiums auf Terpentinöl: es ergab sich, dass das Chlorid bei gelindem Erwärmen sehr heftig einwirkt unter Bildung theeriger Massen, aus welchen Cymol und Toluol isolirt werden konnten: hatte man dem Gemisch Schwefelkohlenstoff zuvor hinzugefügt, so traten Metaterpentin (Berthelot) und Tetraterpentin (Riban) neben wenig Cymol, Colophen und anderen Kohlenwasser-

stoffen auf. Als man Terpentinöl in ein Gemisch von Chloraluminium und Brom (in Schwefelkohlenstoff) eintröpfelte, bildete sich neben einem schweren, bromhaltigen Oele kein bromirtes Toluol und nur sehr wenig *i*-Propylbromid, welches intermediär entstandenem Cymol seinen Ursprung verdankt.

Gabriel.

Ueber malonsaures Aethyl und malonsaures Aethylkalium, von G. Massol (*Compt. rend.* 112, 734—735). Wenn man malonsaures Aethylkalium, $\text{CH}_2(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CO}_2\text{K})$, mit der berechneten Menge Schwefelsäure im Vacuum bei gewöhnlicher Temperatur eindunstet und dann mit Aether auszieht, so hinterlässt letzterer beim Verdampfen saures malonsaures Aethyl, $\text{CH}_2(\text{CO}_2\text{H})\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, als dickes Oel von der Dichte 1.201 bei 0° , dessen Brechungsindex für farbloses (gelbes) Licht = 1.333 (1.337) bei 22° beträgt; seine Lösungswärme beträgt + 0.60 cal.; bei der Neutralisation mit Kalk entwickelt es + 13.45 cal. und giebt das malonsaure Kaliumäthyl. Letzteres besitzt die Lösungswärme — 0.65 cal., die Bildungswärme + 28.6 cal.

Gabriel.

Beiträge zur Kenntniss des Bleichens an der Luft, von A. und P. Buisine (*Compt. rend.* 112, 738—741). Das Bleichen des Waxes geschieht in der Weise, dass man es zu dünnen Blättern ausgegossen auf Flechtwerk der Luft und möglichst dem directen Sonnenlichte aussetzt; unter diesen Umständen tritt die Entfärbung schnell ein. Die Anwesenheit des Sonnenlichtes ist unerlässlich; dagegen kann die Luft fehlen; nur verläuft im Vacuum und in Kohlensäure oder in Stickstoff der Bleichprocess viel langsamer. Die chemische Untersuchung lehrt, dass während des Bleichens nicht blos die färbenden Stoffe verbrennen, sondern gleichzeitig die ungesättigten Bestandtheile des Waxes sich durch Sauerstoffaufnahme sättigen. Die Wirkung der Stoffe (Talg, Terpentinöl) welche man dem Waxe zur Beschleunigung des Bleichens zusetzt, beruht darauf, dass sie sich am Lichte oxydiren und dabei Ozon liefern, welches unter dem Einflusse der Sonnenstrahlen die färbenden Stoffe verbrennt.

Gabriel.

Ueber Biguanide, von F. Emich (*Monatsh. f. Chem.* 12, 5—22).
1. Spaltung der Biguanide durch Barytwasser. Die bisher zur Spaltung der Biguanide angewandten Mittel (Schwefelsäure bei 200° , Kalilauge bei 100° und glühender Kalk) haben immer nur zu den einfachsten Producten (Kohlensäure, Ammoniak, Cyansäure und Cyanamid) geführt. Verfasser hat als gelinder wirkendes Agens Barytwasser benutzt und folgende Producte erhalten: 1) aus Biguanid: Harnstoff und Guanidin; 2) aus Methylbiguanid: Methylharnstoff, Harnstoff, Guanidin und (?) Methylguanidin; 3) aus Phenylbiguanid:

Phenylharnstoff, Harnstoff, Phenylguanidin und Guanidin. Hieraus folgt, dass das vorhandene Radical (zunächst Phenyl) den Verlauf der Spaltung nicht beeinflusst.

2. Ueber zweifach substituirt Biguanide. Diäthylbiguanid, $(C_2H_5)_2N.C(NH).NH.C(NH)NH_2$, wird durch Zusammenschmelzen gleicher Theile Diäthylaminchlorhydrat und Dicyandiamid (vgl. Smolka und Friedreich, *diese Berichte* XXII, Ref. 334) und mehrstündiges Erhitzen auf 130^0 gewonnen und, nachdem man das unangegriffene Dicyandiamid mit Chloroform ausgezogen hat, durch Kupfervitriol und überschüssige Lauge als rosenrothe Kupferverbindung gefällt. Aus letzterer wird mit Schwefelsäure und Schwefelwasserstoff das Sulfat $C_6H_{15}N_5 \cdot H_2SO_4 + 3H_2O$ gewonnen, welches auf Alkoholzusatz als weisser Niederschlag ausfällt. Das Sulfat bildet Prismen, sintert gegen 185^0 , schmilzt bei 197^0 unter Schäumen und wird durch Baryt bei 100^0 unter Bildung von Diäthylamin zerlegt. β -Diphenylbiguanid $(C_6H_5)_2N.C(NH).NH.C(NH)NH_2$, aus Diphenylaminchlorhydrat und Dicyandiamid sowohl beim Zusammenschmelzen wie beim Erhitzen in Alkohol entstehend, löst sich leicht in Alkohol, bildet weisse Nadeln, schmilzt bei $160-162^0$ unter Zersetzung, liefert ein Nitrat $C_{14}H_{15}N_5 \cdot HNO_3$ in Prismen, welche bei $201-203^0$ unter Schwärzung und Schäumen schmelzen, und ein Sulfat $(C_{14}H_{15}N_5)_2 \cdot 3H_2SO_4$ in kugligen Nadelaggregaten, und spaltet, mit Kalk erhitzt, Diphenylamin ab. (Ueber α -Diphenylbiguanid, $NH.C_6H_5.C(NC_6H_5).NH.C(NH)NH_2$, vergl. Bamberger, *diese Berichte* XIII, 1584.)

Gabriel.

Notizen über Guanidin, von F. Emich (*Monatsh. f. Chem.* 12, 23—28). 1. Guanidinpikrat $CH_5N_3 \cdot C_6H_3N_3O_7$ löst sich in 2630 Th. Wasser und auch nur wenig in Alkohol und Aether, schmilzt noch nicht bei 280^0 und eignet sich durch seine charakteristische Krystallform (s. Zeichnung im Original) und Schwerlöslichkeit zur Bestimmung des Guanidins. — 2. Durch Natriumhypobromit wird aus Guanidin genau $\frac{2}{3}$ des Stickstoffs gasförmig abgespalten, wobei sich anscheinend nach der Gleichung $CNH(NH_2)_2 + O_3 = N_2 + 2H_2O + HNCN$ Cyansäure bildet, welche letztere mit Hypobromit keinen Stickstoff entwickelt. — 3. Verhalten des Guanidins gegen Bacterien. Guanidin wird weder von *Penicillium glaucum* noch durch faulenden Harn zerlegt; es besitzt kräftige antiseptische Wirkung nicht.

Gabriel.

Zur Kenntniss der Terpene und der ätherischen Oele, von O. Wallach [XVI. Abhdlg.] (*Lieb. Ann.* 268, 129—156). Ueber neue Verbindungen der Campherreihe und ein neues Terpen. Das Fenchon $C_{10}H_{16}O$ (wie Verfasser die früher (*diese Berichte* XXIV, Ref. 13) als Fenchol bezeichnete Substanz ihres ketonartigen Ver-

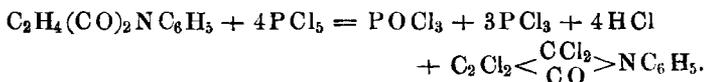
haltens halber nennt) zeigt auf Grund der vorliegenden Untersuchung eine solche Aehnlichkeit mit dem gewöhnlichen Campher wie keine andere Substanz, so dass die schon früher gemachte Annahme, beide Körper ständen zu einander in sehr naher Beziehung, eine weitere Stütze gewinnt.

Zur Reindarstellung des Fenchons werden die zwischen 190—195° siedenden Antheile des Fenchelöls durch Erwärmen mit 3 Th. gewöhnlicher Salpetersäure von Anethol und sonstigen Verunreinigungen befreit, wobei das Fenchon unangegriffen bleibt; dann wird es nach dem Eingiessen in Wasser und Waschen mit Natronlauge durch Dampf abgeblasen und durch Ausfrierenlassen völlig gereinigt. Es siedet bei 192—193°, hat $d_{19^\circ} = 0.9465$ ($d_{23^\circ} = 0.943$, nicht 0.934; l. c.), bildet grosse Krystalle vom Schmp. 5—6° und besitzt $n_D = 1.46306$ bei 19° (d. h. mol. Brechungsvermögen 44° 23'; ber. f. $C_{10}H_{16}O$ ohne Aethylenbindung: 44.11) und $[\alpha]_D = +71^\circ 97'$ (aus Fenchylalkohol regenerirtes zeigte $[\alpha]_D = +71^\circ 70'$). Das Fenchon wird von concentrirter kalter Salzsäure gelöst und fällt beim Erwärmen wieder aus; es mischt sich mit Schwefelsäure und wird in ihr erst beim Erwärmen zersetzt; von rauchender Salpetersäure wird es gelöst und erst bei längerem Kochen angegriffen.

Von Kaliumpermanganat wird es allmählich oxydirt, wesentlich zu Dimethylmalonsäure, Essigsäure und Oxalsäure. Das Fenchonoxim schmilzt, langsam erhitzt, bei 150—152° und, schnell erhitzt, bei 164—165°, ist mit Wasserdampf flüchtig, hat $[\alpha]_D = +65^\circ 94'$; sein Anhydrid $C_{10}H_{15}N$ siedet bei 217—218°, hat $d_{30^\circ} = 0.898$ und $[\alpha]_D = +43^\circ 31'$ und wird durch Alkohol und Natrium reducirt zu einer Base $C_{10}H_{17}NH_2$. Letztere siedet nicht sehr constant zwischen 240 und 250° und ist eine ungesättigte Verbindung, da sie beim Absättigen ihrer ätherischen Lösung mit Chlorwasserstoff ein Chlorhydrat $C_{10}H_{17}N \cdot 2HCl$ liefert, von welcher sich ein Platinsalz $(C_{10}H_{17}N \cdot 2HCl)_2PtCl_4$ ableitet; ihre Constitution bleibt aufzuklären. — Fenchylamin $C_{10}H_{17}NH_2$ wird als Formylverbindung $C_{10}H_{17}NH \cdot COH$ (Blättchen, welche theilweise bei 87°, völlig bei 112° schmelzen) erhalten, wenn man Fenchon 3 Stunden lang mit 2 Th. Ammoniumformiat auf 220—250° erhitzt; das freie Fenchylamin siedet bei 195°, hat $d_{20^\circ} = 0.9095$, zieht Kohlensäure an, riecht ähnlich dem Piperidin und Bornylamin, hat $[\alpha]_D = -24^\circ 63'$ und liefert ein schönkrystallisirtes Chlorhydrat und ein wasserhaltiges Platinsalz $(C_{10}H_{20}NCl)_2PtCl_4$; sein Acetyl- resp. Benzoylderivat schmilzt bei 92 resp. 89.5°. Wird Fenchon in Alkohol mit Natrium versetzt, so entsteht Fenchylalkohol $C_{10}H_{17} \cdot OH$, eine weisse Krystallmasse vom Schmelzpunkt 40—41°; er hat $d_{50^\circ} = 0.933$ und $[\alpha]_D = -10^\circ 35'$ und siedet bei 201°. Er wird durch Erhitzen mit Salpetersäure wieder in Fenchon zurückverwandelt und, in Petrol-

äther oder Chloroform gelöst, durch Phosphorpentachlorid in Fenchylchlorid $C_{10}H_{17}Cl$ (Siedepunkt $84-86^{\circ}$ bei 14 mm Druck; $d_{20} = 0.9830$) übergeführt, welches durch Erhitzen mit Anilin übergeht in Fenchon $C_{10}H_{16}$ und Phenylfenchylamin $C_{10}H_{17} \cdot NHC_6H_5$ (aus Alkohol in Nadeln vom Schmp. $93-94^{\circ}$). Das Fenchon siedet bei $158-160^{\circ}$; hat $n_D = 1.46900$ bei 20° und $d_{20} = 0.864$, (Mol.-Refr. = 43.84; ber. für $C_{10}H_{16}$ $[\bar{r}] = 43.54$); es addirt Brom; durch Permanganat wird es zu einer anscheinend einbasischen Säure $C_{10}H_{16}O_3$ vom Schmp. $137-138^{\circ}$ oxydirt. — Die früher (*diese Berichte* XXIV, Ref. 15 oben) aufgestellten Formeln für Campher und Fenchon geben die Beziehungen beider zu einander nicht richtig wieder, weil auf Grundlage jener Symbole aus Bornylchlorid und Fenchylchlorid durch Austritt von HCl derselbe Kohlenwasserstoff hervorgehen müsste, während thatsächlich Camphen bezw. Fenchon sich bildet. Gabriel.

Ueber die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Imide zweibasischer Säuren. [I. Abhandlung.] Ueber Dichlormaleinanilchlorid, von Richard Anschütz und Charles Beavis (*Lieb. Ann.* 263, 156—163). Kauder (*diese Ber.* XVIII, Ref. 185) hat durch Einwirkung von Succinanil auf Phosphorpentachlorid und Behandlung des Reactionsproductes mit Wasser und Alkohol Dichlormaleinanil $C_2Cl_2(CO)_2NC_6H_5$ erhalten, aber nicht nachgewiesen, dass letzteres vor jener Behandlung schon fertig gebildet in dem Reactionsproduct vorlag. Schreibt man dem Succinanil die symmetrische Formel zu, so könnte man unter Berücksichtigung der Thatsache, dass ein Abkömmling der Dichlormaleinsäure entsteht, die Einwirkung des Pentachlorids, wie folgt, ausdrücken:

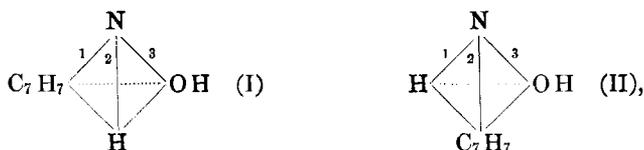


In der That haben die Verfasser das erwartete Dichlormaleinanilchlorid $C_4Cl_4ONC_6H_5$ erhalten, als sie die beiden Componenten im angegebenen Verhältnisse schliesslich auf 130° erhitzen und den Rückstand im luftverdünnten Raum destillirten. Die Substanz siedet bei 179° (11 mm) und krystallisirt aus Petroläther oder Eisessig in Prismen vom Schmp. $123-124^{\circ}$. Sie verwandelt sich 1. durch kochendes Wasser in Kauder's Dichlormaleinanil (203°) und 2. durch Kochen mit Methyl- bezw. Aethylalkohol in Dichlormaleinanildimethyläther bezw. -diäthyläther $C_4Cl_2(OCH_3)_2ONC_6H_5$ bezw. $C_4Cl_2(OC_2H_5)_2O \cdot NC_6H_5$, welche Prismen vom Schmp. 110° bezw. $96-97^{\circ}$ darstellen. — Vielleicht wird es gelingen, die beim Uebergang des Succinanils in Dichlormaleinanilchlorid wahrscheinlich auftretenden Zwischenproducte (resp. deren Umsetzungsproducte) zu fassen: beispielsweise erhielten die Verfasser, als sie 1 Mol. Succin-

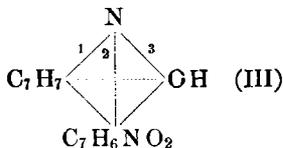
anil mit nur 3 Mol. Phosphorpentachlorid und dann mit Methylalkohol behandelten, eine Verbindung $C_{11}H_9Cl_2NO = C_4HCl_2O(OCH_3)NC_6H_5$ vom Schmp. 91° , deren Constitution noch zu ermitteln ist. Gabriel.

Ueber Alkylderivate des Hydroxylamins; [II. Abhandlung], von Robert Behrend und Ernst König (*Lieb. Ann.* 263, 175 bis 223). Für die Erklärung der stereochemischen Isomerie der Hydroxylaminderivate kommen zur Zeit die drei verschiedenen Hypothesen von Hantzsch und Werner, von Behrend und von Auwers-Meyer (*diese Berichte* XXIII) in Betracht. Sie alle lassen die Existenz je zweier structuridentischer, aber stereochemisch verschiedener Derivate des Hydroxylamins voraussehen, in denen die drei Valenzen des Stickstoffs durch drei verschiedene Radicale gesättigt sind, und zwar sollten die Isomeren enantiomorph sein, also ähnliche Unterschiede aufweisen, wie die beiden optisch activen Weinsäuren.

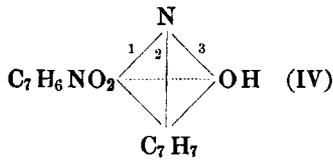
Das β -Benzylhydroxylamin sollte nach jenen Hypothesen, wenn man z. B. die Schreibweise von Hantzsch-Werner benutzt, in folgenden 2 Formen existiren:



doch haben sich an dieser Base, obgleich sie auf 3 verschiedenen Wegen (vgl. *diese Berichte* XXII, 429 und XXIII, Ref. 402) dargestellt worden ist, irgend welche Verschiedenheiten nicht erkennen lassen. Die Base besitzt mithin entweder die durch eine der beiden Formeln (I oder II) ausgedrückte Constitution, oder sie ist eine Verbindung gleicher Theile der beiden Isomeren, wie die Traubensäure aus Rechts- und Linksweinsäure besteht. Ist letzteres der Fall, so sollten sich die enantiomorphen Modificationen in üblicher Weise trennen lassen, z. B. durch Combination mit optisch activen Säuren: dahinzielende Versuche der Verfasser mit Weinsäure (auch mit Mandelsäure) hatten jedoch keinen Erfolg. (Vgl. auch Kraft, *diese Berichte* XXIII, 2780). Da nun β -Benzylhydroxylamin, wie erwähnt, möglicherweise keine Verbindung beider Modificationen, sondern nur eine derselben, z. B. die durch Formel I ausgedrückte darstellt, so muss, wenn man statt des am Stickstoff haftenden Wasserstoffs *p*-Nitrobenzyl einführt, die Verbindung



entstehen; die stereochemisch isomere Verbindung



wird sich bilden, wenn man auf analogem Wege β -Nitrobenzylhydroxylamin bereitet und in dieses Benzyl einführt. Die Verfasser haben deshalb zunächst β -*p*-Dinitrobenzylhydroxylamin ($C_7H_6NO_2$)₂ NOH (asymmetrische Krystalle vom Schmp. 157—158°) dargestellt, dies durch Ferricyankalium und Alkali oxydirt zu *p*-Nitrobenzyliso-*p*-nitrobenzaldoxim, $C_6H_4NO_2 \cdot CH-N \cdot C_7H_6NO_2$ (mikro-

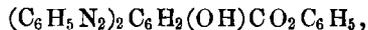


skopische Kügelchen, schnell erhitzt bei 227—228° unter Zerfall schmelzend) und daraus durch Spaltung mit Salzsäure β -Nitrobenzylhydroxylamin gewonnen. Das aus letzterem durch Benzylirung bereitete β -Nitrobenzylbenzylhydroxylamin erwies sich nun identisch nicht nur mit der von Behrend und Leuchs (*diese Berichte* XXIII, Ref. 402) aus Nitrobenzylhydroxylamin, sondern auch mit der aus Benzylhydroxylamin bereiteten Base. Damit ist bewiesen, dass, wenn die beiden als enantiomorph angenommenen Formen nicht identisch sind, bereits im Benzyl- bzw. Nitrobenzylhydroxylamin beide Formen in gleicher Menge vorhanden sind. — Die Verfasser haben nun dem weiteren Einwande, dass Verschiedenheiten, wie sie durch die Formeln III und IV angedeutet werden, keinen Ausdruck in einem verschiedenen physikalischen Verhalten der Verbindungen zu finden brauchen, durch folgendes Experiment zu begegnen versucht. Wenn das aus Benzylhydroxylamin gewonnene Product 1-Benzyl-2-Nitrobenzylhydroxylamin (Formel III), und das aus Nitrobenzylhydroxylamin bereitete 1-Nitrobenzyl-2-Benzylhydroxylamin (Formel IV) darstellt, so musste unter der Voraussetzung, dass das an der Affinität 2 des Stickstoffs haftende Radical leichter als das andere bei der Oxydation angegriffen wird, aus III nur (oder vorwiegend) Benzylisonitrobenzaldoxim, aus IV vorwiegend (oder nur) Nitrobenzylisobenzaldoxim entstehen; thatsächlich bildeten sich aber aus den auf den beiden Wegen gewonnenen Körpern die beiden Aldoxime und zwar genau in demselben Mengenverhältnisse (ca. 70 pCt. : ca. 20 pCt.). Die beiden Basen verhalten sich also auch bei der Oxydation völlig gleich; die beiden als enantiomorph angenommenen Formen der betreffenden Hydroxylaminderivate sind demnach vorläufig als identisch anzusehen (oder ihre Trennung ist noch nicht gelungen). (Ueber den experimentellen Theil der Untersuchung vergl. auch *diese Berichte* XXIII, 2750). — Zum Schluss der vorliegenden Arbeit theilen Verfasser ihre Beob-

achtungen über die Oxydation des β -Benzylhydroxylamins mit, über welche eine kurze Notiz bereits in *diesen Berichten* XXIII, 1773 vorliegt. Verfasser nennen das Oxydationsproduct $(C_7H_7)_2(NO)_2$, welches früher als dimoleculares Nitrosotoluol bezeichnet worden ist, jetzt Bisnitrosylbenzyl (Schmp. 128—130°); es krystallisirt monosymmetrisch. — Wird β -Benzylhydroxylamin mit Salpetrigsäure oxydirt, so entstehen schliesslich, wenigstens theilweise, dieselben Producte, wie bei der oben erwähnten Oxydation mit Chromsäure, doch gelingt es, die Reaction bei einem Zwischenproduct, dem Nitroso- β -benzylhydroxylamin $C_7H_8N_2O_2$ ($= C_7H_7 \cdot H \cdot NO \cdot NO$ oder $C_7H_7N[NO] \cdot OH$) aufzuhalten. Letzteres wird aus Aether durch Petroläther in flachen Prismen vom Schmp. 77—78° abgeschieden, löst sich in fixem und kohlenurem Natron und liefert mit Natriumalkoholat und Benzylchlorid behandelt ein Benzylderivat des Nitroso- β -benzylhydroxylamins (Blättchen vom Schmp. 58—59° aus verdünntem Alkohol); dies ist verschieden von Walder's $(C_7H_7)_2N \cdot O \cdot NO$ (*diese Berichte* XIX, 3293), welches Verfasser übrigens nicht zu erhalten vermochten. Nitroso- β -benzylhydroxylamin zerfällt, wenn es nicht ganz rein, beim Aufbewahren unter Bildung eines Oeles; trägt man die Nitrosoverbindung allmählich in Eisessig ein, so zersetzt sie sich in Bisnitrosylbenzyl, ein Oel, Benzaldoxim, Stickstoff und Stickoxyd bezw. Stickstofftetroxyd.

Gabriel.

Ueber einige Azoverbindungen, von H. Limpricht (*Lieb. Ann.* 263, 224—245). Verfasser beschreibt die folgenden, bei der Einwirkung von Diazokörpern auf Oxysäuren erhaltenen Azoverbindungen. I. Azobenzolsalicylsäure (Stebbins, *diese Berichte* XIII, 716) aus Benzol in gelben Nadeln vom Schmp. 218°; ihr Methylester, röthlichgelbe Blättchen vom Schmp. 108°; ihr Aethylester, gelbe Blättchen vom Schmp. 101° und ihr Phenylester, gelbrothe Krystalle vom Schmp. 121°, werden aus den entsprechenden Salicylestern erhalten. Neben dem Phenylester erhält man den in Natronlauge löslichen Disazobenzolsalicylsäurephenylester



in körnigen Krystallen vom Schmp. 148°. Azobenzolsalicylsäureamid, hellgelbe Nadeln vom Schmp. 240°, wird aus dem Methyl- oder Aethylester gewonnen; das entsprechende Anilid, bronzefarbene Blättchen vom Schmp. 188—189°, entsteht aus dem Salicylanilid. Wenn man Azobenzolsalicylsäure mit Phosphorpentachlorid bis auf 150° erhitzt und den Rückstand mit Ammoniak resp. Anilin behandelt, so erhält man Azobenzol-*o*-chlorbenzamid resp. -anilid in gelben Krystallen vom Schmp. 210° resp. 198°.

II. Azobenzol-*m*-oxybenzoësäure, aus Benzol in goldgelben Nadeln vom Schmp. 213°, wird durch Zinnchlorür reducirt zu Amido-

m-Oxybenzoësäure ($\text{OH} : \text{CO}_2\text{H} : \text{NH}_2 = 1 : 3 : 4$), welche Prismen bildet, bei 230° dunkel wird, bei 235° schmilzt, beim Erhitzen im Kohlensäurestrome *p*-Amidophenol liefert und sich verwandeln lässt in Jod-*m*-oxybenzoësäure, die von 160 — 170° an sublimirt, bei 196° schmilzt und anscheinend mit $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ krystallisirt.

III. *p*-Oxybenzoësäure vereinigt sich mit Diazobenzolsalzen immer unter Abspaltung von Kohlensäure und Bildung von Phenolderivaten: man erhält 1. mit Diazobenzolchlorid: Disazobenzolphenol ($\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2$) $_2\text{C}_6\text{H}_3\text{OH}$, ferner gelbrothe Nadeln vom Schmp. 213 — 215° ($\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}?$) und Azobenzolphenol $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$, 2. mit Diazosulfanilsäure: Azobenzolsulfonsäurephenol (entgegen Griess, *diese Berichte* XV, 2190, nach welchem nicht Kohlensäure austritt), dessen Baryumsalz $[\text{SO}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{OH}]_2\text{Ba}$, H_2O rothe Tafeln bildet.

IV. Azobenzol- β -resorcylysäure, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CO}_2\text{H})(\text{OH})_2\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_5$ ($1 : 2 : 4 : 5$), krystallisirt aus Aceton in dunkelrothen Nadeln, die bei ca. 189° schmelzen, aber schon zuvor unter Kohlensäureabgabe sich aufblähen; daneben tritt Disazobenzolresorcin ($\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2$) $_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_2$, in dunkelrothen Nadeln vom Schmp. 217° (vergl. v. Kostanecki, *diese Berichte* XXI, 3114) auf.

Gabriel.

Zur Darstellung des Brenztraubensäure-Glycidäthers (Glycuvinsäure) wird nach Carl Böttinger (*Lieb. Ann.* 263, 246—247) 5 g fein zerriebenes saures Kaliumsulfat im Kölbchen mit je 2.5 ccm Brenztraubensäure und eingedicktem Glycerin direct kurze Zeit über einer kleinen Flamme erhitzt; die zunächst klare, bald darnach weiche, blättrige Masse wird mit einem Glasstabe zerdrückt, zunächst mit Aether und dann mit Alkohol ausgekocht. Der ätherische Auszug hinterlässt, verdunstet, einen Syrup, den man mit dem gleichen Volumen Wasser verrührt; das anfangs ausfallende Oel erstarrt plötzlich zu Blättern des reinen Glycidäthers. Aus dem Alkoholauszug kann man durch Einengen, Wasserzusatz und Ausziehen mit Aether gleichfalls reichlich Glycidäther erhalten.

Gabriel.

Zur Oxydation der Aniluvitoninsäure von Carl Böttinger (*Lieb. Ann.* 263, 247—248). Die Oxydation dieser Säure (= Methylchinolincarbonsäure) liefert, wie Verfasser früher (*diese Berichte* XIV, 133) gefunden hat, Pyridintricarbonsäure. Verfasser hat jetzt denselben Versuch (und zwar mit gleichem Erfolge) angestellt, weil Döbner und von Miller (*diese Berichte* XV, 3077, XIX, 1195) seine Angabe anscheinend übersehen und bei der Oxydation von Chinaldin und α -Alkylcinchoninsäuren nach ihrer Oxydationsweise nur Anthranilsäurederivate erhalten haben.

Gabriel.

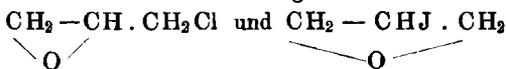
Ueber die Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf schwefelhaltige Substanzen, von Rudolf Benedikt und Max Bamberger (*Monatsh. für Chem.* 12, 1—4). Wie bereits Zeisel (1886) beobachtet hat, ist seine Methoxylbestimmung (Kochen der Substanz mit Jodwasserstoffsäure und Bestimmung des entwickelten Jodmethyls in Form von Jodsilber) nicht anwendbar für die Untersuchung schwefelhaltiger Methyläther, weil sich dem Jodsilber Schwefelsilber beimengt, und weil selbst nach vorhergegangener Entfernung des entwickelten Schwefelwasserstoffs die erhaltene Jodsilbermenge hinter der theoretischen zurückbleibt. Verfasser haben nun aufzuklären versucht, ob durch die Gegenwart von Schwefel die Methylbestimmung in allen Fällen oder nur dann gestört wird, wenn er sich in bestimmter Bindung befindet. Sie benutzten den von Benedikt und Grüssner angegebenen Apparat, dessen Kugeln mit 10 procentiger Jodcadmiumlösung und rothem Phosphor gefüllt waren, wodurch der Schwefelwasserstoff fast völlig zurückgehalten wurde; die Spuren Schwefelsilber, welche sich zuweilen mit niederschlagen, wurden dem Jodsilber nach Zeisel's Vorschrift durch verdünnte warme Salpetersäure entzogen. Die Versuche der Verfasser ergaben: Methylschwefelsaures Kali lieferte unter Abscheidung von Schwefel zu wenig Jodmethyl; als der Jodwasserstoffsäure Phosphor zugesetzt worden war, trat ein Verlust an Jodmethyl anscheinend durch Mercaptanbildung ein. Verfasser untersuchten deshalb Quecksilbermercaptid und fanden, dass Mercaptan durch Jodwasserstoffsäure von der Dichte 1.70 nicht angegriffen wird. Kaliumsulfat wird durch Jodwasserstoff zu Schwefelwasserstoff und Schwefel, und durch Jodwasserstoff und rothen Phosphor völlig zu Schwefel reducirt. Freie Schwefelsäure verhält sich gegen Jodwasserstoffsäure wie Kaliumsulfat. *p*-Phenolsulfosaures Kali giebt reichlich Schwefel und Schwefelwasserstoff und wird völlig zu Phenol reducirt. — Auch die Gegenwart schwefelhaltiger Substanzen wirkt, wenn sie methoxylhaltigen Körpern beigemischt sind, störend: als man nämlich Nitro Eugenol und Kaliumsulfat mit Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor kochte, wurde zu wenig Jodmethyl erhalten. Gabriel.

Ueber einige Derivate des Glycerins, von A. Bigot (*Ann. Chim. Phys.* [6] 23, 433—495). Durch Einwirkung von Natrium auf Epichlorhydrin haben Hübner und Müller (*Lieb. Ann.* 154, 186) eine flüssige, bei 220°—225° siedende Verbindung erhalten, für welche durch spätere Versuche von Claus (*diese Berichte* X, 556) und Hanriot (*diese Berichte* XIII, 202) die Formel $C_6H_{10}O_2$ festgestellt worden ist. Verfasser hat auf eine Lösung von Epichlorhydrin in Aether bei 40° Natrium (etwa die Hälfte der dem Chlorgehalte des Epichlorhydrins äquivalenten Menge) einwirken lassen. Nachdem die Reaction beendet

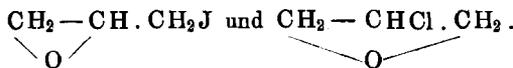
und der Aether abdestillirt war, wurde Destillation im Vacuum eingeleitet. Unter 100° erhielt man neben unverändertem Epichlorhydrin und Spuren von Allylalkohol eine unter normalem Drucke bei 152° bis 153° siedende Substanz. Versucht man dieselbe von den letzten Mengen Chlor zu befreien, indem man sie mit wenig Natrium auf dem Wasserbade erwärmt, so verwandelt sie sich unter Aufschäumen in einen festen Körper, die dem Kautschuk ähnliche Verbindung, welcher Hanriot die Zusammensetzung $C_{16}H_{10}O_2 + 2 NaCl$ zuschreibt. Sie fügt sich aber ebenso wenig einer bestimmten Formel, als die im Vacuum über 100° siedenden Antheile, welche sich vielmehr beim Erwärmen zu polymerisiren scheinen und fest werden, ohne dass es möglich ist, eine bestimmte Verbindung abzuschneiden. Auch das bei 223° siedende Glycol von Hübner und Müller oder das Dioxyd von Hanriot war darin nicht aufzufinden. Epibromhydrin und Epiodhydrin verhalten sich mit Natrium wie das Epichlorhydrin. — Die bei 152 — 153° siedende Verbindung besitzt nach der Analyse und Dampfdichte die Formel $C_6H_{10}O_2$ und wird vom Verfasser als Hexylen-dioxyd bezeichnet. Sie ist farblos, etwas leichter als Wasser und von angenehmem, charakteristischem Geruche. Mit Natriumbisulfit und Chlormagnesium geht sie Verbindungen ein und reducirt ammoniakalische Silberlösung und die Fehling'sche Flüssigkeit. Durch längeres Verweilen in der Wärme polymerisirt sie sich zu Verbindungen, welche über 200° siedend. Beim Erwärmen mit Wasser nimmt sie ein Molekül Wasser auf, besonders leicht, wenn dem Wasser etwas Schwefelsäure zugesetzt war. Die Verbindung $C_6H_{10}O(OH)_2$, Hexylenglycoloxyd, ist eine etwas zähe Flüssigkeit, welche unter 20 mm Druck bei 145° siedet, in Wasser, Alkohol und Aether löslich ist und einen zugleich süßen und stechenden Geschmack besitzt. Längeres Erwärmen mit angesäuertem Wasser bewirkt keine weitere Wasseraufnahme. Wird Hexylen-dioxyd mit Essigsäureanhydrid oder Eisessig in geschlossenen Röhren auf 180° erhitzt, so entsteht ein Diacetin-Oxyd, $C_6H_{10}O(OCOCH_3)_2$, ein schweres in Wasser unlösliches Oel, welches unter 15 mm Druck bei 141° siedet. — Leitet man in das abgekühlte Hexylenoxyd einen Strom von trockenem Chlorwasserstoff, so wird derselbe unter Erwärmung aufgenommen. Man erhält das Chlorhydrin-oxyd $C_6H_{10}O(OH)Cl$, eine farblose schwere Flüssigkeit, welche im Vacuum bei 104 — 105° übergeht. Bromwasserstoff und Jodwasserstoff bilden die entsprechenden Verbindungen. — Nascirender Wasserstoff wirkt auf das Hexylen-dioxyd ein, doch konnten die Producte der Reaction nicht getrennt werden.

Isomeres Epichlorhydrin (β -Epichlorhydrin). Friedel u. Silva haben durch Einwirkung von Chlorjod auf Propylen Chlorjodpropylen, $CH_3 - CHCl - CH_2J$, erhalten, welches durch Behandlung mit Kalihydrat Monochlorpropylen, $CH_3 - CCl - CH_2$, lieferte. Nach Henry

(diese Berichte III, 351) entsteht durch die Reaction von Chlorjod auf Allylalkohol ein Chlorjodhydrin, welches durch Kali in normales Epichlorhydrin verwandelt wird. In diesem Falle kann also das Jod nicht die Stelle am Ende der Kette einnehmen, wie bei der Einwirkung von Chlorjod auf Propylen, es müsste denn bei der Reaction mit Kaliumhydroxyd eine moleculare Umsetzung eintreten. Diesen Widerspruch zu heben wurde der Versuch von Henry wiederholt. Lässt man Chlorjod tropfenweise zu Allylalkohol treten, welcher mit gepulvertem Eise vermischt ist, so scheidet sich ein schweres Oel ab, welches getrocknet und im Vacuum destillirt wird. Das zum grössten Theile bei 140° übergehende Destillat ist eine Mischung von Chlorjodhydrinen, welche durch Destillation nicht getrennt werden können. Man löst dieselben in dem mehrfachen Volumen Aether, verbindet den Kolben mit einem ansteigenden Kühler, erwärmt bis auf 40° und trägt durch eine weite Röhre fein gepulvertes, durch Schmelzen völlig entwässertes Natriumhydroxyd in kleinen Antheilen ein. Jedesmal wird eine lebhaft Wärmeentbindung beobachtet. Sobald die ätherische Lösung röthliche Färbung annimmt, giebt man eine neue Portion Natriumhydroxyd hinzu und bewegt während der ganzen Operation den Kolbeninhalt heftig. Bleibt die Flüssigkeit farblos, so ist die Reaction beendet. Man löst die Mineralsubstanzen mit Wasser und destillirt nach Entfernung des Aethers im Vacuum. Der zwischen 40 und 120° übergehende Antheil enthält: Allylalkohol, gewöhnliches Epichlorhydrin (Siedep. $115-116^{\circ}$), ein isomeres Epichlorhydrin (Siedep. $132-134^{\circ}$), gewöhnliches Epijodhydrin, welches bei 160 bis 162° (nach Reboul bei 168°) siedet und isomeres, bei $172-174^{\circ}$ siedendes Epijodhydrin. Durch die Einwirkung von Chlorjod auf Allylalkohol scheinen sonach zwei Chlorjodhydrine entstanden zu sein $\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CHJ} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$ und $\text{CH}_2\text{O} \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CH}_2\text{J}$. Auf beide wirkt das Kali, indem es entweder Jod oder Chlor entfernt; es entstehen sonach aus dem ersten die Verbindungen:

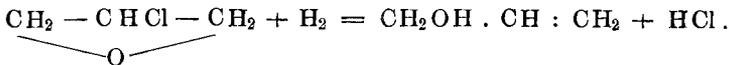


aus dem zweiten

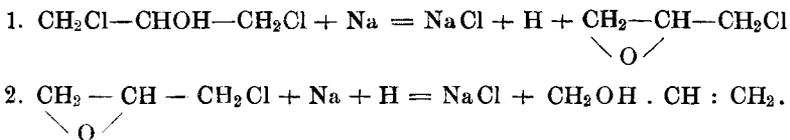


Ausser den beiden oben erwähnten Chlorjodhydrinen besteht vielleicht noch ein drittes, $\text{CH}_2\text{J} - \text{CHOH} - \text{CH}_2\text{Cl}$, das von Reboul aus Epichlorhydrin und Jodwasserstoff erhalten wurde. — Die Möglichkeit der leichten Trennung beider Epichlorhydrine beruht auf ihrem Verhalten gegen angesäuertes Wasser. Das gewöhnliche Epichlorhydrin löst sich bei 100° rasch in demselben und bleibt darin gelöst,

weil es sich in Monochlorhydrin umwandelt, während β -Epichlorhydrin beim Erkalten der Lösung unverändert sich ausscheidet. β -Epichlorhydrin siedet bei 132–134°; durch den Siedepunkt sowie durch sein Verhalten gegen Kaliumacetat unterscheidet es sich vom isomeren Chloraceton; wegen der Schwierigkeit, mit welcher es Brom aufnimmt, kann es nicht als der noch unbekannte Monochlorallylalkohol $\text{CH}_2\text{OH} - \text{CCl} - \text{CH}_2$ angesprochen werden. Es ist eine Flüssigkeit, schwerer als Wasser, welche mit Wasser oder Chlorwasserstoff sich kaum vereinigen lässt. Durch Cyankalium wird es nicht angegriffen. Durch längere Behandlung mit Kaliumacetat wird es in höher siedende Producte übergeführt, die keinen bestimmten Siedepunkt zeigen; ebenso verhält sich Silberacetat, man kann auf diesem Wege das isomere Glycid nicht erhalten. Durch Jodkalium wird es in Epijodhydrin, durch Phosphorpentachlorid in das Epidichlorhydrin von Friedel und Silva übergeführt. Nascirender Wasserstoff reducirt es zu Allylalkohol

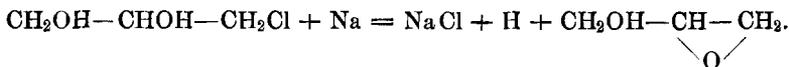


Untersuchung über den unbekanntenen isomeren Allylalkohol. Die Bildung von zwei Epichlorhydrinen bei Einwirkung von Brom auf Allylalkohol ist durch die Annahme, dass der Allylalkohol ein Gemenge zweier isomerer Verbindungen sei, ebenso erklärbar als durch moleculare Umsetzung. Neben verschiedenen fruchtlosen Versuchen, den zweiten Allylalkohol aufzufinden, wiederholte Verfasser auch den Versuch von Hübner und Müller, das symmetrische Dichlorhydrin durch Natrium zu reduciren, in der Absicht, durch Anwendung einer ungenügenden Menge Natrium die etwa entstehenden intermediären Producte zu erhalten. Bei der Reaction, bei welcher etwa zwei Drittel der theoretischen Menge Natrium auf die ätherische Lösung des Dichlorhydrin wirkten, entwickelte sich Gas, ein Gemenge von Propylen und Wasserstoff. Die Lösung in Aether enthielt neben unverändertem Dichlorhydrin gewöhnliches Epichlorhydrin und gewöhnlichen Allylalkohol. Die ausgeschiedene Masse bestand nur aus Chlornatrium, frei von Natriumallylat, denn die wässrige Lösung reagirte neutral. Die Bildung des Allylalkohols lässt durch folgende Formeln sich veranschaulichen



Epichlorhydrin tritt also als intermediäres Product auf; das Natrium entzieht dem Chlorhydrin zugleich das Chlor und den Wasserstoff

des benachbarten Hydroxyls. Zur weiteren Prüfung dieser Anschauung wurde die Einwirkung von Natrium auf Monochlorhydrin in ätherischer Lösung studirt. Die angewendete Menge Natrium war etwas geringer als zur völligen Reduction des Chlorhydrins nöthig gewesen wäre. Während der Operation entwickelt sich fortwährend Wasserstoff, frei von Propylen. Das ausgeschiedene Chlornatrium, welches mit einer in Aether wenig löslichen zähen Flüssigkeit getränkt erscheint, ist frei von organischen Natriumverbindungen. Als Reducionsproduct des Monochlorhydrins trat Glycid auf:



Das Glycid siedet bei 160—161° und zersetzt sich leicht bei der Destillation grösserer Mengen, wobei Acrolein auftritt. Mit Eisessig und Essigsäureanhydrid verbindet es sich zu einem Gemenge verschiedener Acetine. Lässt man in das in Aether gelöste Glycid Chloracetyl träufeln, so erhält man zwei gechlorte Acetine, deren eines bei 218—220°, deren anderes bei 228—231° siedet. Die Isomerie ist erklärbar durch die beiden Formeln $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}.\text{OCOCH}_3-\text{CH}_2\text{OH}$ und $\text{CH}_2.\text{OCOCH}_3-\text{CHCl}-\text{CH}_2\text{OH}$. (Ein drittes erhielt Re-boul durch Erwärmen von Epichlorhydrin mit Essigsäure, Siedep. 240°).

Einwirkung des Natriums auf die Chloracetine des Glycerins. Auf Chlordiacetin $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}(\text{OCOCH}_3)-\text{CH}_2(\text{OCOCH}_3)$ wirkt Natrium nicht ein. Aus Dichloracetin $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}(\text{OCOCH}_3)-\text{CH}_2\text{Cl}$ und Natrium wird Allylacetat erhalten, welches von dem schon bekannten Allylacetat nicht verschieden erscheint. Aus Chloracetin $\text{CH}_2(\text{OCOCH}_3)-\text{CHCl}-\text{CH}_2\text{OH}$ und Natrium entsteht unter Wasserstoffentbindung das Acetat des Glycids, welches bei 167—169° siedet. — Die beschriebene Darstellung des Glycids bietet gute Ausbeute.

Schertel.

Untersuchungen über die Sulfinide. VII. Ueber einige Derivate des Benzoylsulfinides und die Veränderungen des Geschmackes derselben durch Aenderungen in der Zusammensetzung, von Rudolf de Roode (*Amer. Chem. Journ.* 13, 217—232. Vergl. diese Berichte XVIII, Ref. 21; XIX, Ref. 835; XX, 2274b). Bei der Darstellung des *p*-Bromsulfinides haben Remsen und Bayley beobachtet, dass dasselbe zweierlei Geschmack besitze, einen süssen und einen bitteren. Howell und Kastle in einer Arbeit über die Geschmacksnerven wollen bemerkt haben, dass der süsse Geschmack von den Nerven an der Zungenspitze, der bittere von den Nerven an der hinteren Zunge empfunden werde. Dieses war Veranlassung, die übrigen Parahalogensulfinide zu untersuchen. Parafluortoluolortho-sulfonsäure. *p*-Diazotoluol-*o*-sulfonsäure (siehe Ascher, *Lieb. Ann.* 161, 8) wurde mit Fluorwasserstoffsäure behandelt, zur Syrup-

consistenz eingedampft, verdünnt und mit Kalk neutralisirt. Die Lösung gab mit Eisenchlorid blaue Färbung, herrührend von etwas *p*-Kresolsulfonsäure. Das Kalksalz krystallisirt schwierig, das Baryumsalz bildet kleine glänzende Schuppen, $(C_7H_6O_3SF)_2Ba + H_2O$ (die Gegenwart von Fluor wurde bei dieser wie bei den übrigen Verbindungen nur qualitativ festgestellt). Das Kaliumsalz krystallisirt aus concentrirter Lösung in grossen glänzenden Schuppen, wahrscheinlich von der Formel $C_7H_6O_3SFK + 2H_2O$. — *p*-Chlortoluolorthosulfonsäure wurde nach der beschriebenen Methode dargestellt und lieferte Salze von den bekannten Eigenschaften. Ebenso die *p*-Bromtoluolorthosulfonsäure, deren Kaliumsalz dünne glänzende Schuppen von der Formel $C_7H_6O_3SFK + H_2O$ bildet. — Die *p*-Jodtoluolorthosulfonsäure lieferte ein Kaliumsalz, welches mit demjenigen von Glassner's β -Jodtoluolsulfonsäure (*diese Berichte* VIII, 561) identisch war. — *p*-Fluortoluolsulfonamid aus dem Säurechlorid durch Behandeln mit concentrirtem wässerigem Ammoniak erhalten, krystallisirt aus Alkohol in grossen, durchsichtigen, orthorhombischen, in Domenflächen endigenden Prismen, aus heisser wässriger Lösung in langen, weissen Nadeln, die bei 155° schmelzen. Das Amid der *p*-Chlorverbindung entspricht dem von Heffter (*Lieb. Ann.* 221, 209) beschriebenen, dasjenige der *p*-Bromverbindung ist identisch mit demjenigen von Hübner und Post, das Jodderivat mit dem von Glassner dargestellten. — Aus den Amidn wurden nach bekanntem Verfahren die Sulfinide und deren Calciumsalze dargestellt, die sämmtlich in radialgruppirten weissen Nadeln krystallisiren und denselben Krystallwassergehalt besitzen ($[C_7H_5O_3SF]_2Ca + 7\frac{1}{2}H_2O$). Aus den Calciumsalzen wurden die Sulfinide durch Salzsäure gefällt. *p*-Fluorsulfinid krystallisirt in langen weissen Nadeln, die beim Trocknen in Körner zerfallen. Dasselbe ist so süss wie das Benzoylsulfinid, mit schwach bitterem Nachgeschmacke. Schmelzpunkt 200° — 202° . — *p*-Chlorsulfinid bildet perlgänzende dünne Schuppen, die bei 218° schmelzen. Es besitzt sowohl ausgeprägt süssen, als auch bitteren Geschmack. Denselben doppelten Geschmack, wenn auch schwächer, besitzt das von Remsen und Bayley (*diese Berichte* XIX, Ref. 835) beschriebene *p*-Bromsulfinid. Das *p*-Jodsulfinid tritt in feinen weissen Nadeln auf, die bei 230° — 232° schmelzen. Es besitzt keinen süssen, sondern nur schwach bitteren Geschmack. Schertel.

Ueber die Zusammensetzung gewisser Petroleume und Raffinirrückstände. I. Die Schwefelverbindungen im Ohio-petroleum, von Charles F. Mabery und Albert W. Smith (*Americ. Chem. Journ.* 13, 232—244; siehe auch: *diese Berichte* XXII, 3303b). Werden die verschiedenen Destillate der Ohioöle mit concentrirter Schwefelsäure geschüttelt, so werden die Schwefelverbindungen

in Verbindung mit der Schwefelsäure theilweise entfernt. Sättigt man die Säure mit Bleicarbonat, so erhält man durch vorsichtiges Eindampfen Bleisalze, welche durch Erhitzen leicht zersetzt werden unter Bildung von Schwefelblei. Wird die saure Lösung durch Kalk neutralisirt, so bilden sich unbeständige Kalksalze, aus welchen durch Destillation mittels Dampfs die Sulfide abgeschieden werden. Die Destillation muss unter vermindertem Drucke, welcher 150 mm nicht übersteigt, geschehen, um Verluste durch Zersetzung der Schwefelöle zu umgehen. Eine so erhaltene Mischung von Schwefelölen war farblos, besass das spec. Gewicht 0.9245 bei 16.5° und enthielt 14.9 pCt. Schwefel. Alle Destillate derselben gaben mit alkoholischer Quecksilberchloridlösung Niederschläge, die entweder krystallisch oder als dicke zähe Oele erschienen. Auch die Platinverbindung, $R_2S\text{PtCl}_4$, wurde leicht gebildet. Folgende Schwefelverbindungen wurden abgeschieden: Methylsulfid (aus der Rohnaphtha durch Schütteln mit in Wasser gelöstem Quecksilberchlorid), Aethylsulfid, Aethylpropylsulfid (Sdp. 110—112°), normales Propylsulfid, Aethylpentylsulfid (Sdp. 158—159°), Isobutylsulfid (Sdp. 170—176°), normales Butylsulfid (Sdp. 180—185°), Butylpentylsulfid (Sdp. 185—190°), Pentylsulfid und Hexylsulfid (Sdp. 225—235°). Ausser diesen war noch eine beträchtliche Menge höher siedender Sulfide vorhanden, welche nicht näher untersucht wurden.

Schertel.

Physiologische Chemie.

Versuche über den Einfluss von Calcium-, Natrium- und Kaliumsalzen auf die Entwicklung der Eier von Fröschen und das Wachsthum der Kaulquappen, von Sydney Ringer (*Journ. of physiol.* 11, 79—84). In Fortsetzung früherer Versuche (*diese Berichte* VII, 118, 291) verglich Verfasser die Entwicklung der Eier und Larven von Fröschen in destillirtem Wasser und in reinen Lösungen der genannten Salze.

Herter.

Notizen über die Wirkungsart von Rennin und Fibrinferment, von A. Sheridan Lea und W. Lee Dickinson (*Journ. of physiol.* 11, 307—311). Verfasser haben den Versuch Fick's (*diese Berichte* XXIII, Ref. 666) wiederholt; sie schichteten unter auf 40° erwärmte Milch eine Lösung von Labferment (welches sie als »Rennin« bezeichnen) bei möglichster Vermeidung einer Mischung beider Flüssigkeiten. Abweichend von F. beobachteten sie, dass die