

reichliche Entwicklung von Gas statt, aus welchem sich in vorgelegten Condensationsgefässen Hydroxylamin verdichtet. Versetzt man dies wohlgetrocknete Zinkchloridbihydroxylamin mit frischdestillirtem entwässerten Anilin und destillirt man die Mischung aus dem Wasserbade unter 20 mm Druck, so geht eine stark lichtbrechende Flüssigkeit über, welche rasch zu grossen farblosen Blättern erstarrt. Die krystallische Masse wird auf einem Glaswollpfropfen in einer Röhre, zu welcher die Luft nur durch Chlorcalciumröhren Zutritt findet, abgesaugt und mit kleinen Mengen entwässerten Aethers von Anilin frei gewaschen. Die Krystalle bestehen aus wasserfreiem Hydroxylamin, welches begierig Wasser anzieht und sich verflüchtigt. — Zinkchloridbihydroxylamin wird in einen Glasballon gegeben und mit absolutem Aether bedeckt; die Abzugsröhre aus dem Ballon ist mit einer mit Kali gefüllten Trockenröhre verbunden. Mittels einer zweiten Röhre, welche durch den Hals des Kolbens in den Aether taucht, leitet man trockenes Ammoniakgas ein. Mit dem Eintritte des Ammoniakgases beginnt die Chlorzinkverbindung sich aufzublähen. Sobald die Reaction beendet ist, wird der Aether abgegossen und unter vermindertem Drucke abdestillirt. Als Rückstand bleibt reines Hydroxylamin.

Schertel.

Organische Chemie.

Mittheilung über die Darstellung von zweifach substituirtten Thiocarbamiden aus aromatischen primären Aminen und Schwefelkohlenstoff, von Emil A. Werner (*Chem. News* 64, 119.) Man erhält nahezu die theoretische Ausbeute nach folgendem Verfahren: Die Lösung des Schwefelkohlenstoffes und Amins in Alkohol oder gereinigtem Methylalkohol wird über Nacht stehen gelassen und dann auf dem Wasserbade erhitzt bis die Entwicklung von Schwefelwasserstoff aufhört. Das Gefäss ist mit einem aufsteigenden Kühler verbunden. Das Volumen des Alkohols soll nicht mehr als das dreifache des angewandten Amins betragen. Das Thiocarbamid, welches beim Abkühlen sich ausscheidet, wird entfernt und ein Drittel des Alkohols aus der Mutterlauge abdestillirt. Man giebt zu dieser eine neue Portion Schwefelkohlenstoff, lässt die Mischung wieder über Nacht stehen und verfährt wieder wie beim ersten Male. Man wiederholt dieses Verfahren bis man fünf- oder sechsmal Thiocarbamid ge-

erntet hat. Die Ausbeute, welche bei Verwendung der Toluidine erhalten wurde, betrug 90 bis 97 Procente. (*Siehe auch diese Berichte XXIII, Ref. 498*).

Schertel.

Neue Bildungsweise des Amidoalizarins, von Charles Lauth (*Bull. soc. chim.* [3], 6, 836). Die Reduction des Nitroalizarins lässt sich auch durch Dimethylanilin bewirken. Man löst 1 Theil Nitroalizarin in 4 Theilen Dimethylanilin, fügt 1 Theil Dimethylanilinchlorhydrat oder 0.75 Theile Salzsäure hinzu und erwärmt im Oelbade allmählich auf 150°. Während der Reaction findet keine Gasentwicklung statt. Sobald ein Tropfen der Mischung von Natronlauge mit blauer Farbe gelöst wird, unterbricht man die Erhitzung und behandelt das Product mit verdünnter warmer Salzsäure, bis alles Dimethylanilin ausgezogen ist; als Rückstand bleibt krystallinisches Amidoalizarin, gemischt mit einem braunen Oxydationsproduct des Dimethylanilins. Man behandelt mit schwacher warmer Natronlauge, welche nur Amidoalizarin löst; aus der blauen Lösung wird dieses durch Salzsäure gefällt.

Schertel.

Ueber das Epidibromhydrin $\text{CHBr} = \text{CH} - \text{CH}_2\text{Br}$, von R. Lespieau (*Bull. soc. chim.* [3], 6, 420). Symmetrisches Dibromhydrin wurde mit Phosphorsäureanhydrid behandelt und unter vermindertem Druck destillirt. Man erhält Tribromhydrin (Sdp. 219°), eine Flüssigkeit, welche unter 105 mm Druck bei 91° siedet und anfänglich farblos ist. Die Zusammensetzung und das Moleculargewicht der Verbindung entspricht der Formel $\text{C}_3\text{H}_4\text{Br}_2$, das spec. Gew. ist 2.12. Sie nimmt zwei Atome Brom auf, jedoch mit geringerer Begierde als die bei 140° siedende Isomere $\text{CH}_2 = \text{CBr} - \text{CH}_2\text{Br}$; das Additionsproduct erstarrt nicht in einer Mischung von Eis und Salz. Alkoholisches Natrium wirkt bei 0° sofort auf das Epidibromhydrin unter Bildung des Aethers $\text{CHBr} = \text{CH} - \text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$. Derselbe hat das spec. Gew. 1.47 und siedet bei 145—146°.

Schertel.

Bemerkungen über die Darstellung des Crotonaldehydes, von J. A. Müller (*Bull. soc. chim.* [3], 6, 795—796). Die beste Ausbeute an Crotonaldehyd wird nach Versuchen des Verfassers erhalten, wenn man 100 g absoluten Aethylaldehydes mit 0.7 cc Chlorzinklösung (150 g Salz in 100 cc enthaltend) versetzt und 48 Stunden auf 100° erhitzt. Länger fortgesetztes Erhitzen vermindert die Ausbeute.

Schertel.

Ein Aldehyd mit vier Atomen Kohlenstoff in einem Branntwein aus Tresterwein, von J. A. Müller (*Bull. soc. chim.* [3], 6, 796—800). Ein Tresterwein, welcher nur 3 pCt. Alkohol enthielt, lieferte ein Destillat, welches seines widrigen Geschmacks wegen ungenießbar war. Dasselbe enthielt einen Aldehyd, dessen Geruch an

den des α -Crotonaldehydes erinnerte, und lieferte ein Oxim, dessen Zusammensetzung nahezu der Formel C_4H_7NO passte. Bei der Oxydation mit feuchtem Silberoxyd entstand jedoch das Silbersalz einer Oxybuttersäure. Die Eigenschaften der freien Säure und einiger Salze stimmten mit denjenigen der γ -Oxybuttersäure überein.

Schertel.

Einwirkung von Isobutyljodid auf reines Trimethylamin in wässriger Lösung und im Verhältnisse gleicher Moleküle bei gewöhnlicher Temperatur und bei 100° . Trimethylisobutylammoniumjodid, von H. und A. Malbot (*Bull. soc. chim.* [3], 6, 709—710). Bei 100° wirkt Isobutyljodid auf die concentrirte Lösung von Trimethylamin nur langsam ein. Nach mehreren Tagen ist die Base noch nicht völlig gebunden. Beim Oeffnen der Röhre entweicht etwas Butylen, vermuthlich aus der Zersetzung einer geringen Menge von tertiärem Isobutyljodid stammend. Trimethylisobutylammoniumjodid wurde erhalten, welches beim Kochen mit Kali nicht zersetzt wird. Das Chloroplatinat dieser Basis ist bei 130° noch beständig. In der Kälte geht die Vereinigung anfangs rascher vor sich, erleidet jedoch später starke Verzögerung. (Vergl. *diese Berichte* XXIII, Ref. 689; *diese Berichte* XXIV, Ref. 905).

Schertel.

Einwirkung von Isoamyljodid auf Trimethylamin in wässriger Lösung und im Verhältnisse gleicher Moleküle. Trimethylisoamylammoniumjodid, von H. und A. Malbot (*Bull. soc. chim.* [3], 6, 710—711). Die Vereinigung geht rascher vor sich als beim Isobutyljodid; das gebildete Jodid der quaternären Basis widersteht der Einwirkung kochender Kalilauge. Die Reactionsfähigkeit des Isoamyljodids erscheint grösser als diejenige des Isobutyljodids.

Schertel.

Einwirkung des Capryljodids in der Wärme auf Trimethylamin in wässriger Lösung: Bildung von freiem Dimethylcaprylamin, Tetramethylammoniumjodid, Trimethylaminjodhydrat und Caprylen, von H. und A. Malbot (*Bull. soc. chim.* [3], 6, 815—817). Die Reaction des Jodids auf die Base vollzieht sich nach den Gleichungen: 1. $N(CH_3)_3 + C_8H_{17}J = N(CH_3)_2C_8H_{17} + CH_3J$. 2. $N(CH_3)_3 + C_8H_{17}J = N(CH_3)_3HJ + C_8H_{16}$. Das Tetramethylammoniumjodid entsteht aus der Vereinigung von Trimethylamin mit freigewordenem Jodmethyl.

Schertel.

Ueber die Ring- und Kernbildung der Kohlenstoffverbindungen von W. Vaubel (*Journ. f. prakt. Chem.* 44, 137—149). Verbindungen mit fest geschlossener Kette sollen nach dem Vorschlag des Verfassers als Kerne, Verbindungen mit nur loser Bindung als Ringe bezeichnet werden; man hätte also von einem Benzolkern und andererseits von einem Trimethylen- oder Pentamethylenring zu sprechen. Die festere Bindung der Kerne kommt nach der Ansicht

des Verfassers durch eine centrische Bindung der Atome zu Stande und bezüglich der Structur eines solchen Kerns wäre die Formel von Loschmidt (*diese Berichte* XXIII, Ref. 275) in der Weise umzuändern, dass die Spitzen der sechs Tetraëder abwechselnd nach oben und unten gerichtet sind. Die Begründung der Hypothese möge im Original eingesehen werden.

Schotten.

Berichtigung von W. Vaubel (*Journ. f. prakt. Chem.* 44, 572). Die vom Verfasser als neu ausgegebene Configuration des Benzolkerns (s. das vorhergehende Referat) ist schon in einer Arbeit von Marsh (*Phil. Mag.* Nov. 1888) als eine der zweckentsprechendsten bezeichnet worden.

Schotten.

Zur Geschichte der Umlagerungen der Propylgruppe von O. Widman (*Journ. f. prakt. Chem.* 44, 414—415). In Erwiderung der Abhandlung von Fileti (siehe *diese Berichte* XXIV, Ref. 829 und *Journ. f. prakt. Chem.* 44, 150—152) erinnert Verfasser daran, dass er die vermeintliche *o*-Nitro-*p*-propylzimmtsäure schon früher (*diese Berichte* XXIII, 3076) als ein Gemisch von *o*- und *m*-Nitrocumenylsäure nachgewiesen habe und dass damit selbstverständlich auch einige von ihm vorher angenommene, auf der Constitution der *o*-Nitropropylzimmtsäure beruhende Fälle von Umlagerungen der Propylgruppe fortfallen. Vergl. auch Widman, *diese Berichte* XXIII, 3087 u. *diese Berichte* XXIV, 454.

Schotten.

Ueber polymeres Trichloracetonitril von N. Tscherwen-Jwanoff (*Journ. f. prakt. Chem.* 44, 160). Für die Polymerisirung des Trichloracetonitrils wird das früher (*diese Berichte* XIX, Ref. 67) verwendete Chlorwasserstoffgas mit Vortheil durch Bromwasserstoff ersetzt. Das loc. cit. beschriebene Amidodiperchlormethylcyanidin liefert beim Erhitzen mit Salzsäure unter Abscheidung von Chloroform und Ammoniak das bei 152—153° schmelzende Dioxyperchlormethylcyanidin $(\text{CN})_3(\text{OH})_2\text{CCl}_3$, unter der Einwirkung von Zinkstaub Amidodimethylcyanidin $(\text{CN})_3(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2$, Schmp. 170°.

Schotten.

Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Monoketone und Orthodiketone, von Th. Curtius und K. Thun (*Journ. f. prakt. Chem.* 44, 161—186). Während das Diamid auf Aldehyde noch in stark saurer Lösung unter Bildung von Condensationsproducten einwirkt, reagirt es auf Ketone in saurer Lösung scheinbar garnicht, weil die entstehenden Körper Säuren gegenüber nicht beständig sind. Hingegen wirkt Hydrazinhydrat auf Ketone mit oder ohne Zusatz von Alkohol unter Bildung von Condensationsproducten und zwar in zweierlei

Weise. Trägt man die Ketone in überschüssiges Hydrazinhydrat ein, so entstehen nach der Gleichung:



secundäre unsymmetrische Hydrazine von sehr unbeständiger Natur, welche schon in der Kälte nach der Gleichung:

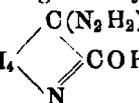


in die sehr beständigen Azime (s. *diese Berichte* XXV, 11) übergehen. Die letzteren entstehen ohne Weiteres, wenn man auf 2 Mol. Keton nur 1 Mol. Hydrazinhydrat anwendet. Von den bisher zur Reaction gebrachten Ketonen reagiren die niederen Glieder in der Kälte und mit Heftigkeit, die höheren beim Erwärmen, Acetophenon erst im Rohr bei 100°. Von derartigen »Ketazinen« wurden bisher dargestellt: Bisdimethylazimethylen $[(CH_3)_2 \cdot C:N]_2$, Sdp. 131°; Bismethyläthylazimethylen, Sdp. 168—172°; Bismethylpropylazimethylen, Sdp. 195—200°; Bismethylhexylazimethylen, Sdp. 290°; Bisdiäthylazimethylen, Sdp. 190—195°; Bismethylphenylazimethylen, Schmp. 121°, Sdp. 360°. Die Ketazine lösen sich in Alkohol und Aether; die kohlenstoffärmsten Glieder mischen sich auch mit Wasser. Gegen Säuren sind die Ketazine sehr unbeständig, gegen Alkalien sehr beständig. Fehling'sche Lösung reducirt die Ketazine nicht, ammoniakalische Silberlösung nur schwierig, Am Licht und an der Luft zersetzen sie sich allmählich, nachdem sie zunächst gelb geworden sind. — In Orthodiketonen ersetzt Hydrazin die Ketousauerstoffatome eins nach dem andern. Beim Erhitzen von 1 Mol. Hydrazin mit 1 Mol. Benzil in alkoholischer Lösung entsteht Benzoylphenylhydrazimethylen, welches, in einer Benzollösung mit Quecksilberoxyd geschüttelt, in Benzoylphenylazomethylen übergeht. Kocht man aber Benzil mehrere Tage in alkoholischer Lösung mit 2 Mol. Hydrazinhydrat oder erhitzt man einige Stunden im Rohr auf 100°, so wird unter Bildung von Diphenylbishydrazimethylen auch die zweite Ketogruppe durch N_2H_2 ersetzt. Das Diphenylbishydrazimethylen zerfällt, in Benzollösung mit Quecksilberoxyd behandelt, glatt in Wasser, Stickstoff und Tolan. Die Hydrazimethylenverbindungen spalten beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt sehr leicht den gesammten Stickstoff als solchen ab; ein Theil entweicht als Ammoniak. Auf Diacetyl wirken 2 Mol. Hydrazinhydrat schon in der Kälte heftig ein und es entsteht das in farblosen Prismen krystallisirende Dimethylbishydrazimethylen, Schmp. 158°. Bei Anwendung von nur einem Molekül Hydrazin bildet sich aus Diacetyl das Dimethylaziäthan, $CH_3 \cdot C = \underset{\text{!}}{\text{N}} - \text{N} = C \cdot CH_3$. — Auf das oben beschriebene Benzoylphenylhydrazimethylen wirkt Benzaldehyd unter Bildung von Benzoylisobenzalazin, Schmp. 150°. Dieses

wird unter der Einwirkung von Hydrazinhydrat unter Abspaltung von Benzalhydrazin, $C_6H_5CH.N-NH_2$, wieder in Benzoylphenylhydrazimethylen übergeführt. Das Benzalhydrazin wird von Wasser schon in der Kälte in Hydrazin und Benzalazin, Schmp. 93° , $C_6H_5CHN_2CH.C_6H_5$, gespalten.

Schotten.

Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Isatin und auf Phenole, von Th. Curtius und K. Thun (*Journ. f. prakt. Chem.* 44, 187—191). Isatin wird in alkoholischer Lösung von Hydrazinhydrat schon in der

Kälte in Hydrazisatin, C_6H_4 , übergeführt, einen Kör-

per von gleichzeitig sauren und basischen Eigenschaften. Beim Schmelzen (219°) zerfällt das Hydrazisatin fast glatt in Stickstoff und Oxindol. Phenol und Hydrochinon liefern beim Erhitzen mit Hydrazinhydrat nur Phenoldiammonium, Schmp. 56° ; bezw. Hydrochinoudiammonium, Schmp. 154° .

Schotten.

Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Benzophenon, von Th. Curtius und F. Rauterberg (*Journ. f. prakt. Chem.* 44, 192—207). Auf Benzophenon wirkt Hydrazinhydrat in alkoholischer Lösung erst im Rohr bei $130-150^\circ$, und zwar unter Bildung von Diphenylmethylenhydrazin, $(C_6H_5)_2C:N.NH_2$. Dieses Azin, Schmp. 98° , Sdp. unter 55 mm Druck $225-230^\circ$, ist eine echte Base; die Salze sind indessen wenig beständig, da wässrige Mineralsäuren auf die Base unter Regenerirung von Benzophenon zersetzend einwirken. Von kalter Essigsäure wird die Base nicht angegriffen. Von Alkalien wird sie erst beim Kochen zersetzt. Bei anhaltendem Erhitzen am Rückflusskühler zerfällt das Azin in Stickstoff, Ammoniak, Hydrazin und Diphenylmethylen-tetraazon, $C_{12}H_{10}N_4$, Schmp. 162° . Von Derivaten des Azins werden weiter beschrieben: Acetyl- und Benzoyldiphenylmethylenhydrazin, Diphenylmethylenbenzalazin und -cinnamalazin, Diphenyldimethylazimethylen, Diphenylmethylecinnamalazimethylen und -phenylazimethylen entstanden unter der Einwirkung der betreffenden Säureanhydride, von Benz- und Zimmtaldehyd, Aceton, Benzylidenaceton und Acetophenon. Benzophenon wirkt auf das Azin unter Bildung des schon beschriebenen Bisdiphenylazimethylens.

Schotten.

Isomerisationserscheinungen der ungesättigten Kohlenwasserstoffe, IV. von Al. Faworsky (*Journ. f. prakt. Chem.* 44, 208—238). Auf Allen, $CH_2:C:CH_2$, wirkt alkoholisches Alkali, wie auf Allylen (*diese Berichte* XXI, Ref. 614), unter Bildung von Aethylisopropenyläther. Diallyl (*Lieb. Ann.* 100, 361) widersteht energisch der Einwirkung des alkoholischen Alkalis, indess geht ein Theil unter

Aufnahme und Wiederabspaltung der Elemente des Alkohols zunächst in Allylpropenyl und dann weiter in Dimethyldivinyl über und als die Ursache dieser Umwandlung muss man, wie in analogen Fällen, auch hier das Streben der Moleküle, Methylgruppen anzusammeln, betrachten. Mit dieser Annahme steht auch die Erfahrung in Uebereinstimmung, dass das Diisobutenyl durch alkoholisches Alkali in Diisocrotyl, Dipropargyl in Dimethyldiacetylen übergeführt wird. Neben dem Dimethyldiacetylen entsteht ein bei 75° siedender Aether, $C_8H_{12}O$, der als Zwischenproduct der Umwandlung aufzufassen ist. Schotten.

Ueber Nitroderivate des α -Naphtholäthyläthers, von P. Heermann (*Journ. f. prakt. Chem.* 44, 238—245). Nitriert man den α -Naphtholäthyläther bei gewöhnlicher Temperatur in Eisessiglösung und krystallisirt die nach 24 Stunden ausgefallenen Krystalle aus Alkohol um, so hat man α_2 - α_1 -Nitronaphtholäthyläther, Schmp. 116° , während aus den essigsauren und alkoholischen Mutterlaugen durch Wasser der β_1 - α_1 -Nitronaphtholäthyläther, Schmp. 84° , gefällt und durch Umkrystallisiren aus Petroleum gereinigt wird. Alkoholisches Ammoniak verwandelt den α - α -Aether bei 200° in α_2 - α_1 -Nitronaphthylamin, Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur in β_1 - α_2 - α_1 -Dinitronaphtholäther, Schmp. 92 — 93° , in Ligroïn löslich, und α - α_2 - α_1 -Dinitronaphtholäther, Schmp. 188° , in Ligroïn unlöslich. Unter gewissen Bedingungen entsteht bei der Nitrirung des Mononitroäthers auch ein Trinitronaphtholäther, Schmp. 170 — 171° , und Tetranitronaphthol, Schmp. 215° . — Der β_1 - α_1 -Nitronaphtholäther wird von alkoholischem Ammoniak nicht angegriffen. Ueber die Producte seiner weiteren Nitrirung soll später berichtet werden. Schotten.

Physiologische Chemie.

Quantitative Untersuchungen über die Resorption und Ausscheidung des Quecksilbers bei innerlicher Verabreichung von Hydrargyrum salicylicum, von L. Böhm (*Zeitschr. f. physiolog. Chem.* 15, 1—36).

Beiträge zur Kenntniss des Cholesterins, von K. Obermüller, (*Zeitschr. f. physiol. Chem.* 15, 37—48). Verfasser beschreibt eine Reihe neuer Verbindungen des Cholesterins. Das Cholesterinka-