

Ueber den Einfluss der Alkalien auf die Löslichkeit der Alkalisalze, von Engel (*Compt. rend.* 112, 1130—1132). Durch 1 Mol. Kali (K_2O) oder Natron (Na_2O) wird aus der gesättigten Lösung des Alkalisalzes einer einbasischen Säure je 1 Mol. dieses Salzes ausgeschieden: so ist beispielsweise, wenn man gesättigte Kochsalzlösung mit Natronlauge versetzt, die Summe der in Lösung verbleibenden Moleküle $NaCl$ und Na_2O (nahezu) constant. Zwischen Ammoniak und Ammoniaksalzlösungen zeigt sich nicht dieselbe Beziehung, weil beide anscheinend Verbindungen mit einander eingehen.

Gabriel.

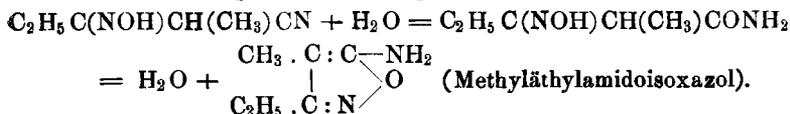
Organische Chemie.

Ueber ein Amidoisoxazol, von Hanriot (*Compt. rend.* 112, 796—799). Wenn man eine Lösung von Propionylpropionitril in starker Kalilauge löst und mit salzsaurem Hydroxylamin versetzt, so scheidet sich unter Erwärmung eine Oelschicht ab. Dieselbe wird mit Aether aufgenommen; durch Einleiten von Chlorwasserstoff in den Aether fällt ein Chlorhydrat, aus welchem durch Kali ein Körper $C_6H_{10}N_2O$ ausfällt. Der Körper krystallisirt in Nadeln, schmilzt bei 44° , kocht bei 180° [200 mm], löst sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol, liefert mit Salzsäure bei 120° Ammoniak, Diäthylketon und Hydroxylamin, giebt mit Acetylchlorid ein Acetylproduct $C_6H_9N_2O(C_2H_3O)$ in Krystallen vom Schmp. $160—162^\circ$, wird durch Salpetrigsäure in gelbe Blätter $C_{12}H_{16}N_4O_3$ (bei 65° schmelzend, über 100° explodirend) verwandelt und giebt (in Aether) mit Brom ein amorphes Additionsproduct $C_6H_{10}Br_2N_2O$, welches durch kaltes Wasser unter Aufnahme von 1 H_2O quantitativ in NH_4Br und $C_6H_5BrNO_2$ zerfällt. Letzteres bildet grosse Octaëder vom Schmp. 41° , löst sich nicht in Wasser, aber leicht in Alkohol und wird als

Brommethyläthylloxazol

$$\begin{array}{c} CH_3 \cdot C \cdot Br \cdot CO \\ | \\ C_2H_5 \cdot C : N \end{array} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} O \text{ aufgefasst. Der}$$

eingangs erwähnte Körper $C_6H_{10}N_2O$ ist seinen Eigenschaften nach nicht ein Oxim $C_2H_5 \cdot C(NOH)CH(CH_3)CN$, sondern anscheinend aus diesem nach folgender Gleichung hervorgegangen:



Gabriel.

Ueber die Anwendung des Phenylhydrazins zur Bestimmung der Zuckerarten, von Maquenne (*Compt. rend.* 112, 799–802). Verfasser hat beobachtet, dass das Gewicht der Osazone, welches man unter gleichen Bedingungen aus gleichen Mengen der verschiedenen reducirenden Zuckerarten erhält, bei den einzelnen Zuckerarten sehr verschieden, aber constant ist, und folglich zur Charakterisirung und zum Vergleich der Zuckerarten dienen kann. So erhält man, wenn 1 g der Zuckerart 1 Stunde lang mit 100 ccm Wasser und 5 ccm einer Lösung, welche je 40 g Phenylhydrazin und Eisessig in 100 ccm enthält, auf 500° erhitzt, folgende Werthe:

Gewicht des Osazons	
Sorbin (kryst.)	0.82
Lävulose (»)	0.70
Xylose (»)	0.40
Glucose (wasserfrei)	0.32
Arabinose (kryst.)	0.27
Galactose (»)	0.23
Rhamnose (»)	0.15
Lactose (»)	0.11
Maltose (»)	0.11

Auch für die Untersuchung der Polybiosen ist diese Methode von Werth: man kann nämlich das Gewicht der Osazone, welches aus den Spaltungsproducten einer Polybiose resultirt, zur Controlle mit demjenigen vergleichen, welches aus einem Gemisch bekannter Glycosen unter denselben Bedingungen hervorgeht: so würden z. B. aus 1 g Saccharose nach der Inversion 0.71 g und andererseits aus einem Gemisch von je 0.526 g Glucose und Lävulose 0.73 g Osazone, d. h. nahezu dieselben Mengen erhalten.

Gabriel

Untersuchungen über Trehalose, von Maquenne (*Compt. rend.* 112, 947–950). Verfasser hat die Formel $C_{12}H_{22}O_{11} + 2H_2O$ bestätigt und nach Raoult's Verfahren das Molekül = 350 (statt 378) gefunden. Die Trehalose liefert, nach dem vom Verfasser angegebenen Verfahren (vergl. das vorangehende Ref.) geprüft, bei der Inversion lediglich Glycose. Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und etwas Chlorzink geht die Trehalose in ein Octacetylproduct $C_{12}H_{14}(C_2H_3O)_8O_{11}$ über, welches aus Alkohol in Krystallen vom Schmp. 97–98° anschießt. Somit ist die Trehalose ein achtatomiger Alkohol, mit den Saccharosen isomer, ähnelt der Maltose, da diese ebenfalls nur zu Glycose invertirt wird, und unterscheidet sich von der Maltose resp. nähert sich der gewöhnlichen Saccharose dadurch, dass sie nicht die Aldehydgruppe enthält.

Gabriel.

Neue Verbindungen gewisser Metallsulfite mit Anilin und anderen aromatischen Aminen, von G. Denigès (*Compt. rend.* 112, 802—805, 870—873). Verfasser hat einige Anilinsalze der Formel $M^rH_2(SO_3)_2 \cdot 2C_6H_5NH_2$, in welcher $R = Cu_2, Cd, Mn, Hg$ bedeutet, dargestellt. Dieselben bilden hexagonale Blättchen und sind in neutralen Lösungsmitteln sehr schwer löslich. — Analoge Salze wurden erhalten mit *o*- resp. *p*-Toluidin und *m*-Xylidin einerseits und Quecksilberoxyd- resp. Kupferoxydsalz andererseits. Gabriel.

Ueber einen Violettfarbstoff aus Morphin, von P. Caze-neuve (*Compt. rend.* 112, 805—807). Man lässt 7 g Morphin und 5 g salzsaures *p*-Nitrosodimethylanilin in 500 g Aethyl- oder Methylalkohol 100 Stunden lang am Rückflusskühler kochen; aus der rothen Flüssigkeit scheidet sich Tetramethyldiamidoazobenzol krystallinisch aus, dann wird sie verdunstet. Den dabei verbliebenen Rückstand zieht man mit siedendem Wasser aus, dampft die Lösung wieder ein und nimmt den Rückstand mit verdünnter Salzsäure auf, wobei eine violette Lösung entsteht, aus welchem Natron den Farbstoff niederschlägt. Man wäscht ihn mit verdünnter Lauge, dann mit Wasser, und entzieht ihm nach dem Trocknen den Violettfarbstoff mit Amylalkohol. Das Platinsalz dieses Farbstoffes $PtCl_4[(C_{17}H_{14}NO_4) : N \cdot C_6H_4NCH_3] \cdot 2HCl$ fällt aus alkoholisch-ätherischer Lösung aus. Das Violett ist amorph, wenig in Wasser löslich, durch Kochsalz wieder fällbar, und leicht löslich in Alkohol; seine Lösung erscheint roth im reflectirten, violett im durchfallenden Lichte. Gabriel.

Einwirkung des Harnstoffs auf Sulfanilsäure, von J. Ville (*Compt. rend.* 112, 868—870). Wird ein Gemisch der beiden Substanzen 3—4 Stunden lang auf 125° erhitzt, so erhält man Sulfanilcarbaminsäure $SO_3H \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ (sehr leicht in Wasser lösliche federförmige Blättchen), welche man durch Ueberführung in das Barytsalz $(C_7H_7N_2SO_4)_2Ba + 3H_2O$ (klinorhombische Prismen) reinigt. Gabriel.

Ueber Isocinchonamin, von E. Jungfleisch und E. Léger (*Compt. rend.* 112, 942—944). Nach den Verfassern ist Hesse's Isocinchonamin nicht mit Cinchonin identisch (Hesse, *diese Berichte* XXIV, Ref. 28) sondern ist ein Gemisch und besteht noch nicht zur Hälfte aus Cinchonin. Gabriel.

Ueber einen Kohlenwasserstoff der Terpenreihe aus den verflüssigten Antheilen des comprimierten Gases, von A. Étard und P. Lambert (*Compt. rend.* 112, 945—947). Die flüssigen Antheile, welche bei der Herstellung des transportablen Gases aus schweren Paraffinölen gewonnen werden, enthalten etwa 60 pCt. Benzol,

10 pCt. Toluol, 6 pCt. ungesättigte, leichte Kohlenwasserstoffe und etwa 10 pCt. Kohlenwasserstoffe, welche unmittelbar vor dem Theer bei 140—190° übergehen. Letztere zeigen keinen festen Siedepunkt: wenn man sie aber wiederholt fractionirt, so erhält man daraus einen Kohlenwasserstoff vom Sdp. 42.5° und der Dichte 0.803, welchen Verfasser Pyropentylen nennen. Er polymerisirt sich schon in der Kälte zu Dipyropentylen $C_{10}H_{12}$ vom Schmp. + 8° und der Dichte 1.003, welches beim Erhitzen in Pyropentylen zurückgeht. Letzteres besitzt stark pfefferartigen Geschmack und eigenartigen Geruch und liefert, wenn man es mit wässriger Schwefligsäure schüttelt, unlösliche, farblose Krystalle von der Formel $C_{10}H_{12} \cdot 2H_2SO_3$. Wenn man Pyropentylen mit Halogenwasserstoff zusammenbringt, so tritt schnelle Verharzung oder Explosion ein; durch Oxydationsmittel wird es völlig zerstört und durch Brom in flüssige Verbindungen verwandelt.

Gabriel.

Ueber die Einwirkung von organischen Sauerstoffverbindungen auf Stickstoffverbindungen und Stickstoffwasserstoffverbindungen, von Raymond Vidal (*Compt. rend.* 112, 950—951). Zur Darstellung von Aminen liess Verfasser Alkohole auf Stickstoffmetallverbindungen wirken, erhielt aber nur Ammoniak und Olefine; bessere Resultate wurden mit den Stickstoffverbindungen der Metalloide erzielt. So erhielt er aus Methyl- resp. Aethylalkohol, welche in Dampfform über Phospham PNH_2 bei 150—200° geleitet wurden, das Metaphosphat des primären Amins, während in dem entweichenden Alkohol secundäres Amin enthalten war. Dieselbe Reaction vollzieht sich glatter, wenn man sie in einem geschlossenen Gefässe vornimmt; ihr Verlauf wird durch folgende Gleichung ausgedrückt: $PNH_2 + 4ROH = PO_4(NH_2R_2)_2 = ROH + PO_3NH_3R + NHR_2$.

Gabriel.

Darstellung von Dinatriumerythrat, von de Forcrand (*Compt. rend.* 112, 1006—1009). Während bei Anwendung selbst eines grossen Ueberschusses von Kali immer nur die Monokaliumverbindung des Erythrits $C_4H_9KO_4$ (vergl. diese Berichte XXIV, Ref. 273) entsteht, erhält man unter Anwendung von überschüssigem Natron die krystallisirten Salze $C_4H_8Na_2O_4 + 4H_2O$ und $C_4H_8Na_2O_4 + 2NaOH + 9\frac{1}{2}H_2O$, welche bei 135—140° in einem trockenen Wasserstoffstrom die entsprechenden krystallwasserfreien Verbindungen (weisse, amorphe Massen) liefern.

Gabriel.

Bildung der Dimethylacrylsäure bei der Darstellung der amidirten *i*-Valeriansäuren, von E. Duvillier (*Compt. rend.* 112, 1012—1013). Bei der Einwirkung eines Amins auf Brom-*i*-valeriansäure erhält man neben der Amidosäure in erheblicher Menge Dime-

thylacrylsäure. Aus α -Brom-*i*-buttersäure entsteht unter ähnlichen Bedingungen gleichfalls eine ungesättigte Säure, anscheinend Methacrylsäure, während aus α -bromirten normalen Säuren sich nicht merkbliche Mengen ungesättigter Säuren bilden.

Gabriel.

Methylcyanbernsteinsäuremethylester, Methyläthenyltricarbonsäureester, von L. Barthe (*Compt. rend.* **112**, 1013—1015). 20 g Cyanbernsteinsäuremethylester $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{CN}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ (*diese Berichte* XXIII, Ref. 688) in 60 ccm Holzgeist werden mit 2.38 g Natrium in 100 g Holzgeist und dann mit 16.6 g Jodmethyl versetzt und 5 Stunden am Rückflusskühler nicht über $70\text{--}75^\circ$ erhitzt. Aus dem filtrirten Reactionsgemisch gewinnt man nach dem Verjagen des Alkohols, Versetzen mit Wasser und Ausschütteln mit Aether ein Oel, welches nach dem Trocknen bei $195\text{--}200^\circ$ [0.06 m] übergeht und Methylcyanbernsteinsäuremethylester $\text{CO}_2\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)(\text{CN})\text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{CH}_3$ darstellt. Derselbe Methylester entsteht unter denselben Bedingungen auch aus Natriumcyanbernsteinsäureäthylester und verwandelt sich durch salzsäuregesättigten Methylalkohol bei 75° in Methyläthenyltricarbonsäuremethylester $\text{CO}_2\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)(\text{CO}_2\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{CH}_3$, welcher bei etwa 217° [0.05 Atm.] siedet.

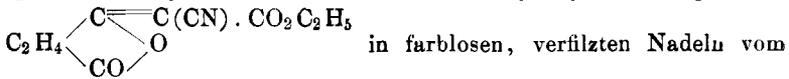
Gabriel.

Ueber den vierten primären Amylalkohol, von L. Tissier (*Compt. rend.* **112**, 1065—1068). Um den vierten und letzten (noch unbekanntem) primären Amylalkohol $(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{C} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$ zu gewinnen, hat Verfasser tertiäres Butylecyanid $(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{C} \cdot \text{CN}$ (aus tertiärem Butyljodid und Kaliumquecksilbercyanid bei 4° bereitet) zunächst durch Natrium und Alkohol zu Trimethyläthylamin $(\text{CH}_3)_3\text{C} \cdot \text{CH}_2\text{NH}_2$ (Sdp. $81\text{--}82^\circ$) reducirt, und dieses dann durch Salpetersäure in den Alkohol $\text{C}_5\text{H}_{11} \cdot \text{OH}$ vom Sdp. 102.5° verwandelt. Dieser Alkohol, welcher inzwischen von Freund und Lenze (*diese Berichte* XXIII, Ref. 2865) auf demselben Wege erhalten worden ist, stellt jedoch nicht den erwarteten vierten Alkohol $(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{C} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$ dar, sondern ist identisch mit dem bekannten Dimethyläthylcarbinol $(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C} \cdot \text{OH}$ (Sdp. $102\text{--}103^\circ$). Der Verfasser hat deshalb zur Gewinnung des gewünschten Alkohols folgenden Weg eingeschlagen. 10 g Trimethylacetylchlorid $(\text{CH}_3)_3\text{C} \cdot \text{COCl}$ und 20 g Trimethyllessigsäure werden vermischt und auf 250 g 3procentiges Natriumamalgam unter Umschütteln gegossen; nach 24 Stunden giebt man Wasser hinzu, übersättigt die Flüssigkeit mit Kali und gewinnt durch Destillation etwa 8 g Oel, (A), aus welchem man die Fraction $105\text{--}120^\circ$ abtrennt. Letztere erstarrt zu einer optisch inactiven Krystallmasse, welche bei $48\text{--}50^\circ$ schmilzt, bei $112\text{--}113^\circ$ siedet, mit Schwefelsäure in eine Amylschwefelsäure übergeht und durch

Chromsäure zu Trimethyllessigsäure oxydirt wird. Die Aetherificationsgeschwindigkeit wurde bei 153—154° an einem äquimolecularen Gemisch des Alkohols mit Eisessig geprüft und zu 40.69—40.75 gefunden; als Grenzwert ergab sich 66.99—67.2. Der Essigester des neuen Alkohols, $(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{C} \cdot \text{CH}_2 \text{O} (\text{C}_2\text{H}_5 \text{O})$, siedet bei 125° und riecht nach Aepfeln. Im oben erwähnten Oel (A) ist ferner Trimethyllessigsäureester $(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{C} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \text{C} (\text{CH}_3)_3$ vom Sdp. 164—166° und Trimethylacetaldehyd $(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{C} \cdot \text{COH}$ enthalten, welcher bei 74—75° siedet, bei 3° schmilzt, die Dichte 0.7927 bei 18° besitzt und durch seine Natriumbisulfidverbindung gereinigt werden kann.

Gabriel.

Ueber die Einwirkung der Chloride zweibasischer Säuren auf Natriumcyanessigester, von P. Th. Muller (*Compt. rend.* 112, 1139—1141). Verfasser hat unter Benutzung von Succinyl respective Phталylchlorid erhalten: Succinylcyanessigester



in farblosen, verfilzten Nadeln vom

Schmp. 125—126° (aus Chloroform) und Phталylcyanessigester



welcher aus Benzol oder Chloroform

krystallisirt und bei 175° unter Zersetzung schmilzt. Die beiden Körper zerfallen beim Kochen mit Wasser in Bernstein- resp. Phталsäure und Cyanessigester.

Gabriel.

Ueber das Moleculargewicht des Eieralbumins, von A. Sabanejew und N. Alexandrow (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1891 [1] 7—19). In Fortsetzung der Arbeiten von Sabanejew (*diese Berichte* XXIII, Ref. 87 und 317) über das kryoskopische Verhalten colloïdaler Körper untersuchten die Verfasser das Verhalten von Albumin. Das Albumin frisch gelegter Hühnereier wurde entweder nach Graham einfach durch Dialyse, oder nach Michailow (*diese Berichte* XVIII, Ref. 478) durch Dialyse nach vorausgegangener Fällung mit Ammoniumsulfat gereinigt. Die erhaltenen 1—2 procentigen Eiweisslösungen zeigten schwach saure Reaction und coagulirten beim Kochen gar nicht oder fast gar nicht. Die Lösungen wurden bei etwa +10° im Vacuum über Schwefelsäure concentrirt. Der Aschengehalt des nach Graham gereinigten Albumins betrug 0.4—0.66 pCt., während das nach Michailow gereinigte nur 0.24—0.4 pCt. Asche enthielt. Das kryoskopische Verhalten der Eiweisslösungen findet, unter Abrundung der von den Verfassern auf 5 Decimalen angegebenen Gefrierpunktserniedrigung, in folgender Tabelle ihren Ausdruck:

Concentration	Erniedrigung	Coëfficient	Molecular - Gewicht	Asche
15.600	0.020	0.001276	14 890	0.30 pCt.
14.503	0.020	0.001365	13 919	0.57 »
26.119	0.037	0.001422	13 362	} 0.66 »
44.487	0.060	0.001348	14 095	
23.187	0.028	0.001229	15 459	
30.350	0.042	0.001367	13 899	0.41 »
Mittel 0.001334			14 270	

Das von den Verfassern benutzte Thermometer war in $\frac{1}{100}$ Grade getheilt und gestattete Schätzungen von $\frac{1}{400}$ Grad. Die Temperatur des Arbeitsraumes betrug meist 5—6°, nie über 10°. Das aus der Gefrierpunkterniedrigung berechnete Moleculargewicht entspricht etwa dem Dreifachen der Harnack'schen Formel ($3 \cdot C_{216}H_{330}N_{52}S_3O_{66} = 14\,190$) oder dem Neunfachen der Lieberkühn'schen Formel ($9 \cdot C_{72}H_{112}N_{18}S_3O_{22} = 14\,508$). — Wurden die verdünnten Eiweisslösungen durch Erwärmen auf etwa 40° concentrirt, so ging das Albumin eine Aenderung ein, in Folge deren der Gefrierpunkt herabgedrückt wurde.

Grosset.

Hydrirung des Benzols, von N. Kishner (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1891 [1], 20—26). Je 1 ccm Benzol wurde mit 25 ccm Jodwasserstoffsäure (spec. Gewicht = 1,96) 24 Stunden lang auf 280° erhitzt und das Rohproduct fractionirt. Die Hauptmasse ging bei 69—73° über. Dieselbe wurde zur Entfernung von unangegriffenem Benzol mit Triphenylmethan erwärmt, welches beim Auskrystallisiren sämtliches Benzol bindet, und die abgegossene Flüssigkeit bei 0° mit rauchender Salpetersäure behandelt, darauf gewaschen, getrocknet und über metallischem Natrium rectificirt. Der Siedepunkt betrug 69—71°, das spec. Gewicht $d_{0^{\circ}}^{0^{\circ}} = 0.7473$, $d_{0^{\circ}}^{20^{\circ}} = 0.7287$. Der Kohlenwasserstoff war jedoch noch immer durch eine geringe Menge eines fremden Körpers, wahrscheinlich Hexan, verunreinigt, da die Analyse nicht die für Hexahydrobenzol berechneten Werthe lieferte. Von rauchender Schwefelsäure wird das Hexahydrobenzol vollständig gelöst. Rauchende Salpetersäure ist bei 0° ohne Einwirkung, bei höherer Temperatur entstehen harzige Producte, unter denen sich jedoch keine Spur von Nitroverbindungen findet. Auch beim Erwärmen mit Salpeterschwefelsäure werden keine Nitroverbindungen gebildet. Brom erzeugt in Gegenwart von Aluminiumbromid ein noch nicht näher untersuchtes, krystallisirtes Bromderivat, das bei 124 bis 125° schmilzt.

Grosset.

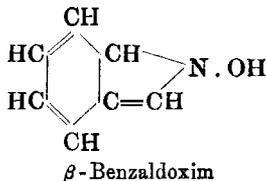
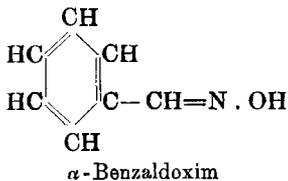
Untersuchung des russischen Pfefferminzöls und des Links-Menthylamins, von G. Andres und A. Andrejew (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1891, [1] 26—39). Aus frischen Blättern dargestelltes Oel zeigte ein etwas höheres spec. Gewicht (0,915) und ein geringeres Drehungsvermögen ($\alpha_D = -17.13$), als aus trocknen Blättern dargestelltes (spec. Gewicht = 0.912, $\alpha_D = -18.26$). Der Siedepunkt beider Oele, die sonst sich gleich verhielten, lag bei 165—225°. Das russische Pfefferminzöl besteht hauptsächlich aus Menthol und Menthon. Die Menge der vorhandenen Kohlenwasserstoffe beträgt etwa 17 Vol.-Procent. Da es den Verfassern hauptsächlich um die Terpene zu thun war, so wurde das Oel fractionirt und aus der bei 210—217° siedenden Fraction das Menthol durch Ausfrieren abgeschieden. Die Hauptfraction zeigte den Siedepunkt 173—175° (kor. 176.2° bei 758.5 mm) und das spec. Gewicht $d_{\frac{0}{4}} = 0.8667$, $d_{\frac{20}{4}} = 0.8571$. Der Drehungswinkel α^D betrug im dm-Rohr bei 20°—35° 22', daraus folgt $(\alpha)_D = -41^{\circ} 09'$. Die Analyse stimmte für die Formel $C_{10}H_{16}$. Aus dem Terpen wurden dargestellt das Tetrabromid $C_{10}H_{16}Br_4$ (Schmp. 102°, $(\alpha)_D = -18^{\circ} 71'$). Da nach der Methode von Wallach kein Hydrochlorid erhalten werden konnte, so geschah die Darstellung des Hydrochlorids $C_{10}H_{16}2HCl$ nach der Methode von Flawitzky, indem in das mit Schnee und Kochsalz gekühlte Terpen trocknes Salzsäuregas geleitet wurde. Das Hydrochlorid krystallisirt aus Aether in optisch inactiven, weissen Krystallen vom Schmp. 49.5—50°. Das Nitrosylchlorid $C_{10}H_{16}NOCl$ schmolz bei 103°; für eine Lösung von 0.1364 g desselben in 25 ccm $CHCl_3$ war bei $l=1$ dm $(\alpha)_D = -205^{\circ} 3'$. Aus dem Nitrosylchlorid entstand durch Kochen mit alkoholischem Kali das bei 72° schmelzende Nitrosoterpen $C_{10}H_{16}NO$. Aus all' diesen Derivaten folgt, dass ungeachtet des abweichenden Drehungsvermögens die bei 173—175° siedende Fraction aus Linkslimonen besteht. Die nur in untergeordneter Menge auftretenden von 165—173° siedenden Fractionen waren Gemenge von Limonen und nicht näher definirbaren Kohlenwasserstoffen $C_{10}H_{16}$. Aus den bei 200—205 und 205—210° übergehenden Antheilen des Oels wurde durch wiederholtes Fractioniren Menthon isolirt und aus diesem das Oxim dargestellt. Durch Reduction einer siedenden alkoholischen Lösung von 10 g Menthonoxim mittels überschüssigen metallischen Natriums wurden 4 g reines Menthylamin $C_{10}H_{19}NH_2$ gewonnen. Dasselbe ist ein vollkommen farbloses, stark nach Coniin riechendes Oel vom Siedep. 204° (i. D.) bei 752 mm und dem spec. Gewicht 0.8685 bei 0°. An der Luft geht es in ein krystallisirtes Carbonat über, beim Aufbewahren im verschlossenen Gefäss verändert es sich dagegen nicht. Das Platinchloriddoppelsalz krystallisirt aus heissem Wasser in goldgelben Blättchen.

Grosset.

Ueber die Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Piperidin, von E. Spindler (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1891 [1] 39—40). Jodwasserstoffsäure vom spec. Gewicht 1,96 wirkt unterhalb 300° auf Piperidin nicht ein; bei 10stündigem Erhitzen auf 300° wurde ein bei 33—36° siedendes Product erhalten, das seinem spec. Gewicht (0.6248 bei 17°) zufolge norm. Pentan war. Grosset.

Untersuchung des Heptanaphtens aus kaukasischer Naphta, von E. Spindler (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1891 [1] 40 bis 44). Das von Milkowsky (*diese Berichte XVIII*, Ref. 187) erhaltene Heptanaphten wurde chlorirt und das Product fractionirt. Je 1 Thl. des so erhaltenen, flüssigen Monochlorderivats $C_7H_{13}Cl$ vom Siedepunkt 157—159° und dem spec. Gewicht 0.9769 bei $\frac{0^\circ}{0^\circ}$, 0.9589 bei $\frac{20^\circ}{0^\circ}$ wurde mit $1\frac{1}{2}$ Thln. Kaliumacetat und etwas Eisessig 11 Stunden lang auf 210° erhitzt. Das Product gab durch fractionirte Destillation Heptanaphtylen C_7H_{12} . Das Heptanaphtylen ist eine leicht bewegliche Flüssigkeit, die bei 102—104° siedet; das spec. Gewicht = 0.8085 bei $\frac{0^\circ}{0^\circ}$, 0.7910 bei $\frac{20^\circ}{0^\circ}$. Das Heptanaphten geht durch Einwirkung von überschüssigem Brom in Gegenwart von Aluminiumbromid in Pentabromtoluol über. Grosset.

Studien über Oximidverbindungen. I. Constitution der isomeren Oxime, von G. Minunni (*Gazz. chim.* XXI, 113—136). Die Ansichten des Verfassers über die Constitution der isomeren Oxime gehen dahin, dass aus dem Grunde, dass in der Fettreihe isomere Oxime noch nicht aufgefunden seien, sondern nur in der aromatischen Reihe solche existirten, der Benzolkern Grund zur Isomerie sein müsse, hier also keine Stereoisomerie, sondern Structurisomerie vorliege. Beispielsweise sollen nach seinen Speculationen die beiden Benzaloxime nach den Formeln



constituirt sein. Ein weiteres Eingehen auf die Darlegungen des Verfassers erübrigt sich, da dieselben bereits von Hantzsch (*diese Berichte XXIV*, 1192) besprochen und durch die Auffindung der Stereoisomerie der Oximidoharnsäuren (*diese Berichte XXIV*, 1198, 1215) ihrer wesentlichsten Stütze beraubt worden sind. Foerster.

Studien über Oximidverbindungen. II. Ueber die Einwirkung des Phenylhydrazins auf die Benzaloxime, von G. Minunni und L. Caberti (*Gazz. chim.* XXI, 136—142). Nach den im vorigen Referat erwähnten Anschauungen des Verfassers über die Constitution der Oxime kommt sowohl den α - wie den β -Oximen dieselbe Gruppierung in der Oximidgruppe, nämlich $=N.OH$ zu. Einen Beweis hierfür erblicken die Verfasser darin, dass beide Oxime des Benzaldehyds durch Einwirkung von Phenylhydrazin dasselbe Hydrazon des Benzaldehyds vom Schmp. 156—157° (die Angabe E. Fischer's von 152.5° wird zu jenem Betrage verbessert) ergaben. In weiteren diesbezüglichen Versuchen soll die Einwirkung des Phenylhydrazins auf die Aether der Oxime studirt werden.

Foerster.

Ueber das Thiophen, von G. Minunni (*Gazz. chim.* XXI, 143—148). Wie bereits V. Meyer gefunden hat, reagirt Thiophen nicht mit Phenylhydrazin; Verfasser hat diese Versuche mit mehrfachen Modificationen wiederholt, ist aber stets zu demselben negativen Resultate gelangt. Bei dieser Arbeit wurde häufig die Entstehung kleiner Mengen eines krystallisirten Körpers beobachtet. Es zeigte sich, dass in demselben das von E. Fischer aus Phenylhydrazin und Schwefelkohlenstoff erhaltene phenylsulfocarbazinsäure Phenylhydrazin $(C_6H_5N_2H_3)_2CS_2$ vorlag. Somit enthielt das angewandte, nach der Methode von Volhard und Erdmann bereitete Thiophen eine kleine Menge, 0.2 pCt., Schwefelkohlenstoff. Denselben entfernt man durch Erhitzen des Thiophens mit Bleiglätte im Rohr auf 200—220°, oder einfacher durch Destillation des Thiophens nach Zusatz von etwas Phenylhydrazin. Zu den bereits bekannten Reactionen des phenylsulfocarbazinsäuren Phenylhydrazins wird noch die folgende neu beschrieben. Löst man die Verbindung in Schwefelkohlenstoff durch Zusatz von etwas absolutem Alkohol und leitet einen Luftstrom durch die Flüssigkeit, so entweicht Schwefelwasserstoff, und es krystallisirt nach einiger Zeit das auch von E. Fischer beschriebene Diphenylsulfocarbazid. Die Reaction tritt nicht ein, wenn man den Luftstrom durch die siedende Lösung leitet. — Schon vor einiger Zeit machte E. von Meyer (*diese Berichte* XVIII, Ref. 627) die Bemerkung, dass Phenylhydrazin auf Zusatz von Benzol kleine Mengen eines krystallisirten Körpers ausscheidet, dessen Eigenschaften mit denen des phenylsulfocarbazinsäuren Phenylhydrazins übereinstimmen; es ist dies offenbar auf den Schwefelkohlenstoffgehalt des Benzols zurückzuführen, den auch Liebermann und Seyewitz (*diese Berichte* XXIV, 88) vor Kurzem auf diese Weise nachwiesen.

Foerster.

Ueber eine neue Reihe von Oxyderivaten des Triphenylmethans und seiner Homologen, von G. Bertoni (*Gazz. chim.* XXI, 167—174). Verfasser hat in Gemeinschaft mit einer Reihe von Mit-

arbeiten es unternommen, die v. Baeyer'sche Reaction der Entstehung von Triphenylmethanderivaten durch Condensation von aromatischen Aldehyden mit Phenolen auf die Nitroaldehyde auszudehnen und veröffentlicht vor der Hand die Ergebnisse der Einwirkung von Orcin und Phloroglucin auf Metanitrobenzaldehyd. Erwärmt man Orcin und Metanitrobenzaldehyd im geeigneten gegenseitigen Verhältniss bei Anwesenheit von etwas Schwefelsäure, so erfolgt Condensation zu Metanitrophenyldiorcinmethan. Das Reactionsproduct wird mit heissem Wasser gewaschen, darauf in Alkohol gelöst und die Lösung in viel kaltes Wasser gegossen, sodass eine Emulsion entsteht. Auf Zusatz von etwas Schwefelsäure scheidet sich der suspendirte Körper in gelbbraunen Flocken ab, welche man durch Lösen in Aether und Fällen mit Ligroin reinigt. Der so entstandene Körper ist amorph, von der Farbe des Schwefelmangans und bräunt sich an der Luft und am Licht. Bei 241° erweicht er, ohne zu schmelzen; in Aether, Eisessig, Alkalien löst er sich auf. Die alkalische Lösung wird durch Kohlensäure gefällt. An welcher Stelle des Orcins das bindende Methankohlenstoffatom angreift, ist nicht sicher festgestellt, ebenso wenig, ob beide möglichen Isomeren bei dieser Reaction gleichzeitig entstehen, die Menge des zweiten müsste jedenfalls eine untergeordnete sein. Phloroglucin vereinigt sich mit Metanitrobenzaldehyd ohne Condensationsmittel, wenn man geschmolzenen Metanitrobenzaldehyd in auf 200° erhitztes Phloroglucin einfliessen lässt, zu Metanitrophenyldiphloroglucinmethan. Der Körper wird, wie der eben beschriebene, gereinigt; er ist ebenso wie jener amorph; bei 245° schwärzt er sich, ohne zu schmelzen, löst sich in Aether, Alkohol und Essigsäure und ändert sich im trockenen Zustande an der Luft nicht.

Foerster.

Ueber die Condensationsproducte von Metanitrobenzaldehyd mit Phenol und Resorcin, von G. de Varda und M. Zenoni (*Gazz. chim.* XXI, 174—183). Um *m*-Nitrobenzaldehyd mit Phenol zu condensiren, schmilzt man 2 Mol. des letzteren mit 1 Mol. des ersteren unter Zusatz von 1 Mol. Schwefelsäure ($\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$) zusammen und erhitzt, bis Reaction erfolgt; schliesslich erhält man die Masse nach einiger Zeit auf 130° . Das Reactionsproduct wird mit Wasser ausgekocht und mit Wasserdampf abgeblasen. Alsdann kocht man den Rückstand mit sehr viel Wasser, wobei er zum grössten Theil in Lösung geht. Die filtrirte Lösung trübt sich beim Erkalten milchig und setzt nach sehr langer Zeit ein feines Pulver ab. Dies löst man in wenig Alkohol und entfernt etwaige Verunreinigungen durch Schütteln mit Ligroin. Die beim Verdunsten der alkoholischen Lösung zurückbleibende amorphe Masse hat die Zusammensetzung des erwarteten Metanitrodioxyphenylmethans. Der Körper ist gelb,

schmilzt bei 59—60°, ist weder sublimirbar noch destillirbar; nur bei der Destillation unter vermindertem Druck geht ein kleiner Theil über, während der grösste Theil sich zersetzt. Der Körper löst sich in 10000 Theilen heissen Wassers, nur wenig in Aether, Ligroin, Benzol, leicht in Alkohol. Gegen kohlenaures Alkali verhält sich der Körper wie ein Phenol. — Resorcin und Metanitrobenzaldehyd condensiren sich bei 150° ohne Condensationsmittel. Das mit Wasser ausgezogene Reactionsproduct wird in Alkohol gelöst und die Lösung in Wasser gegossen, dem man etwas Schwefelsäure hinzugefügt hat. Diese Operation wird wiederholt und schliesslich der Körper mehrfach in Aether gelöst und mit Ligroin gefällt. Das Metanitrodiorescinmethan bildet gelbe, amorphe Flocken, schmilzt bei 97—100°, bräunt sich an der Luft, löst sich kaum in Wasser, reichlicher in Aether und Essigsäure, leicht in Alkohol. Auch concentrirte Schwefelsäure löst den Körper, und Wasser fällt ihn unverändert wieder aus. Ueber die genaue Constitution dieses und des vorerwähnten Körpers ist noch Nichts ermittelt.

Foerster.

Einwirkung des Lichtes auf Anethol, von G. de Varda (*Gazz. chim.* XXI, 183—188). Unter dem andauernden Einflusse der directen Sonnenstrahlung erleidet Anethol eine Polymerisation, indem Photoanethol entsteht, durch dessen Anwesenheit der Schmelzpunkt des Anethols auf etwa 0° erniedrigt wird. Destillirt man das durch Sonnenlicht veränderte Anethol, so gehen schliesslich gegen 296° Dämpfe über, welche in der Vorlage alsbald erstarren. Unterbricht man die Destillation an dieser Stelle, so erstarrt auch der Rückstand im Destillationsgefäss krystallinisch, und man erhält daraus durch Krystallisation aus siedendem Alkohol einen mit Anethol gleich zusammengesetzten, ihm offenbar polymeren Körper, welcher kleine, perlmutterglänzende Täfelchen vom Schmp. 207° bildet, in Aether, Ligroin, Eisessig und Alkohol nur wenig löslich ist und weder Geruch noch Geschmack besitzt. Der Körper ist somit verschieden von den bisher bekannten Polymeren des Anethols. Dass es sich bei dem neuen Körper um ein blosses Polymeres des Anethols handelt, geht aus dem Verhalten von Photoanethol wie von Anethol gegen Metanitrobenzaldehyd hervor (vergl. die beiden vorhergehenden Referate); beide condensiren sich mit demselben nämlich bei 130° unter Mitwirkung eines Moleküls Schwefelsäure ($H_2SO_4 + H_2O$) zu Metanitrophenyldianetholmethan. Das rohe Reactionsproduct wird mit Wasser ausgezogen, in Aether gelöst und diese Lösung in Alkohol gegossen; auf Zusatz von etwas Schwefelsäure erhält man gelbliche Flocken, welche man durch Aufnehmen mit Aether und Fällen mit Ligroin reinigt. Der Körper ist amorph, schmilzt bei 165—170° und ist unlöslich in Alkalien und in Schwefelsäure, schwer löslich in den ge-

wöhnlichen Lösungsmitteln. Es condensirt sich hier also ein Phenol-äther mit besetzter Parastellung mit einem Aldehyd. Die Stelle, an welcher das Methankohlenstoffatom in das Anethol eingreift, ist noch nicht ermittelt worden.

Foerster.

Erste Mittheilung über die Bestandtheile der Rinde von Gonolobus Condurango, von G. Carrara (*Gazz. chim.* XXI, 204—212). Die Rinde von Gonolobus Condurango, einer in Mittel- und Südamerika heimischen Asklepiadee, ist officinell. Durch Auskochen mit Alkohol geht ein Theil (B) in Lösung, während ein anderer (A) ungelöst bleibt. Die Portion A lässt sich durch Aether in einen unlöslichen und einen löslichen Bestandtheil zerlegen. Der erstere hat die Zusammensetzung $C_{40}H_{74}O_6$, ist unlöslich in Aether und Ligroin, wenig löslich in kaltem, reichlicher in heissem Alkohol. Kaliumquecksilberjodid und Jodjodkalium fallen den Körper nicht aus Wasser, worin er sich schwer löst. Die Verbindung schmilzt bei 112° und ist offenbar ein Glucosid: nach längerem Kochen mit 2 procentiger Schwefelsäure reducirt sie Fehling'sche Lösung, auch mit Phenylhydrazin wurde aus dem abgespaltenen Zucker ein Niederschlag erhalten. Mit Benzoylchlorid giebt das Glucosid ein Benzoylderivat $C_{40}N_{73}O_6 \cdot C_7H_5O$, welches ein rothbraunes, in Wasser, Alkohol und Ligroin unlösliches, in Chloroform leicht lösliches Pulver darstellt, bei 250° sich schwarz färbt und über 270° unter Zersetzung schmilzt. Der in Aether lösliche Theil von A wurde mit alkoholischem Kali verseift; nach dem Verdunsten des Alkohols und Aufnahme des Rückstandes mit Wasser hinterbleibt ein Körper ungelöst, welcher die Reactionen des Cholesterins zeigt, von diesem sich aber dadurch unterscheidet, dass er amorph ist, bei 52° schmilzt, und der Analyse nach die Formel $C_{30}H_{50}O_2$ besitzt. Verfasser schlägt für ihn den Namen Conduransterin vor. Dasselbe ist als Alkohol einerseits an Zimtsäure gebunden, andererseits an eine noch näher zu studirende Säure, schliesslich scheint es auch in freiem Zustande ursprünglich vorhanden zu sein. Die Portion B ist bisher noch nicht genauer untersucht worden.

Foerster.

Ueber eine Synthese von aromatischen Mercaptanen [Vorläufige Mittheilung], von G. Lustig (*Gazz. chim.* XXI, 213 bis 216). Anstatt nach dem Vorschlage von Leuckart (*diese Berichte* XXIII, Ref. 327) Thiophenole durch Einwirkung von xanthogensaurem Kali auf Diazverbindungen darzustellen, lässt sich dasselbe Ziel in einfacherer und glatterer Weise erreichen, wenn man den rothen Körper, den man durch mehrtägiges schwaches Erwärmen von Kali mit Schwefelkohlenstoff erhält, in Wasser löst und in die auf $70-75^{\circ}$ erwärmte Lösung dieser Verbindung die Lösung der Diazverbindung

[40*]

einfließen lässt. Auf 20 g Anilin, 42 g Salzsäure (39.5 pCt.) und 14.8 g Natriumnitrit verwendet man 14 g Kali, das man nach dem Erwärmen mit Schwefelkohlenstoff in 100 ccm Wasser löst. Bei obiger Reaction entsteht zunächst eine gelbe Substanz, welche sich unter Stickstoffentwicklung in ein Oel verwandelt. Dasselbe ist wenig beständig und löst sich nicht in Alkalien und verdünnten Säuren; bei der Destillation zerfällt es in Thiophenol und Diphenyldisulfid. Kocht man es mehrere Stunden mit Kalilauge, so erhält man in reichlicher Ausbeute (65—70 pCt. des Oeles) Thiophenol; geringer ist die Ausbeute, wenn man das Oel bei gewöhnlicher Temperatur mit verdünnten Säuren zersetzt. Behandelt man *p*-Monoacetylphenylendiamin nach dem Diazotiren mit der erwähnten rothen Kaliverbindung, so erhält man eine dem oben beschriebenen Oele analoge Substanz, welche krystallisirt und zwischen 115 und 120° schmilzt. Verseift man diese mit 1 Mol. Kali, so entsteht *p*-Dithioacetylphenylamin ($C_6H_4(NH C_2H_3O)S)_2$, welches mit Zinkstaub und Essigsäure zu Acetylamido-*p*-thiophenol reducirt wird (vergl. Leuckart loc. cit.). Beim Verseifen mit 2 Mol. Kali erhält man *p*-Dithiophenylamin. Foerster.

Eine Cyanogenreaction der Proteide, von J. Gnezda (*Proc. of the Royal Soc.* XLVII, 202—210). Die sogenannte Biuretreaction der Proteide, mit welcher sich der Verfasser eingehend beschäftigt hat, wird von ihm auf das Vorhandensein einer Cyangruppe darin zurückgeführt. Es wird nämlich beobachtet, dass die Reactionen einerseits mit ammoniakalischer Kupferlösung und Alkali, andererseits mit ammoniakalischer Nickellösung übereinstimmend sind bei Albumin und Cyanursäure und bei Pepton und Blausäure. Es wird darum für möglich gehalten, dass die Cyangruppe im Albumin und im Pepton ähnlich gebunden ist, wie in der Cyanursäure und in der Blausäure.

F. Mylius.

Ueber eine krystallisirte Verbindung von absolutem Alkohol mit Natriumbisulfid, von L. Demont (*Bull. soc. chim.* [3] 5, 743—745). Durch Behandlung eines feingepulverten Gemenges von Natriummonosulfid und Natriumpolysulfiden mit absolutem Alkohol auf dem Wasserbade erhält man eine gelbe Lösung, aus welcher durch wasserfreien Aether ein pulveriger Niederschlag gefällt wird, der auf dem Boden in Flocken sich ansammelt. War der Aether nicht völlig wasserfrei, so entstehen neben dem Pulver weisse, glänzende, nadelförmige Krystalle. Dieselben werden rasch abgepresst, in einem Exsiccator über Schwefelsäure oder im Luftbade bei 100° getrocknet. Sie verlieren dabei etwa 46 pCt. des Gewichtes und es hinterbleibt eine ziemlich beständige Verbindung von der Zusammensetzung: $9 Na_2S_2 + 2 C_2H_6O$. Der ursprüngliche Niederschlag scheint der Formel $Na_2S_2 \cdot 2 C_2H_6O$ zu entsprechen.

Schertel.

Ueber die Constitution des Xylits und der Xylose, von G. Bertrand (*Bull. soc. chim.* [3] 5, 740—742). Die Fünfwertigkeit des Xylites (*diese Berichte* XXIV, Ref. 530) erfährt durch die Zusammensetzung seines Salpetersäureäthers eine neue Bestätigung. Derselbe wird erhalten durch Einwirkung von Salpeterschwefelsäure auf die zum Syrup concentrirte Xylitlösung und besitzt die Formel $C_5H_7(NO_3)_5$. Er bildet eine farblose, dicke, in Wasser unlösliche Flüssigkeit, welche durch Schlag heftig detonirt. — Wird eine concentrirte Lösung von Xylit in einer geräumigen Retorte mit Jod und rothem Phosphor zusammengebracht, sodann Kohlensäure durch den Apparat geleitet und gelinde erwärmt, so entwickelt sich eine lebhafte Reaction und Jodamyl vom Sdp. 146° , Aethylpropyljodid, $CH_3 \cdot CHJ \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$, destillirt über. Durch Behandlung desselben mit Bleioxydhydrat erhält man Methylpropylcarbinol, $CH_3 \cdot CH \cdot OH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ (Sdp. 119°). Sonach erscheint Xylit als Derivat des Aethylpropan und Xylose als Aldehyd des Xylites: $CH_2 \cdot OH \cdot CH \cdot OH \cdot CH \cdot OH \cdot CH \cdot OH \cdot COH$.

Schertel.

Einwirkung des Benzylchlorids auf Orthotoluidin, von Ch. Rabaut (*Bull. soc. chim.* [3] 5, 742—743). Erhitzt man 1 Molekül Benzylchlorid mit 2 Molekülen Orthotoluidin vierzig Stunden lang in offenen Gefässen auf 165 — 175° , so erhält man eine feste, mit Krystallen erfüllte Masse, aus welcher verdünnte Natriumcarbonatlösung ein braunes Oel ausscheidet. Durch Destillation im Vacuum erhält man aus demselben ein lichtgelbes Oel, das unter 25 mm Druck bei 200 — 210° siedet und zu büschelförmig verwachsenen Krystallen erstarrt, welche bei 56 — 57° schmelzen. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel: $C_6H_4 \cdot CH_3 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. Das Benzylorthotoluidin ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Benzin. Oxydirende Substanzen führen es in einen grünen Farbstoff über. Mit Säuren bildet es krystallisirbare Salze, welche durch Wasser leicht zerlegt werden. Das Platindoppelsalz bildet dicke, gelbe, schwer lösliche Krystalle. Wird Benzylorthotoluidin mit Jodäthyl erwärmt, so entsteht Benzyläthylorthotoluidin: $C_6H_4 \cdot CH_3 \cdot NC_2H_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, welches keine basischen Eigenschaften mehr besitzt. Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Schertel.

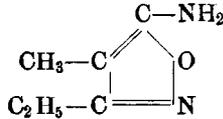
Einwirkung von Hydroxylamin auf die Nitrile der Keton-säuren, von Hanriot (*Bull. soc. chim.* [3], 5, 773—781). Das Propionynitril, $CN-CH(CH_3)-CO-C_2H_5$ (siehe Hanriot und Bouveault, *diese Berichte* XXII, Ref. 323, 560; E. v. Meyer, *diese Berichte* XXI, Ref. 833; XXII, Ref. 325), löst sich leicht in Kalilauge; aus concentrirter Kalilauge scheiden sich grosse glänzende Krystallblätter der Verbindung C_6H_8KNO aus. — Versetzt man eine Lösung von 100 g Propionynitril in 200 ccm concentrirter Kalilauge, mit 100 g

Hydroxylaminchlorhydrat, gelöst in der geringsten Menge Wasser, und erwärmt auf dem Wasserbade, so scheidet sich ein Oel aus, welches gereinigt in langen stark lichtbrechenden Nadeln krystallisirt, die bei 44° schmelzen. Dieselben sind löslich in Wasser, unlöslich in Kalilauge, ihre Analyse führt zu der Formel des Methyläthylamidoisoxazol $C_6H_{10}N_2O$. Die Verbindung siedet unter 20 mm Druck bei 180° ; bei höherer Temperatur wandelt sie sich in eine isomere, bei 280° schmelzende Verbindung um. Mit Salzsäure vereinigt sie sich zu einem Chlorhydrat $C_6H_{10}N_2O \cdot HCl$, welches in langen Nadeln krystallisirt und in Wasser und Alkohol löslich ist; die wässrige Lösung oxydirt und schwärzt sich an der Luft. Amidoisoxazol wird aus ätherischer Lösung durch Chloracetyl gefällt, gleichzeitig beobachtet man starke Erwärmung. Der Niederschlag krystallisirt aus Alkohol in farblosen Blättern, welche bei 161° schmelzen; sie entsprechen der Formel $C_6H_9N_2O(C_2H_3O)$. —

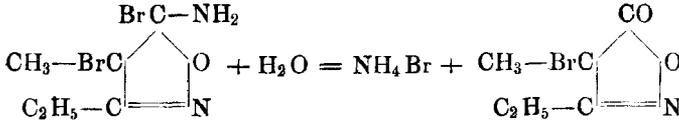
Oxydation des Amidoisoxazols. Die saure Lösung des Amidoisoxazol wird durch Kaliumpermanganat oder vortheilhafter durch Natriumnitrit oxydirt. Es scheiden sich gelbe Krystalle der Verbindung $(C_6H_9N_2O)_2O$ aus. Dieselben schmelzen bei $65-66^{\circ}$, detoniren heftig bei einer wenig höheren Temperatur und sind wenig löslich in Wasser. Sie lösen sich nicht in Säuren, aber mit rother Farbe in Alkalien, aus welchen sie unverändert gefällt werden. Löst man die Verbindung in alkoholischem Ammoniak und leitet man einen Strom Schwefelwasserstoff hindurch, so entfärbt sich die anfänglich rothe Lösung und nach dem Verdunsten des Alkohols erhält man die Hydrazoverbindung $C_{12}H_{18}N_4O_2$, welche aus kochendem Wasser in verfilzten Nadeln krystallisirt, die bei 150° schmelzen. Durch Oxydationsmittel wird sie wieder in den vorher beschriebenen Oxazokörper zurückverwandelt. Das Amidoisoxazol vereinigt sich in ätherischer Lösung mit Brom zu einer zähen Masse; dieselbe enthält vermuthlich die Verbindung $C_6H_{10}N_2OBr_2$, welche sich mit einem Molekül Wasser zu Bromammonium und Bromoxazon, $C_6H_8BrNO_2$, umsetzt. Dasselbe bildet grosse in Wasser unlösliche Krystalle, welche bei 41° schmelzen. —

Constitution der beschriebenen Körper. Bei der Reaction des Hydroxylamins auf Propionylpropionitril ist die Bildung des Oxims $CN-CH(CH_3)-C(NO_2H)-C_2H_5$ zu erwarten. Dasselbe scheint nur vorübergehend zu entstehen, wenn kein überschüssiges Kali angewendet wird. Die bei 44° schmelzende Verbindung besitzt nicht die ausgesprochen sauren Eigenschaften der Oxime. Zur Erklärung der Reaction müssen folgende Vorgänge angenommen werden: Das anfänglich gebildete Oxim nimmt ein Molekül Wasser auf zur Bildung eines Oximamides: $CN-CH(CH_3)-C(NO_2H)-C_2H_5 + H_2O = CONH_2-CH(CH_3)-C(NO_2H)-C_2H_5$, und von diesem spaltet sich

wieder ein Molekül Wasser ab und es entsteht das Amidomethyläthylisoxazol



Dasselbe ist, weil ohne vertretbaren Wasserstoff, unlöslich in Alkalien. Dem Bromadditionsproducte und dem Bromoxazolone kommen die Formeln zu:



Die Oxyazo- und Hydrazoverbindungen enthalten die Gruppen:

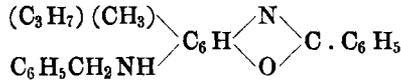


Der Mechanismus der Reaction erfordert den Austritt des Wasserstoffatoms der Gruppe $\text{CH}(\text{CH}_3)$ des Oxims. Ist dieser Wasserstoff durch ein Alkylradical vertreten, so kann die Umsetzung nicht stattfinden. Die Lösung des Methylpropionylpropionitrils in Kali wird durch Hydroxylaminchlorhydrat in der Wärme nicht gefällt. Erschöpft man die durch Schwefelsäure genau neutralisirte Lösung mit Aether, so erhält man eine aus Aether und Petroleum in schönen Tafeln krystallisierende Verbindung, welche bei $61\text{--}62^\circ$ schmilzt, mit Kaliumhydroxyd ein krystallisiertes Salz liefert, mit Brom sich nicht verbindet und in saurer Lösung durch Natriumnitrit nicht oxydirt wird. Dieser Körper kann als das wahre Oxim des Methylpropionylpropionitrils, $\text{CN}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}(\text{NOH})-\text{C}_2\text{H}_5$, bezeichnet werden.

Schertel.

Ueber das Verhalten der Aldehyde gegen Orthoamidophenole von G. Mazzara und A. Leonardi (*Gazz. chim.* XXI, 251—255). In ähnlicher Weise wie Orthodiamine mit Aldehyden sich zu den Aldehydinen condensiren, vereinigen sich auch Orthoamidophenole mit Aldehyden zu charakteristischen Basen. Bisher untersucht wurde die Einwirkung von Benzaldehyd auf Diamidothymol. Werden 10 g vom Chlorhydrate des letzteren im Oelbade mit 8 g Benzaldehyd 10 Stunden, anfangs auf etwa 100° und später auf $120\text{--}130^\circ$, erwärmt, so bildet sich unter Entweichen von Salzsäure Benzylamidobenzenylamidothymol. Das Reactionsproduct wird nacheinander mit verdünnter Salzsäure und mit Ammoniak behandelt und dann aus heissem Spiritus umkrystallisirt. Die Base bildet lange, seidglänzende Nadeln vom Schmp. 152° , welche in warmem

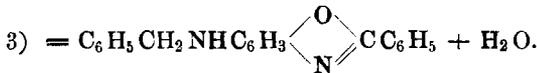
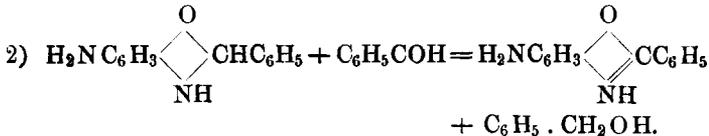
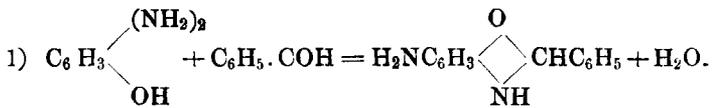
Ligroin und in Benzol leicht löslich sind. Die Lösungen zeigen schwache Fluorescenz. Das Chlorhydrat ist auch im siedenden Wasser sehr wenig löslich und krystallisirt aus heissem Spiritus in glänzenden, weissen Blättchen. Der Base kommt die Constitution:



zu. Dies ergibt sich aus dem Umstande, dass man dieselbe Verbindung erhält, wenn man Benzenylamidothymol (vergl. *diese Berichte* XXIII, Ref. 332) längere Zeit mit Benzylchlorid auf 120—130° erhitzt. Da somit die Reaction zwischen Orthoamidophenolen und Aldehyden ganz ähnlich wie bei den Orthodiaminen verläuft, im ersteren Falle aber Analoga zu den, für den letzteren Fall früher von Honsberg angenommenen Zwischenproducten vom Typus $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH} = \text{CHC}_6\text{H}_5)_2$ nicht wohl möglich sind, so erblicken die Verfasser in den Resultaten ihrer Versuche eine Bestätigung für die ebenfalls von Honsberg (*diese Berichte* XX, 1587) zur Erklärung der Entstehung von Aethenyl-diamidotoluol aus Acetaldehyd und *o*-Toluyldiamin ausgesprochene Vermuthung, dass die ersten Producte der Reaction zwischen Alde-

hyden u. Orthodiaminen Substanzen von der Formel $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{NH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{NH} \end{array} \text{CHX}$

sein könnten. Bei den Orthodiamidophenolen würde dann die Reaction in folgenden drei Phasen verlaufen:



Foerster.

Ueber die Ladenburg'sche Methode, die Orthodiamine von ihren Isomeren zu unterscheiden, von G. Mazzara und A. Leonardi (*Gazz. chim.* XXI, 256). Ebenso, wie es nach dem vorhergehenden Referat salzsaures Diamidothymol thut, reagieren auch die Chlorhydrate von Diamidocarvacrol und von *o*-Amidophenol mit Benzaldehyd; bei 100° tritt Condensation ein unter Entwicklung von Salzsäuredämpfen. Die Ladenburg'sche Reaction auf *o*-Diamide ist also nicht ausschliesslich für diese charakteristisch.

Foerster.

Ueber α - und β -Naphthylazoacetessigsäure und ihre Derivate, von G. Oddo (*Gazz. chim.* XXI, 264—270). V. Meyer und J. Züblin (*diese Berichte* X, 2075; XI, 1417) konnten Azobenzol- und Azotoluolacetessigsäure in freiem Zustande erhalten; dieselben erlitten aber weder Keton- noch Säurespaltung. Anders verhält sich der α -Naphthylazoacetessigäther. Man erhält denselben durch Einwirkung von salzsaurem α -Diazonaphtalin — die Diazotirung erfolgt in derselben Weise wie bei der Darstellung des entsprechenden Bromhydrates (*diese Berichte* XXIV, Ref. 369) — auf Natriacetessigester, welche ohne Weiteres mit einander reagiren. Der Körper, durch Umkrystallisiren aus Spiritus unter Zusatz von Thierkohle gereinigt, bildet leichte, canariengelbe, seideglänzende, rechtwinkelige Täfelchen vom Schmp. 93—94°, welche in Alkohol, Aether, Benzol sehr leicht, in Ligroin weniger leicht und in Wasser nicht löslich sind. Durch 10procentiges Kali erleidet der Körper bei 100° Ketonspaltung. Der beim Abkühlen ausfallende Niederschlag wird aus Spiritus unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt. Das so gereinigte α -Naphthylazoacetone bildet gelbe, rechtwinkelige, mikroskopische Prismen vom Schmp. 158—160°, welche sich in Alkohol sehr leicht lösen, weniger leicht in Aether, Benzol, Ligroin. Aus der bei der Bereitung des Körpers erhaltenen Mutterlauge erhält man auf Säurezusatz einen flockigen Niederschlag vom Schmp. 135—140°, welcher wahrscheinlich die α -Naphthylazoessigsäure darstellt, also das Product der Säurespaltung; der Körper wurde nicht weiter untersucht. Abweichend von der α -Naphthylverbindung giebt der β -Naphthylazoacetessigester, welcher nicht in reinem Zustande gewonnen wurde, beim Erwärmen mit Kali einen gelben, flockigen Niederschlag (Schmp. 206—208°), welcher nach der Krystallisation aus Alkohol sich als das Kaliumsalz der β -Naphthylazoacetessigsäure erwies; es enthält 3 Mol. Wasser. Die freie Säure, aus Spiritus krystallisirt, bildet mikroskopische, gelbe Täfelchen, welche sich bei 198—200° zersetzen und in Alkohol, Aether und Benzol löslich sind. Die Ausbeute ist eine sehr geringe. Die β -Naphthylverbindung verhält sich also analog den Benzol- und Toluolverbindungen.

Foerster.

Beitrag zur Kenntniss der Terebinsäure, von G. Corselli (*Gazz. chim.* XXI, 271—276). Schliesst man Terebinsäure mit alkoholischem Ammoniak 6 Stunden bei 160—170° ein und destillirt aus dem Reactionsproduct den Alkohol ab, so hinterbleibt eine krystallinische Masse, welche aus Wasser in Blättchen vom Schmp. 204° krystallisirt. Der Körper hat die Zusammensetzung $C_6H_{11}O_2N$, löst sich leicht in Alkohol, wenig in Aether und hat die Eigenschaften einer Säure; das Silbersalz fällt in weissen Kryställchen, Baryum- und Calciumsalz können aus Wasser krystallisirt werden. Concentrirte

öles ist eine sauerstoffhaltige Verbindung $C_{10}H_{16}O$ enthalten, ein Oel, vom Sdp. $175-176^{\circ}$, $d_{27^{\circ}} = 0.896$, $[\alpha]_D = +24.8^{\circ}$ bei 200 mm-Rohrlänge. Das Oel ist farblos, riecht kräftig nach Minze und wird auch bei -10° nicht fest.

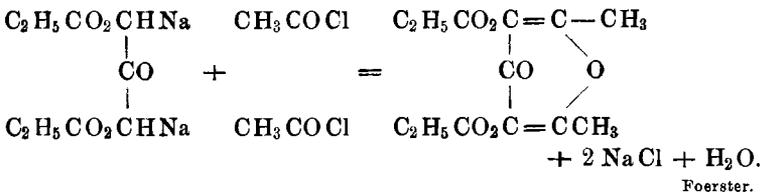
Foerster.

Untersuchungen zur Synthese des Pyrons. I. Einwirkung von Kohlenstoffoxychlorid auf den Kupferoxalessigäther, von A. Peratoner und B. Strazzeri (*Gazz. chim.* XXI, 283—292). Kupferoxalessigäther würde, wenn er mit Kohlenstoffoxychlorid analog dem nach dieser Hinsicht von Conrad und Guthzeit (*diese Berichte* XIX, 22) studirten Kupferacetessigäther reagirte, Pyrontetracarbonsäureester geben; in Wahrheit wirken jene beiden Körper in ganz anderer Art auf einander. Die Kupferverbindung des Oxalessigäthers wird erhalten, indem man in eine verdünnte Lösung von Kupferacetat allmählich eine alkoholische Lösung von Oxalessigäther einträgt. Man erhält einen lebhaft grün gefärbten Niederschlag, welcher durch fractionirte Krystallisation aus Benzol von gleichzeitig entstehendem Kupferacetessigäther getrennt wird, da letzterer in Benzol leichter löslich ist. Von Toluol wird der Körper reichlicher als von Benzol aufgenommen. Kohlenstoffoxychlorid wirkt auf den Kupferoxalessigäther erst nach längerer Digestionsdauer ein, indem eine kleine Menge eines chlorirten Oxalessigäthers entsteht. Kocht man das Reactionproduct eine Stunde mit verdünnter Schwefelsäure und fügt zu der erhaltenen sauren Lösung salzsaures Phenylhydrazin, so erhält man zuerst das Hydrazon der Brenztraubensäure, und aus den Mutterlaugen krystallisirt das Hydrazon der Monochlorbrenztraubensäure. Der Körper bildet kurze, flache, gelbe Nadeln, löst sich ausser in Wasser leicht in den gewöhnlichen Lösungsmitteln und schmilzt bei $199-200^{\circ}$. Erhitzt man den Körper über seinen Schmelzpunkt, so entwickelt sich bei 220° Kohlensäure, und die Masse wird wieder fest. Der so entstehende Körper ist in Wasser leicht löslich und stellt das salzsaure Salz einer bei $110-111^{\circ}$ schmelzenden Base dar, deren geringe Menge ein genaueres Studium bisher nicht gestattete.

Foerster.

Untersuchungen zur Synthese des Pyrons. II. Neue Bildungsweise des Dimethylpyrondicarbonsäureäthers, von A. Peratoner und B. Strazzeri (*Gazz. chim.* XXI, 292—300). Den von Conrad und Guthzeit durch Einwirkung von Kohlenstoffoxychlorid auf Kupferacetessigäther erhaltenen Dimethylpyrondicarbonsäureäther stellen die Verfasser durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Dinatriumacetondicarbonsäureäther dar. Zur Gewinnung des Acetondicarbonsäureäthers (vergl. v. Pechmann, *diese Berichte* XXIV, Ref. 120) verfahren die Verfasser so, dass sie die 4 Stunden auf $140-145^{\circ}$ erwärmte Citronensäure (100 g) mit 200 g gewöhnlicher

Schwefelsäure im Wasserbade erhitzen, bis oben in einer vorgelegten, mit Barytwasser beschickten Waschflasche eine Trübung durch Kohlensäure erscheint, dann rasch mit Schnee und Kochsalz abkühlen, dann wieder erwärmen, bis Kohlensäure entweicht, abkühlen und dies mehrfach wiederholen. Sonst wird die Vorschrift v. Pechmann's befolgt. In ätherischer ev. benzolischer Lösung vereinigt sich Acetondicarbonsäureäther mit 2 Atomen Natrium, wenn man nach beendigter Wasserstoffentwicklung noch 2 Stunden auf dem Wasserbade kocht. Beseitigt man alsdann das nicht angegriffene Natrium und lässt aus einem Tropftrichter die entsprechende Menge Acetylchlorid zu dem Reactionsproduct hinzuziessen, erwärmt, wäscht die entstandene Substanz mit Wasser, trocknet die ätherische Lösung und lässt den Aether verdunsten, so erhält man den Dimethylpyrondicarbonsäureäther, den man aus Aether umkrystallisirt. Ausbeute: 20 g Acetondicarbonsäureäther geben 5.5 g des reinen Körpers. Die Reaction ist offenbar die folgende:



Untersuchungen zur Synthese des Pyrons. III. Synthese des Pyrons und der Chelidonsäure, von A. Peratoner und B. Strazzeri (*Gazz. chim.* XXI, 300—312). Analog dem Acetylchlorid (vergl. das vorhergehende Referat) wirkt Aethyloxalylchlorid auf Dinatriumacetondicarbonsäureester unter Bildung von Pyrontetracarbonensäureester. Bei der Darstellung des Aethyloxalylchlorids hat es sich bewährt, das Gemenge von Oxaläther und Phosphorpentachlorid nur gelinde zu erhitzen, so dass es nicht in's Sieden gerieth; im Uebrigen wurde ganz nach den Angaben von Anschütz (*diese Berichte* XIX, 2159) verfahren. In die benzolische Lösung des Dinatriumacetondicarbonsäureesters lässt man rasch die berechnete Menge Aethyloxalylchlorid einfließen, erhitzt, reinigt das Reactionsproduct mit Wasser, trocknet die Lösung des Oeles mit Chlorcalcium und krystallisirt die nach dem Verdunsten des Benzols sich ausscheidenden Nadelchen aus Aether um. Der Körper ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln löslich; auch siedendes Wasser nimmt ihn in kleiner Menge auf. Der Schmelzpunkt ist 94°. In verdünntem, wässrigem Ammoniak löst sich der Körper zu dem entsprechenden Pyridontetracarbonensäureäther, den man durch Eindampfen der Lösung und Krystallisation aus Alkohol in dünnen, farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 229° erhält. Will man den Pyrontetracarbonensäureäther

mit verdünnter Schwefelsäure in der Wärme verseifen, so tritt leicht eine vollkommene Zersetzung der Verbindung unter Entwicklung von Kohlensäure und Kohlenoxyd ein. Kühlt man aber, sobald der Aether sich in warmer verdünnter Schwefelsäure vollkommen gelöst hat, rasch ab, so sind 2 Carboxyle abgespalten, und es ist Chelidonsäure entstanden (0.4 g aus 5 g Aether). Dieselbe wurde durch ihre Eigenschaften sowie die ihrer Salze, ferner durch Ueberführung in Ammonchelidonsäure und deren Dibromid mit der im Schöllkraut vorkommenden Chelidonsäure identificirt, welche nach den Untersuchungen von Lieben und Hattinger (*diese Ber.* XVIII, Ref. 929 u. 381) die 2,6-Pyronicarbonsäure ist. Lässt man die Einwirkung der Schwefelsäure auf Pyrontetracarbonsäureäther so weit gehen, dass eben eine Gasentwicklung beginnt, und kühlt dann ab, so gelingt es, der Hauptsache nach sämtliche Carboxylgruppen abzuspalten, und man gelangt neben kleinen Mengen Chelidonsäure zum Pyron. Dasselbe wird aus dem Filtrat durch Eindampfen, Entwässern des Rückstandes mit Chlorcalcium und Ausschütteln mit Aether mit allen von früheren Forschern beobachteten Eigenschaften erhalten und konnte zudem durch Ueberführung in das Dibromid des entsprechenden Pyridons identificirt werden. Die vorbeschriebene Synthese der Chelidonsäure geht also ebenso wie die gleichzeitig von Claisen (*diese Berichte* XXIV, 111) veröffentlichte von unzweifelhaften Ketonverbindungen aus und bestätigt also gleich dieser die von Lieben und Hattinger der Chelidonsäure gegebene Formel und ihre Beziehungen zum Pyron.

Foerster.

Physiologische Chemie.

Ueber ein pflanzliches Hämatin, das **Aspergillin**, von Georges Linossier (*Compt. rend.* 112, 807—808). Verfasser bestreitet die von Phipson (*diese Berichte* XXIV, Ref. 372) behauptete Identität des Aspergillins mit dem Palmellin.

Gabriel.

Untersuchungen über die Huminsubstanzen, von Berthelot und G. André (*Compt. rend.* 112, 916—922). Die im Pflanzenboden neben den mineralischen Bestandtheilen enthaltenen organischen, braunen sog. Huminsubstanzen sind von wesentlichem Einflusse auf die Fruchtbarkeit des Bodens und das Pflanzenwachsthum; diese Körper oder vielmehr ihre Umwandlungsproducte spielen nämlich