

Kobaltfluoroxyhypovanadat VOFl_2 , CoFl_2 , $7\text{H}_2\text{O}$ bildet Prismen, welche denen des entsprechenden Zinksalzes sehr ähnlich sind; im durchfallenden Lichte sind sie flaschengrün, im reflectirten violett; erst bei 160° verliert das Salz alles Wasser. Ganz ähnlich verhält sich die schön grüne Verbindung VOFl_2 , NiFl_2 , $7\text{H}_2\text{O}$; die entsprechenden Fluorvanadate VFl_3 , CoFl_2 , $7\text{H}_2\text{O}$ und VFl_3 , NiFl_2 , $7\text{H}_2\text{O}$ wurden bereits von Petersen dargestellt und konnten auch von den Verfassern nach dessen Angaben leicht erhalten werden.

Ueber die bei den vorbeschriebenen Versuchen angewandten analytischen Methoden sei bemerkt, dass das Fluor stets nach dem Verfahren von Penfield (*Chem. News* 39, 197) und das Vanadium bald titrimetrisch, bald gewichtsanalytisch bestimmt wurde. Die aus den Beobachtungen hergeleiteten allgemeinen Schlussfolgerungen der Verfasser enthalten gegen die früher mitgetheilten (*diese Berichte* XXI, Ref. 587) nichts wesentlich Neues.

Foerster.

Ueber die specifische Wärme des Diamanten, von C. E. Carbonelli (*Sonderabdr. aus: Atti d. Soc. Ligustica di Scienze nat. Anno II, Vol. II, Gazz. chim.* XXII, 1, 123—130). Die Arbeit ist ganz speculativer Art; der Verfasser stellt die Hypothese auf, dass man die specifische Wärme der Elemente nicht mit den Atomgewichten derselben multipliciren dürfe, wenn das Product einen constanten Werth erhalten soll, sondern mit den Gewichten der kleinsten selbständigen Theilchen, welche im festen Zustande in den Elementen vorhanden sind; diese Gewichte würden gegeben sein durch die aus der Dampfdichte zu entnehmenden Moleculargewichte der Elemente im Gaszustand.

Foerster.

Organische Chemie.

Ueber β -Aethylthiophen und Thiophen- $\alpha\beta$ -dicarbonsäure, von M. Gerlach (*Lieb. Ann.* 267, 145—172). Zur Darstellung des

β -Aethylthiophens, $\begin{array}{c} \text{C}(\text{C}_2\text{H}_5) : \text{CH} \\ | \\ \text{CH} = \text{CH} \end{array} \text{S}$, wird Aethylbernsteinsäure

(aus Aethyläthyltricarbonsäureester oder aus Aethylacetobernsteinsäureester) als Natriumsalz mit 1.5 Th. Dreifachschwefelphosphor erhitzt; die Ausbeute beträgt 40—50 pCt. der Theorie. Das β -Aethylthiophen siedet bei 135 — 136° , hat $d_{16}^\circ = 1.0012$, färbt sich mit Isatin und Schwefelsäure — am besten nach Verdünnung mit Petroläther —

grünblau und liefert mit Brom in der Kälte vorwiegend Mono-, Di- und Tribromäthylthiophen: die Monobromverbindung $C_2H_5C_4H_2BrS$ destillirt zwischen $180-190^{\circ}$, die Dibromverbindung zwischen 215 und 225° , der Tribromkörper zwischen $272-280^{\circ}$. Pentabromäthylthiophen entsteht in der Wärme und bildet Nadeln vom Schmp. 86° . Durch Behandlung mit Acetylchlorid und Aluminiumchlorid (vgl. Biedermann, *diese Berichte* XIX, 636) geht Aethylthiophen (in Petroläther) in Aceto- β -äthylthiophen, $C_2H_5 \cdot C_4H_2S \cdot COCH_3$ (Sdp. 227°) über, dessen Oxim, $C_2H_5C_4H_2S \cdot C(NO)CH_3$ aus Alkohol in Säulen vom Schmp. 56° anschießt. — Durch Oxydation des Aceto- β -methylthiophens vom Sdp. 218° (Demuth, *diese Berichte* XVIII, 3026) mit Chamäleon in alkalischer Lösung wurde ein Gemisch von Methylthiophensäure und Thiophen- $\alpha\beta$ -dicarbonsäure erhalten; zur Trennung derselben wurde das Mengenverhältniss beider Säuren durch Titration mit Natronlauge bestimmt, dann das Gemisch mit Natronlauge theilweise neutralisirt und nun mit Aether ausgezogen, welcher die freie Monocarbonsäure aufnahm, während das saure Salz der Dicarbonsäure in der wässrigen Schicht verblieb. Erstere schmilzt bei 140° (nach Demuth, loc. cit. XIX, 679, bei 144°) und liefert die Salze $C_6H_5SO_2Ag$ (krystallinisch) und $(C_6H_5SO_2)_2Pb$ (käsigt). Die Dicarbonsäure krystallisirt aus Wasser in Nadeln, schmilzt bei 270° unter Schwärzung und Gasentwicklung und giebt die Salze $C_6H_2SO_4Pb$ (Pulver), $C_6H_2SO_4Ba$ (Nadeln), $C_6H_3SO_4Na + 3H_2O$ (Krystalle) und den Ester $C_6H_2SO_4(CH_3)_2$ in Schüppchen vom Schmp. 60° . — Durch Bromiren des β -Methylthiophens erhält man Dibrom- β -methylthiophen (Sdp. $220-230^{\circ}$), welches (in Petroläther) sich durch Acetylchlorid und Chloraluminium in Bromaceto- β -methylthiophen, eine hellgelbe, mit Wasserdampf destillirbare Flüssigkeit, verwandelt; letzteres giebt ein Oxim C_7N_8BrNS in gelben Krystallen vom Schmp. 105° ; zur Umwandlung von 1 Mol. Dibromverbindung in das genannte Bromketon sind 2 Mol. Acetylchlorid nöthig, und zwar verläuft die Reaction anscheinend wie folgt: $CH_3C_4HBr_2S + 2CH_3COCl = CH_3 \cdot C_4HBrS(COCH_3) + HCl + BrCH_2 \cdot COCl$. Durch Oxydation des Bromketons mit Chamäleon in alkalischer Lösung entsteht Bromthiophendicarbonsäure $C_4HBrS(CO_2H)_2$, welche aus viel heissem Wasser in mikroskopischen Kryställchen anschießt, sich unter theilweisem Schmelzen bei 240° zersetzt und ein flockiges Blei- und Silbersalz liefert. — Verfasser stellt schliesslich die wichtigsten Unterschiede der isomeren Aethylthiophene, Thiophendicarbonsäuren und Methylthiophensäuren tabellarisch zusammen.

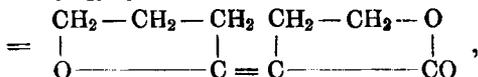
Gabriel.

Ueber Verbindungen des Thiophens, seiner Homologen und einiger Ketone mit Quecksilberchlorid, von J. Volhard (*Lieb.*

Ann. 267, 172—185). Monoquecksilberchloridthiophen, C_4H_3SHgCl , wird erhalten, wenn man 10 g Thiophen, 100 Th. Weingeist, 1000 Th. kalt gesättigte Sublimatlösung und 200 Th. Natriumacetatlösung (etwa 66 Th. krystallisirtes Salz enthaltend), unter öfterem Schütteln 4—5 Tage stehen lässt. Der entstandene weisse, krystallinische Niederschlag wird mit Wasser gewaschen und krystallisirt aus heissem Alkohol in Blättchen, welche bei 183° schmelzen und bereits wenig über 100° , lebhaft bei 210° sublimiren. Diquecksilberchloridthiophen, $C_4N_2SHg_2Cl_2$, ist ein weisses Pulver und in allen indifferenten Lösungsmitteln unlöslich. Aus der Monoquecksilberverbindung entsteht durch Acetylchlorid das Acetothiënon, $CH_3CO C_4H_3S$, (vergl. Peter, *diese Berichte* XVII, 2643) und durch Benzoylchlorid das Thienylphenylketon, $C_6H_5 \cdot CO C_4H_3S$, (Comey, *ebend.* 790). Aus der Di-, nicht auch aus der Monoquecksilberverbindung und Jod wird Dijodthiophen (Blättchen vom Schmp. 40°) erhalten. α -Methylthiophenquecksilberchlorid, $C_4H_2(CH_3)SHgCl$, krystallisirt aus Alkohol in Nadeln vom Schmp. 197° und wird durch Benzoylchlorid übergeführt in Phenylthiotolylketon, $C_6H_5CO C_4H_2SCH_3$, welches aus Ligroin in Nadeln vom Schmp. 124° (vergl. dagegen Ernst, *diese Berichte* XIX, 3280) anschießt. Das Mono- resp. Diquecksilberchlorid- β -thiotolen bildet Nadelbüschel bezw. Körner. Das Mono- bezw. Diquecksilberchlorid-*i*-propylthiophen stellt lange Nadeln vom Schmp. 137° bezw. eine körnige Masse dar. Aus Ketonen wurden ebenfalls Quecksilberverbindungen, aber additionelle, erhalten: Acetothiënon lieferte $C_2H_3O C_4H_3S \cdot HgCl_2$, (aus Aether in Nadeln vom Schmp. 68°), Acetophenon ergab $C_6H_5COCH_3 \cdot HgCl_2$, in Nadeln vom Schmp. 59° und aus Benzophenon wurde $C_6H_5CO C_6H_5 \cdot HgCl_2$, in Nadeln vom Schmp. 81° erhalten; aus allen diesen Verbindungen verflüchtigt sich beim Stehen an der Luft allmählich das Keton.

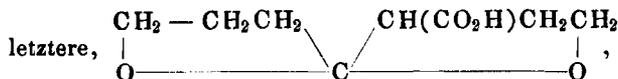
Gabriel.

Ueber Lactonsäuren, Lactone und ungesättigte Säuren; von Rudolf Fittig; (*Lieb. Ann.* 267, 186—218) (Fortsetzung von *diesen Berichten* XXIII, Ref. 234 ff.) 1. *Ueber die Einwirkung von Natriumäthylat auf das Butyrolacton*; von Knut Torsteinsøn Ström; S. 191 bis 203. Diese Reaction verläuft in gleicher Weise wie bei den früher (l. c.) untersuchten Lactonen; man erhält nämlich nach der Gleichung;

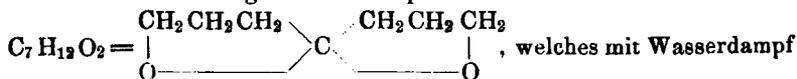


und ist die Ausbeute nicht so gut wie bei den homologen Lactonen, da ein grosser Theil des angewandten Lactons durch Anlagerung von Natriumäthylat in γ -oxäthylbuttersaures Natrium $C_2H_5O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COONa$ übergeht. Das Dibutolacton krystallisirt aus Aether oder

Wasser in Rosetten resp. Schuppen, schmilzt bei 86.5° unter schwacher Gelbfärbung und liefert mit Natronlauge erwärmt das Natriumsalz der Oxetoncarbonsäure;



krystallisirt aus Wasser in Nadeln, giebt die Salze $(\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_4)_2\text{Ca}$ und $(\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_4)_2\text{Ba}$ (amorph) und $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_4\text{Ag}$ (Nadeln), schmilzt bei 156° und zerfällt bei wenig höherer Temperatur in Kohlensäure und Oxeton



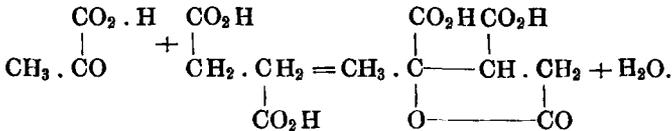
sehr leicht flüchtig ist, pfeffermünzartig riecht, bei 159.4° siedet, sich in 10—15 Theilen kaltem, weniger in heissem Wasser löst, ammoniakalische Silberlösung reducirt und mit rauchender Bromwasserstoffsäure allmählich in eine Verbindung $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{OBr}_2$ (aus Chloroform in Tafeln vom Schmp. 34.5°) übergeht. — γ -Oxäthylbuttersäure $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_3$ (s. o.) siedet bei 231° und liefert die Salze $(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_3)_2\text{Ca} + 2\text{H}_2\text{O}$ (Rosetten) und $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_3\text{Ag}$ (amorph).

2. *Notiz über die Eigenschaften des Divalolactons*; von William D. Hoeffken; S. 203—204. Das reine Divalolacton $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_3$ schmilzt bei 3° und siedet bei 309° . [Vergl. Rasch, *diese Berichte* XXIII, Ref. 239¹].

3. *Ueber die Condensation der Brenztraubensäure mit zweibasischen Säuren*, von Gordon Parker; S. 204—218. (Vergl. die kurze Mittheilung in *diesen Berichten* XXIII, 1535) 50 g Brenztraubensäure, 58 g Essigsäureanhydrid und 92 g trocknes bernsteinsaures Natrium werden in einem Literkolben vermischt und dann 20 bis 30 Stunden auf 110° erhitzt. Bläst man nunmehr das Product mit Wasserdampf ab, so lässt sich aus dem Destillat Pyrocinchonsäureanhydrid $\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{C} - \text{CO} \\ || \\ \text{O} \end{array}$ isoliren. Die Pyrocinchonsäure bildet die folgenden wasserfreien Salze: $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_4\text{Ba}$ und $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_4\text{Ca}$ in Blättchen und $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_4\text{Ag}_2$ als weisse Fällung. Lässt man die Reaction zwischen den 3 obengenannten Körpern unter geringerer Erwärmung (80°) oder überhaupt ohne äussere Wärmezufuhr verlaufen, so entsteht neben Pyrocinchonsäureanhydrid eine Säure, welche bei der Destillation in Kohlensäure und Pyrocinchonsäureanhydrid zerfällt und unzweifelhaft mit Rasch's Valerolactondicarbonsäure $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_6$ (*diese Berichte* XIX,

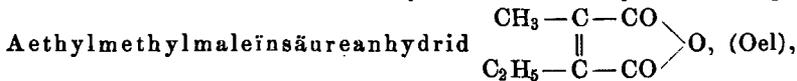
¹) Ebenda ist Zeile 3 von unten: 3012 statt 3052 zu lesen.

Ref. 683) identisch ist, so dass also die Reaction in erster Phase wie folgt verlaufen ist:



Wenn man Brenztraubensäure (30 g) mit trockenem, bernsteinsäurem Natrium (55 g) bei Abwesenheit von Essigsäureanhydrid 36 Stunden lang auf 110° erwärmt und dann mit Dampf destillirt, so geht keine Spur Pyrocinchonsäureanhydrid, wohl aber Uvinsäure (Pyrotritarensäure) C₇H₈O₃ vom Schmp. 135° über.

Ersetzt man in dem eingangs erwähnten Versuche das bernsteinsäure Natrium durch eine äquimoleculare Menge brenzweinsäuren Natriums, so entsteht das dem Pyrocinchonsäureanhydrid homologe



neben grösseren Mengen einer zweibasischen Lactonsäure (offenbar Dimethylbutyrolactondicarbonensäure), welche bei der Destillation in Kohlensäure und das letztgenannte Anhydrid zerfällt. Aus letzteren werden die in Blättchen krystallisirenden Aethylmethylmaleinsäuren Salze, C₇H₈O₄Ca + H₂O und C₇H₈O₄Ag₂ erhalten.

Gabriel.

Ueber Cholin, Neurin und verwandte Verbindungen; von Ernst Schmidt. [Erste Mittheilung; I. Vorwort.] (*Lieb. Ann.* 267, 249—254.) Während Cholin (CH₃)₃N(CH₂CH₂OH)OH und Betaïn (CH₃)₃N(CH₂CO₂H)OH relativ ungiftig sind, zeichnen sich bekanntlich Muscarin (CH₃)₃N[CH₂CH(OH)₂]OH und Neurin (CH₃)₃N(CH:CH₂)OH durch intensive Giftwirkung aus. Verfasser hat gefunden, dass das Acetenyltrimethylammoniumhydroxyd (CH₃)₃N(C:CH)OH (vergl. die folgende Abhandlung von Bode), welches um 2 H ärmer als Neurin ist, noch stärker giftig ist als Neurin, dass Allyltrimethylammoniumhydroxyd (CH₃)₃N(C₃H₅)OH relativ ungiftig ist, und dass ferner Isomuscarin (CH₃)₃N[CH(OH).CH₂.OH]OH (s. unten) einen stark toxischen Charakter zeigt, der jedoch von dem des Muscarins wesentlich abweicht.

II. Ueber Darstellung von reinem Trimethylamin aus rohem Trimethylaminhydrochlorid; nach Versuchen von J. Weiss, J. Bode und A. Partheil, mitgetheilt von Ernst Schmidt; (*Lieb. Ann.* 267, 254—268.) Nach mannigfaltigen Versuchen wurde folgendes Verfahren am zweckmässigsten befunden. Aus käuflichem Rohtrimethylammoniumchlorid bereitet man sich eine 25—30procentige alkoholische Lösung der freien Basen, und leitet alsdann Methylbromid

ein, wodurch reines Tetramethylammoniumbromid ausfällt; letzteres wird abgesogen, mit Alkohol gewaschen und mit feuchtem Silberoxyd in die Ammoniumbase verwandelt; die Lösung derselben wird bei mässiger Wärme eingedampft, der verbliebene Syrup über Aetzkalk gestellt, wodurch er zu einer Krystallmasse erstarrt, welche man durch Erhitzen im Wasserstoffströme in Methylalkohol und Trimethylamin spaltet. — Die Zeichnungen der bei diesen Operationen benutzten Apparate siehe im Original.

III. Ueber einige Abkömmlinge des Neurins und Cholins, von Johann Bode (*Lieb. Ann.* 267, 268—299). Das Trimethylaminäthylbromid A. W. Hofmann's (1858) vom Schmp. 230° krystallisirt monoklin (Messungen im Original), liefert, wenn man es mit Chlorsilber digerirt und dann Platin- resp. Goldlösung versetzt, die Salze $[(\text{CH}_3)_3\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{Br})\text{Cl}]_2\text{PtCl}_4$ in gelben Octaëdern vom Schmp. 248—249° resp. $(\text{CH}_3)_3\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{Br})\text{Cl}, \text{AuCl}_3$ in gelben Prismen oder Blättern vom Schmp. 217° und verliert durch längeres Kochen mit Silbernitratlösung nicht blos ein Bromatom (A. W. Hofmann) sondern auch das zweite, indem Cholin $(\text{CH}_3)_3\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})\text{OH}$ entsteht. Trimethylaminäthylperbromid $(\text{CH}_3)_3\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{Br})\cdot\text{Br}_3$ bildet goldglänzende Krystalle vom Schmp. 147—148°. Neurin liefert die Salze: $[(\text{CH}_3)_3\text{N}(\text{C}_2\text{H}_3)\text{Cl}]_2\text{PtCl}_4$ in Octaëdern vom Schmp. 213—214°; $(\text{CH}_3)_3\text{N}(\text{C}_2\text{H}_3)\text{Br}$, Warzen vom Schmp. 193°; letzteres bildet sich, entgegen Glöckners (*Ann. Chem. Pharm.* Suppl. 7, 109) Angaben, nicht aus Vinylbromid und Trimethylamin; $(\text{CH}_3)_3\text{N}(\text{C}_2\text{H}_3)\text{J}$ bildet Nadeln, welche bei 196° schmelzen. Neurinbromid addirt Br_2 (in Alkohol), indem Trimethyldibromäthylammoniumbromid (Blättchen vom Schmp. 165°) entsteht, welches (in Chloroform) nochmal Br_2 aufnimmt, indem sich ein Perbromid $(\text{CH}_3)_3\text{N}(\text{C}_2\text{H}_3\text{Br}_2)\text{Br}_3$, rothbraune Krystalle vom Schmp. 73°, bildet. Dieselben beiden letztgenannten Bromide werden erhalten, wenn man Neurinchlorid statt des Bromides anwendet. Dagegen liess sich $(\text{CH}_3)_3\text{N}(\text{C}_2\text{H}_3\text{Br}_2)\text{Cl}$ (farblose Nadeln) aus $(\text{CH}_3)_3\text{N}(\text{C}_2\text{H}_3\text{Br}_2)\text{Br}$ und Chlorsilber bereiten und in das zugehörige Goldsalz (goldgelbe Blättchen vom Schmp. 216°) resp. Platinsalz (orange-farbene Nadeln vom Schmp. 220°) überführen. $(\text{CH}_3)_3\text{N}(\text{C}_2\text{H}_3\text{Br})\text{Br}$ wird 1) durch Silberoxyd tiefergehend zersetzt und 2) durch KOH (in Alkohol) übergeführt in Trimethylbromvinylammoniumbromid $(\text{CH}_3)_3\text{N}(\text{C}_2\text{H}_2\text{Br})\text{Br}$ (seidenglänzende Blättchen vom Schmp. 146—147°); aus letzterem erhält man die Salze: $(\text{CH}_3)_3\text{N}(\text{C}_2\text{H}_2\text{Br})\text{Cl}, \text{AuCl}_3$ (goldgelbe Prismen vom Schmp. 223°) und $[(\text{CH}_3)_3\text{N}(\text{C}_2\text{H}_2\text{Br})\text{Cl}]_2\text{PtCl}_4$ (Säulen vom Schmp. 202°) und durch Addition von Brom den Körper $(\text{CH}_3)_3\text{N}(\text{CHBr}, \text{CHBr}_2)\text{Br}$ in Nadeln vom Schmp. 152°. Aus dem Trimethylbromvinylammonium-

bromid wurde ferner durch alkoholisches Kali gewonnen Acetyltrimethylammoniumhydroxyd, welches in wässriger Lösung stark alkalisch reagirt und senfölig riecht, durch die Salze $[(\text{CH}_3)_3\text{N}(\text{C}_2\text{H})\cdot\text{Cl}]_2\text{PtCl}_4$ (orangefarbene Krystalle vom Schmp. 218°) und $(\text{CH}_3)_3\text{N}(\text{C}_2\text{H})\text{Cl}$, AuCl_3 (goldgelbe Nadeln vom Schmp. 245°) charakterisirt wird und in salzsaurer Lösung auf Zusatz von Brom Krystalle von $(\text{CH}_3)_3\text{N}(\text{C}_2\text{HBr}_2)\text{Br}$ (Schmp. 146°) ergiebt. — Durch Addition von Unterchlorigsäure (in Lösung) an Neurinchlorid entsteht Trimethylchloroäthylammoniumchlorid, welches das Platinsalz $[(\text{CH}_3)_3\text{N}(\text{C}_2\text{H}_3\text{ClOH})\text{Cl}]_2\text{PtCl}_4$ (orangefarbene Krystalle vom Schmp. $205\text{—}207^\circ$) liefert und durch Silberoxyd in Isomuscarin übergeführt wird. Letzteres liess sich durch die Salze $[(\text{CH}_3)_3\text{N}(\text{CHOH}\cdot\text{CH}_2\text{OH})\text{Cl}]_2\text{PtCl}_4$ (gelbe Krystalle vom Schmp. 264°) und $(\text{CH}_3)_3\text{N}(\text{CHOH}\cdot\text{CH}_2\text{OH})\text{Cl}$, AuCl_3 (goldgelbe Nadeln vom Schmp. 237°) charakterisiren. — Ein Isocholin $(\text{CH}_3)_3\text{N}(\text{CHOH}\cdot\text{CH}_3)\text{OH}$, welches G. Meyer (*diese Berichte* XVI, 207) aus Jodmethyl, Aldehydammoniak und Natriumäthylat erhalten haben will, vermochte Verfasser durch Einwirkung von Dimethylamin und Jodmethyl auf Acetaldehyd nicht zu erzielen. — Styrolbromid und Trimethylamin (in Alkohol) vereinigen sich zu einem phenylyrten Trimethylaminäthylenbromid $(\text{CH}_3)_3\text{N}\cdot\text{C}_8\text{H}_8\text{Br}_2$ (Blättchen vom Schmp. 203°), welches jedoch schon in der Kälte alles Halogen an Silbernitrat abgiebt und durch Chlorsilber in seine Componenten gespalten wird.

IV. Ueber die Einwirkung von Jodwasserstoff und Bromwasserstoff auf Neurin und Cholin, von Ernst Schmidt (*Lieb. Ann.* 267, 300—318). 1. Wird Neurinjodidlösung mit Jodwasserstoff abgesättigt und dann mehrere Stunden lang in einer Druckflasche im Wasserbade erhitzt, so entsteht Trimethyljodäthylammoniumjodid $(\text{CH}_3)_3\text{N}\cdot(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{J})\text{J}$ vom Schmp. $290\text{—}291^\circ$, welches man durch Erhitzen mit Silbernitratlösung in Cholin überführen und ferner in die Salze $[(\text{CH}_3)_3\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{J})\text{Cl}]_2\text{PtCl}_4$ (orangefarbene Krystalle vom Schmp. 254°) und $(\text{CH}_3)_3\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{J})\text{Cl}$, AuCl_3 (gelbe Blättchen vom Schmp. 193.5°) verwandeln kann, und welches identisch ist mit Baeyer's Trimethylaminjodäthyljodid. Letzteres wird nach Baeyer erhalten aus Cholinchlorid und Jodwasserstoff bei $140\text{—}150^\circ$. — Somit entsteht aus Cholin wie aus Neurin durch Behandlung mit Jodwasserstoff dieselbe Verbindung $(\text{CH}_3)_3\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{J})\text{J}$: da man nun letzteres durch Silbernitratlösung in Cholin und durch Silberoxyd glatt in Neurin überführen kann, bedeuten diese Reactionen eine Umwandlung von Cholin in Neurin und umgekehrt. — Aethylenjodid und Trimethylamin geben neben geringen Mengen $(\text{CH}_3)_3\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{J})\text{J}$ hauptsächlich Trimethylamin-

jodhydrat. — Neurinbromid und Bromwasserstoff geben bei 160—165° Bromäthyltrimethylammoniumbromid (aus Alkohol in Würfeln vom Schmp. ca. 235°), welches bei der Behandlung mit Silbernitratlösung ein Gemisch von viel Cholin neben etwas Neurin liefert, also anscheinend ein Gemisch von viel $(\text{CH}_3)_3\text{N}(\text{CH}_2\text{C}_2\text{H}_5\text{Br})\text{Br}$ neben wenig $(\text{CH}_3)_3\text{N}(\text{CHBr}\cdot\text{CH}_3)\text{Br}$ (Trimethylaminäthylidenbromid) darstellt. (Aus $(\text{CH}_3)_3\text{N}(\text{CH}_2\text{C}_2\text{H}_5\text{Br})\text{Br}$ entsteht nämlich durch Silbernitrat lediglich Cholin; vergl. die vorangeh. Abhandlung No. III).

Gabriel.

Ueber Tetrachlor-*o*-diketohydronaphtalin, dessen Hydrate und Alkoholate, von Th. Zincke und Th. Arnst (*Lieb. Ann.* 267,

319—341). Das genannte *o*-Diketon $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{CO} \cdot \text{CO} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CCl}_2 \cdot \text{CCl}_2 \end{matrix}$ (vergl. *diese Berichte* XXI, 491) zeigt im Gegensatz zur entsprechenden *p*-Verbindung $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{CO} \cdot \text{CCl}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CO} \cdot \text{CCl}_2 \end{matrix}$ (*diese Berichte* XXIII, Ref. 107) die Fähig-

keit, Hydrate und Alkoholate zu bilden; sie sind im Folgenden beschrieben: Das Monohydrat, $\text{C}_{10}\text{H}_4\text{Cl}_4\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, (vielleicht ein Dihydroxyd) scheidet sich aus Eisessig in Nadeln oder Blättchen ab, beginnt bei 82—83° zu schmelzen, schäumt etwas auf und klärt sich bei 100°; eine directe Wasserbestimmung gelang nicht, weil beim Erhitzen Nebenreactionen eintreten. Dasselbe ist der Fall beim Dihydrat, $\text{C}_{10}\text{H}_4\text{Cl}_4\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, (vielleicht ein Tetrahydroxyd), welches bei ca. 90° schmilzt und in Nadeln anschiesst, wenn man das Trihydrat aus Aether-Benzin umkrystallisirt. Das Trihydrat, $\text{C}_{10}\text{H}_4\text{Cl}_4\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, entsteht, wenn man die Eisessiglösung des *o*-Diketons mit Wasser ausfällt, krystallisirt aus wasserhaltigem Aether in Nadeln, beginnt bei 89° zu schmelzen, schäumt auf und klärt sich bei 100°, und verliert im Wasserstoff bei 100° 3 H₂O. — Die

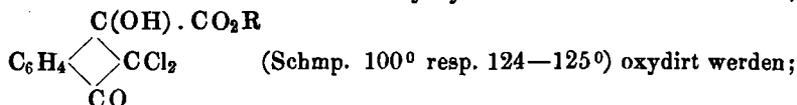
Alkoholate $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{CO} \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{OR}) \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CCl}_2 \cdot \text{CCl}_2 \end{matrix}$ entstehen, wenn man das

Tetrachlorketon oder eines seiner Hydrate mit Alkohol löst und dann eindampft; sie krystallisiren aus Benzin. Das Aethylalkoholat, $\text{C}_{10}\text{H}_4\text{Cl}_4\text{O}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, bildet Säulen vom Schmp. 101° (103—105°), das Methylalkoholat, $\text{C}_{10}\text{H}_4\text{Cl}_4\text{O}_2 \cdot \text{CH}_3\text{OH} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, Nadeln vom Schmp. 88—89°. Die beiden Alkoholate verwandeln sich, wenn man sie mit 10 procentiger Soda-

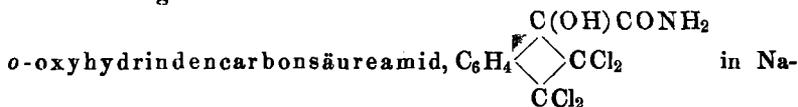
lösung einige Zeit stehen lässt, in Ester der Tetrachloroxyhydrindencarbonsäure, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{COOR} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \text{---} \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CCl}_2 \end{matrix}$ (R = C₂H₅ resp.

CH₃), welche Krystalle vom Schmp. 163° bzw. 130—131° darstellen

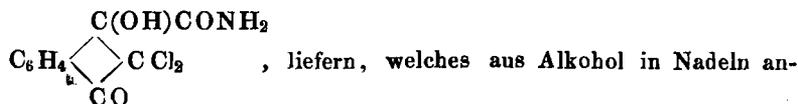
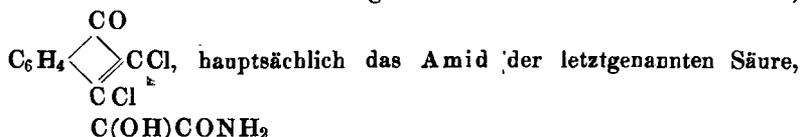
und durch Erhitzen mit Salpetersäure zum Methyl- resp. Aethyl- ester der Dichlorketoxyhydrindencarbonsäure,



aus dem Aethylester obiger tetrachlorirten Säure wurde ferner eine Acetylverbindung (Krystalle vom Schmp. $119\text{—}120^\circ$) und durch verdünnte kochende Schwefelsäure die freie Dichlorketoxyhydrindencarbonsäure (aus Aether-Benzin in Krystallen, bei 130° unter Schäumen schmelzend) erhalten. Die einfache Verseifung des tetrachlorirten Esters mit Natron misslang: es entstand nämlich bei längerem Stehen der Lösung eine ölige Säure, welche noch nicht gereinigt werden konnte und auf Grund ihres Baryumsalzes ($\text{C}_{10}\text{H}_4\text{Cl}_3\text{O}_3)_2\text{Ba} + 4\text{H}_2\text{O}$ (Nadeln) und ihres Verhaltens bei der Oxydation — sie giebt Trichlorvinylbenzoësäure $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_2\text{Cl}_3$ — als $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CCl}:\text{CCl}_2$ (vergl. diese Berichte XXI, 491) angesprochen wird. — Durch Einleiten von Ammoniak in eine benzoische Lösung des Tetrachlor-*o*-diketons scheidet sich Tetrachlor-



deln ab, welche bei 189° unter Schäumen schmelzen, ein Acetyl-derivat vom Schmp. 179° (Nadeln) liefern, durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure oder concentrirter Salzsäure in Dichlorketoxyhydrindencarbonsäure (s. oben) übergehen und beim Erhitzen mit Wasser neben wenig Ammoniak und Dichlorketoinden,



schießt und bei 246° unter Aufschäumen schmilzt.

Gabriel.

Ueber Holz-Sulfitflüssigkeit und Lignin, von J. B. Lindsey und B. Tollens (*Lieb. Ann.* 267, 341—366). Im Holz sind Lignin und Cellulose in Verbindung, welche nur schwer gelöst wird. Um Holz von Lignin (welches durch Farbreactionen z. B. Rothfärbung mit Phloroglucin-Salzsäure ausgezeichnet ist) zu befreien, ist das Erhitzen mit Schweflignsäure oder saurem Calciumsulfit in Gebrauch, und die bei diesen Processen resultirenden Flüssigkeiten schienen die Möglichkeit zu bieten, Aufschluss über die Zusammensetzung und Natur des Lignins zu geben. Verfasser haben deshalb jene Flüssig-

keit untersucht und Folgendes gefunden: Die Holzsulfitlauge enthält Mannose, Galactose, Xylose, Spuren eines dem Vanillin nahestehenden Körpers und folgende eigentlichen Ligninstoffe: 1) Die von Schwefelsäure befreite Lauge gab mit Bleiessig einen Bleiniederschlag; für die in letzterem enthaltene (schwefelfreie) organische Substanz berechnet sich $C_{26}H_{30}O_{12}$ oder $C_{26}H_{32}O_{12}$ d. i. $C_{24}H_{24-26}(CH_3)_2O_{12}$. 2) Der Bleiniederschlag wurde mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt, die filtrirte Lösung eingedampft zum Syrup und mit Alkohol versetzt: es fielen graue Flocken von $C_{26}H_{30}SO_{12}$ oder $C_{24}H_{24}(CH_3)_2SO_{12}$; das Filtrat davon lieferte ein dunkles Pulver von $C_{26}H_{30}SO_{12}$ oder $C_{24}H_{24}(CH_3)_2SO_{12}$ und $C_{26}H_{30}SO_{12} + 1\frac{1}{2}H_2O$ oder $C_{24}H_{24}(CH_3)_2SO_{12} + 1\frac{1}{2}H_2O$. (Die Methoxylbestimmungen wurden nach Zeisel ausgeführt). 3) Der durch concentrirte Salzsäure in Sulfitlauge erzeugte Niederschlag hat die Zusammensetzung $C_{26}H_{30}SO_{10}$ oder $C_{24}H_{24}(CH_3)_2SO_{10}$ und 4) der durch Brom erzeugte Niederschlag war $C_{26}H_{28}Br_4SO_{11}$ oder $C_{24}H_{24}(CH_3)_2Br_4SO_{11}$. — Die Zusammensetzung $C_{26}H_{30}C_{12}$ ist annähernd, aber nicht genau diejenige, welche von Dietrich und König (*Landw. Vers.-Stat.* 13. 222) für das Lignin oder die incrustirenden Stoffe der Holzfaser berechnet haben und stimmt einigermaassen zu der von Cross und Bevan für Jute-Lignin aufgestellten Formel $C_{76}H_{80}O_{37}$. Wenn man von den übrigen oben erwähnten schwefelhaltigen Stoffen den Schwefel wenigstens theilweise als Sulfongruppe abrechnet, verbleibt etwa die Gruppe $C_{26}H_{30}O_{10}$; letztere Formel stimmt sehr annähernd zu der Zusammensetzung der Ligninsäure Lange's (*Zeitsch. f. physiol. Chem.* 14, 15).

Gabriel.

Ueber sogenannte künstliche Pectinsäure aus Tannenholz (Oxycellulose), von J. B. Lindsey und B. Tollens (*Lieb. Ann.* 267, 366—370). Nach Sacc (1849) entsteht durch Behandlung von Fichtenholz mit Salpetersäure eine Substanz, welche er für Pectinsäure hielt, welche aber nach Porter (1849) von der wahren Pectinsäure Chodner's verschieden ist und ihren äusseren Eigenschaften nach mit der Oxycellulose von Cross und Bevan (*diese Berichte* XVII, 364; XVI, 415) übereinstimmt. Zur Aufklärung der Sachlage haben Verfasser nach Sacc Tannenholzsägespäne mit Salpetersäure oxydirt; das Product, ein schön weisses Pulver, ergab bei der Analyse Zahlen, welche denen der Cellulose ($C_6H_{10}O_5$)_n sehr nahe stehen, aber noch besser auf $6C_6H_{10}O_5 + O$ passen und von den früher von Sacc und Porter gefundenen so wenig abweichen, dass eine Entscheidung zwischen den Formeln noch nicht möglich ist. Den mitgetheilten Versuchen zufolge steht die sogen. Holzpectinsubstanz der Cellulose sehr nahe, ist nicht zu den eigentlichen Pectinstoffen zu rechnen, da sie nicht oder schwierig der Hydrolyse fähig ist, und enthält keine Pentaglycosen.

Gabriel.

Ueber Dextrose aus Sulfitcellulose, von J. B. Lindsey und B. Tollens (*Lieb. Ann.* 267, 370—371). Sulfitcellulose, d. h. der Rückstand, welcher beim Behandeln von Holz mit Calciumbisulfit verbleibt, liefert nach dem Lösen in Vitriolöl, längeres Kochen der verdünnten Lösung etc. nur $3\frac{1}{2}$ (nach dem Umkrystallisiren 2 pCt.) Dextrose. Diese geringe Ausbeute, sowie die Schwärzung bei der Operation zeigen die Existenz von anderen Stoffen neben Cellulose in der Sulfitcellulose an.

Gabriel.

Nitroprussidnatrium als Reagenz auf Aldehyde und Ketone, von Béla von Bittó (*Lieb. Ann.* 267, 372—379). Das genannte Agens giebt bei Gegenwart von Alkali mit einer grossen Anzahl von Aldehyden, Ketonen und Ketonsäuren Rothfärbungen; vergl. die Tabelle im Original.

Gabriel.

Ueber die Umwandlung des Cupreins in Chinin, Hr. O. Hesse zur Antwort von E. Grimaux und A. Arnaud (*Lieb. Ann.* 267, 379—380). Verfasser weisen O. Hesse's Einwände (*diese Berichte* XXV, 28) zurück.

Gabriel.

Untersuchungen über Natriumisopropylat, von de Forcrand (*Compt. rend.* 114, 301—303). $C_3H_7NaO + 3C_3H_8O$ tritt in Krystallnadeln auf; durch Kochen derselben mit Glycol in isopropylalkoholischer Lösung und Erkaltenlassen der Flüssigkeit erhält man Krystalle von $C_2H_5NaO_2 \cdot 3C_3H_8O$. Wenn die Verbindung $C_3H_7NaO + 3C_3H_8O$ im Wasserstoff auf 135° , oder auf 100 resp. 50° im Vacuum erhitzt oder in einer Wasserstoffatmosphäre bei gewöhnlicher Temperatur belassen wird, so entweicht stets mehr als $3C_3H_8O$. Man kann aber ein von Isopropylalkohol nahezu freies Natriumisopropylat erhalten, wenn man in einem Gemische von 300 g Isopropylalkohol und 500 g Benzol 23 g Natrium löst und dann bei 130 bis 135° im Wasserstoffstrome Benzol und Isopropylalkohol fast völlig (nicht vollständig, sonst beginnt der Zerfall) abdestillirt; das so bereitete Product $C_3H_7NaO + \frac{1}{40}C_3H_8O$ ist ein farbloses Pulver, wird an der Luft sofort braun und ist sehr hygroskopisch.

Gabriel.

Ueber ein Nitroderivat des Antipyrins, von Edm. Jandrier (*Compt. rend.* 114, 303—304). Das vom Verfasser bereitete Nitroantipyrin wird durch Nitriren in schwefelsaurer Lösung erhalten, krystallisirt aus siedendem Eisessig; bräunt sich gegen 248° und schmilzt bei 260° .

Gabriel.

Neue Untersuchungen über Chlor- und Cyan-Acetessigester, von A. Haller und A. Held (*Compt. rend.* 114, 452—455). Der von Schönbrodt (*diese Berichte* XXII, Ref. 680) aus Kupferacetessigester und Brom erhaltliche Bromacetessigester ist seiner Bildungsweise nach und im Hinblick auf die Producte, welche bei seiner Umsetzung mit Schwefelharnstoff und Thiacetamid (Hantzsch, *ebend.* XXIII,

2339) und mit Natracetessigester (Nef, *ebend.* XXV, Ref. 20) entstehen, als α -Bromderivat d. i. $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CO}_2 \text{C}_2\text{H}_5$ aufzufassen. Verfasser haben nun aber bei Wiederholung der Versuche von Schönbrodt gefunden, dass sich anscheinend ein Gemisch von α - und von γ -Bromacetessigester bildet: das Product lieferte nämlich bei Behandlung mit Cyankalium etwa 40 pCt. γ -Cyanacetessigester und nur etwa 5 pCt. α -Cyanacetessigester; ferner entstand aus demselben Producte durch Behandlung mit Thioharnstoff μ -Amidomethylthiazolcarbonsäureester und μ -Amidothiazyllessigester, von welchen ersterer dem α -bromirten Ester, letzterer dem γ -bromirten Ester entstammt; aber merkwürdigerweise war aus dem Mengenverhältnisse zwischen den beiden geschwefelten Estern zu schliessen, dass in dem Schönbrodt'schen bromirten Ester der α -bromirte und nicht der γ -bromirte Ester vorwaltet, während man nach dem Mengenverhältnisse der beiden Cyanacetessigester zu einander das Gegentheil annehmen muss.

Gabriel.

Wirkung des Natrons und Cyankaliums auf Chlordiamylamin, von A. Berg (*Compt. rend.* 114, 483—484). Durch Einwirkung von alkoholischem Natron auf Chlordiamylamin (C_5H_{11})₂NCl erhält man Amylamyldenamin $\text{C}_5\text{H}_{11} \cdot \text{N} : \text{C}_5\text{H}_{10}$, welches auch durch Erhitzen eines Gemisches von Valeraldehyd und Amylamin entsteht und durch Säuren unter Wasseraufnahme in diese beiden Verbindungen gespalten wird. Durch Cyankalium wird die chlorirte Base in alkoholischer Lösung übergeführt in Diamylcyanamid (C_5H_{11})₂N.CN, welches bei 143—144° unter 20 mm Druck siedet und durch Salzsäure bei 160° in Kohlensäure, Ammoniak und Diamylamin zerfällt.

Gabriel.

***m*-Phenyltoluol** hat G. Perrier (*Compt. rend.* 114, 484—486) nach der Fittig'schen Methode aus *m*-Bromtoluol und Brombenzol in ätherischer Lösung unter Zusatz von Natrium bereitet. Der bei 245—275° siedende Antheil des Productes wurde durch Ausfrierenlassen von Diphenyl befreit und ergab schliesslich durch wiederholte Destillation *m*-Phenyltoluol vom Sdp. 270°, welches sich durch verdünnte Salpetersäure zur bekannten Diphenyl-*m*-carbonsäure (Schmp. 159°) oxydiren lässt. — Als Nebenproduct tritt *m*-Ditolyl vom Sdp. 287—288° auf, welches man durch gemässigte Oxydation in eine Monocarbonsäure $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_2$ vom Schmp. 204° (aus Alkohol in seidenglänzenden Nadeln) verwandeln kann.

Gabriel.

Ueber die Anwesenheit von Mannit und Sorbit in den Früchten des Kirschlorbeers, von Camille Vincent und Delachanal (*Compt. rend.* 114, 486—487). Beschreibung des Verfahrens, welches zum Nachweise der beiden Körper diente, siehe im Original.

Gabriel.

Einwirkung des Cyanessigäthers auf organische Basen. I, von J. Guareschi (*Sonderabdr. aus Atti d. R. Acc. d. Scienze di Torino, XXVII*). Cyanessigäther vereinigt sich mit organischen Basen leicht unter Abspaltung von Alkohol im Sinne der Gleichung: $\text{RNH}_2 + \text{CNCH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 = \text{RNHCOCH}_2\text{CN} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Die Reaction verläuft oft schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Wärmeentwicklung vollkommen quantitativ, sei es, dass man die auf einander wirkenden Stoffe direct mit einander mischt, sei es, dass man dieselben in Lösung anwendet. So konnten erhalten werden: Dicyanacetyl-äthylendiamin, lange, büschel- oder fächerförmig angeordnete Nadeln vom Schmp. 190—191.5°; Dicyanacetylpentamethylen-diamin, kleine, weisse Prismen, welche bei 135—136° schmelzen. Cyanacetylbenzylamin krystallisirt sehr schön und bildet lange, dünne Krystalle von hohem Glanz; Schmp. 123—124.5°; bei 339—340° destillirt die Verbindung über, wobei jedoch ein Theil derselben sich zersetzt; Cyanacetylpiperidin bildet grosse, dem Salpeter ähnliche Krystalle vom Schmelzpunkt 88—89°. Alle diese Verbindungen sind in Wasser, zumal in der Wärme, löslich, und lassen sich daraus, ebenso wie aus Alkohol, leicht umkrystallisiren; in Aether sind sie nur schwer oder kaum löslich. Durch Permanganat werden sie schon in der Kälte unter Entwicklung von Blausäure oxydirt. Bezüglich der leichten Bildungsweise des Cyanacetylbenzylamins bemerkt Verfasser, dass darin eine bequeme Trennungsmethode desselben vom Anilin gegeben sei, da letzteres (vergl. das folgende Referat) nur schwer, jedenfalls nicht bei gewöhnlicher Temperatur, sich mit Cyanessigäther vereinigt. Man behandelt mit diesem Reagens das Gemenge beider Basen bei gewöhnlicher Temperatur; nach einiger Zeit bläst man mit Wasserdampf ab, wobei sich das Anilin verflüchtigt; der Rückstand wird mit Kali zersetzt und auf's Neue im Dampfstrom destillirt, dabei geht das Benzylamin über; diese Methode gab gute Resultate. Die Einwirkung des Cyanessigäthers auf andere organische Basen soll der Gegenstand weiterer Untersuchungen sein, da die Cyanacetylverbindung auf Grund ihres grossen Krystallisationsvermögens ähnlich wie die Benzoylverbindungen sich zur Charakterisirung organischer Basen eignen dürfte.

Foerster.

Einwirkung von Cyanessigäther auf Anilin, von C. Quenda (*Sonderabdr. aus Atti d. R. Acc. d. Scienze di Torino XXVII*). Anilin und Cyanessigäther reagiren bei gewöhnlicher Temperatur nicht aufeinander (vergl. das vorhergehende Referat); es erfolgt aber eine Vereinigung, wenn man die beiden Substanzen mit einander auf 160° erwärmt und 3 Stunden zwischen 160 und 170° erhält. Aus dem Reactionsproduct lässt sich mit viel heissem Wasser der grössere Theil ausziehen; aus der wässrigen Lösung scheidet sich Cyanacetyl-

anilin ab, welches aus verdünntem Alkohol in glänzenden Blättchen krystallisirt, bei 198.5—200° schmilzt und bei höherer Temperatur langsam sublimirt. Der in Wasser unlösliche Theil des Reactionsproductes erwies sich nach Zusammensetzung und Eigenschaften als Malondianilid (vergl. Freund, *diese Berichte* XVII, 134). Foerster.

Ueber γ -substituirte Hydantoine und einige Uramidosäuren, von J. Guareschi (*Sonderabdr. aus Giornale d. R. Acc. di Medicina* 1891). γ -Hydantoine entstehen nach Pinner und Spilker (*diese Berichte* XXIII, 688) durch Einwirkung von alkoholischem Kali und einem Alkyljodid auf α -Hydantoine. Verfasser erhielt diese Körper aus monosubstituirten Harnstoffen und Amidosäuren. So vereinigt sich Monomethylharnstoff und Glycocoll zu dem bereits von Franchimont und Klobbie (*diese Berichte* XXIII, Ref. 62) erwähnten γ -Methylhydantoïn, wenn man jene beiden Stoffe 12—15 Stunden auf 130—140° erwärmt, das Reactionsproduct mit Wasser aufnimmt, mit Aether wiederholt ausschüttelt und die in den Aether gehenden Verbindungen aus Wasser und Alkohol umkrystallisirt. Die γ -Verbindung unterscheidet sich von der β -Verbindung dadurch, dass sie Quecksilbernitrat nicht reducirt. γ -Phenylhydantoïn entsteht, wenn 12—13 g Monophenylharnstoff und 5 g Glycocoll 8 Stunden auf 120—130° erhitzt werden. Man zieht das Reactionsproduct mit Wasser aus und krystallisirt den dabei gelösten Körper aus Wasser öfters um. In Wasser unlöslich bleibt Diphenylharnstoff als zweites Reactionsproduct zurück. γ -Phenylhydantoïn bildet glänzende Nadeln vom Schmp. 154—154.5°; es reagirt mit Brom, indem eine rasch erstarrende Flüssigkeit entsteht; der Körper verliert an der Luft das etwa überschüssige Brom und wird weiss; wiederholt aus Wasser umkrystallisirt, schmilzt das Monobrom- γ -phenylhydantoïn $C_3H_3N_2O_2 \cdot C_6H_4Br$ bei 180°. Lässt man statt Glycocoll Amidobenzoësäuren auf monosubstituirte Harnstoffe einwirken, so entstehen die entsprechenden Uramidosäuren. Werden *p*-Amidobenzoësäure und Methylharnstoff 12—13 Stunden auf 110—115° erhitzt und wird dann das Reactionsproduct mit Wasser ausgezogen und die Lösung mit Salzsäure gefällt, so erhält man *p*-Methyluramidobenzoësäure, welche aus Wasser in langen Nadeln krystallisirt und sich beim Erwärmen ohne zu schmelzen zersetzt. Das Ammoniumsalz krystallisirt in Nadeln; dasselbe fällt die Lösung von Ag, Cu, Fe, Pb. Der in Wasser unlösliche Theil des Reactionsproductes ist die von Griess beschriebene *p*-Carbodibenzaminsäure, $(CO_2HC_6H_4NH)_2CO$. Unterbricht man die obige Reaction nach etwa 4 Stunden, so erhält man als hauptsächlichliches Reactionsproduct die ebenfalls von Griess dargestellte *p*-Uramidobenzoësäure. Wir haben in dieser also das primäre, in ihrem Methylderivat erst das secundäre Product der vor-

liegenden Reaction zu erblicken. Entsprechend der Methylverbindung bildet sich *p*-Phenyluramidobenzoësäure; aus dem Reactionsproduct entfernt man durch Aether kleine Mengen von gleichzeitig entstandenem Diphenylharnstoff; dann löst man in Ammoniak, fällt durch Säure und krystallisirt aus Alkohol um. So erhält man die genannte Verbindung in glänzenden Blättchen, welche bei 300° noch nicht schmelzen. Das Ammoniumsalz wird aus seiner Lösung durch kohlen-saures Ammonium in seideglänzenden Blättchen gefällt, das Calcium-, Baryum- und Magnesiumsalz krystallisiren wasserfrei aus heissem Wasser und sind in kaltem Wasser nur wenig löslich.

Foerster.

Ueber einige γ -substituirte Hydantoïne, von E. Quenda (*Sonderabdr. aus Giornale d. R. Acc. di Medicina* 1891). Aehnlich dem γ -Phenylhydantoin (vergl. das vorübergehende Referat) entstehen die γ -Tolylhydantoïne bei 150—160°. γ -Paratolylhydantoin ist in Alkohol sehr löslich, krystallisirt aus heissem Wasser und schmilzt bei 205°. γ -Orthotolylhydantoin ist in Wasser löslicher als die Paraverbindung und schmilzt bei 150°. In beiden Reactionen entstehen als Nebenproducte die entsprechenden Ditolylharnstoffe.

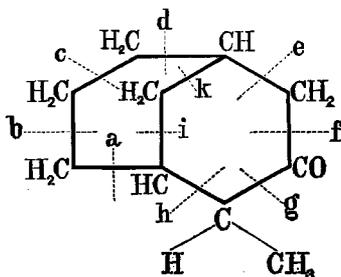
Foerster.

Ueber das β -Methyl- γ -Phenylhydantoin, von G. Cuneo (*Sonderabdr. aus Giornale d. R. Acc. di Medicina* 1891). Sarkosin und Monophenylharnstoff vereinigen sich bei 5—6 stündigem Erwärmen auf 124—125° zu β -Methyl- γ -phenylhydantoin; daneben entsteht in kleiner Menge Diphenylharnstoff. Das Hydantoin krystallisirt aus Wasser in wohlausgebildeten Prismen vom Schmp. 110° und giebt mit Brom ein Monobromderivat, welches aus Alkohol in prismatischen Krystallen vom Schmp. 204° anschießt.

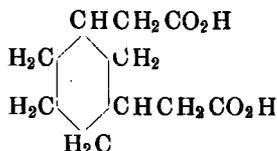
Foerster.

Ueber die Camphergruppe, von G. Oddo (*Gazz. chim.* XXI, 2, 505—559). Die Arbeit enthält kein experimentelles Material sondern ist eine rein kritische. Nach einer sehr eingehenden Zusammenstellung von Allem, was bisher über die Reactionen des Camphers und seiner Derivate bekannt ist, kommt Verfasser zu dem Schluss, dass unter allen bisher vorgeschlagenen Campherformeln allein die Kékulé'sche mit den von R. Schiff, Bredt, Brühl und Beckmann getroffenen Abänderungen mit der grossen Mehrzahl der Reactionen des Camphers im Einklange steht. Immerhin aber finden manche Reactionen, wie die Entstehung mehrerer Dimethyläthylbenzole oder von *m*-Isopropyltoluol unter dem Einfluss von Zinkchlorid, nach der genannten Formel keine genügende Erklärung. Auch die Beziehung des Camphers zur Camphersäure, welche Verfasser für eine Dicarbonsäure und nicht für eine Oxyssäure ansieht (vergl. C. Friedel, *diese Berichte* XXV, Ref. 106), sowie die von Wreden beobachtete Reduction der letzteren zu Hexahydrometaxylol haben

nach Ansicht des Verfassers bisher keinen genügenden Ausdruck in der Formel des Camphers gefunden, er schlägt daher folgende neue Formel vor:



Je nachdem eine der in der Figur mit *a* bis *h* (bezw. bis *k*) bezeichneten Bindungen gelöst wird, entstehen die verschiedenartigsten Körper, wie sie sich vom Campher durch Reduction, Oxydation, Wasserabspaltung u. s. w. herleiten. Die Camphersäure würde durch Spaltung der Bindung *f* entstanden zu denken sein; in der so hergeleiteten Formel:



erscheint die Camphersäure als Homologes der Hexahydroptalsäure, mit welcher sie auch in ihrem Verhalten Aehnlichkeit zeigt. Bezüglich der Formulierung der übrigen Campherderivate muss auf das Original verwiesen werden; es sei nur bemerkt, dass Verfasser im Chlor- und Bromcampher die Halogene am gleichen Kohlenstoffatom wie die Methylgruppe annimmt, während im Cyan- und Jodcampher, welche aus Natriumcampher dargestellt werden, Cyan und Jod in die dem Carbonyl benachbarten CH_2 -Gruppe eingetreten sind. Foerster.

Stereochemie der Camphergruppe, von G. Oddo (*Gazz. chim.* XXI, 2, 559—567). In der vom Verfasser vorgeschlagenen neuen Campherformel (vergl. das vorhergehende Referat) kommen zwei asymmetrische Kohlenstoffatome vor; es werden also Rechts- und Linkscampher stereoisomer sein und sich wie Bild und Spiegelbild zu einander verhalten. An der Hand von Figuren, durch welche Verfasser die Configuration des Campher-moleküls darstellt, sieht man, dass in Bezug auf die Ebene desjenigen sechsgliedrigen Ringes, in welchem die CH_3 -Gruppe vorkommt, sowohl Cis- wie Transverbindungen im Sinne der Baeyer'schen Nomenclatur möglich sind, und dass die Kette C_3H_6 , welche zwei in Metastellung zu einander

stehende Kohlenstoffatome jenes Kernes verbindet, auf der gleichen Seite der genannten Ebene liegt wie die Methylgruppe. Diese Stellung bezeichnet Verfasser als Cis-Stellung. Tritt nun irgend welche Substitution ein, indem etwa bei der Entstehung der Borneole die CO-Gruppe in CHOH übergeht, so kann das OH bald die Cis-Stellung, bald die Trans-Stellung einnehmen. Im ersteren Falle wird in Folge der Anziehung der positiven Gruppen CH_3 und C_3H_5 auf das negative OH eine beständige, im letzteren Falle eine unbeständige Verbindung entstehen, wie solche auch thatsächlich beobachtet sind. Dies wird natürlich in gleicher Weise vom Rechtscampher wie vom Linkscampher gelten. Geht man in der im vorigen Referat ange deuteten Weise zur Camphersäure über, so ergibt die Betrachtung der Figuren, dass sowohl eine Cis-, wie eine Trans-, wie auch eine Cis-Trans-Säure möglich ist; die beiden ersten werden entgegengesetzten Drehungsvermögen besitzen, sich zu einer inactiven Säure vereinigen und leicht in Anhydrid übergehen, während die Cis-Trans-Säure dies nicht vermag. Danach ertheilt Verfasser der gewöhnlichen Camphersäure die Cisformel, der Friedel'schen Säure die Transformel und der Marsh'schen Säure die Cistransformel. Diese leiten sich vom Rechtscampher ab, während vom Linkscampher als Cisverbindung die Chantard'sche und als Transverbindung die Jungfleisch'sche Säure abstammen; die entsprechende Cistransverbindung ist noch nicht bekannt. Durch verschiedenartige Combinationen dieser sämtlichen activen Säuren lassen sich fünf verschiedene inactive Camphersäuren voraussehen.

Foerster.

Ueber die angebliche Synthese des Camphers aus Cymol, von G. Odde (*Gazz. chim.* XXI, 2, 567—569). Aus sorgfältig gereinigtem Cymol erhält man bei der Oxydation mittels Chromsäuremischung keine Spur Campher. Die entgegenstehende Beobachtung von Oppenheim (*diese Berichte* V, 631) erklärt sich vermuthlich daher, dass das von ihm als Ausgangsmaterial benutzte Cymol kleine Mengen von Terpenen enthielt, welche bei der Oxydation Campher oder möglicherweise auch ein Isomeres desselben gegeben haben. Somit räumt Verfasser einen Einwand, der auf Grund des vorhandenen experimentellen Materials gegen seine neue Campherformel und zu Gunsten der Kekulé'schen Formel erhoben werden konnte, aus dem Wege. Es muss jedoch bemerkt werden, dass Verfasser seine Erklärung der Beziehung des Cymols zum Campher auf der alten, jetzt als irrthümlich erwiesenen Ansicht aufbaut, als sei das Cymol ein Normalpropylderivat. Zieht man jedoch in Betracht, dass dasselbe die Isopropylgruppe enthält, so verliert die Erklärung seiner Entstehung aus dem Campher nach der Formel des Verfassers jedenfalls sehr an der wünschenswerthen Einfachheit.

Foerster.

Ueber einige Derivate des Santonins, von P. Gucci und G. Grazzi-Cristaldi (*Gazz. chim.* XXII, 1, 1—55). Ueber die Arbeit ist der Hauptsache nach bereits in *diesen Berichten* XXIV, Ref. 908 berichtet worden; hier sind nur einige nähere Daten über die dort genannten Verbindungen nachzuholen. Durch Eindampfen der absolut-alkoholischen Lösung des salzsauren Santoninamins erhält man grosse monokline Prismen $a : b : c = 0.620594 : 1 : 0.241833$; $\beta = 82^\circ 52' 30''$. Das Platinsalz der Base bildet orangerothe, spitzwinklige Tafeln. Hyposantoninsäure krystallisirt monoklin $a : b : c = 1.421239 : 1 : 0.954173$, $\beta = 81^\circ 46'$; es ist früher irrtümlich angegeben, dass die Säure durch alkalische Flüssigkeiten in Isohyposantonin übergeht; diese Umwandlung findet vielmehr mit Hülfe saurer Lösungen statt. Die Isohyposantoninsäure krystallisirt trimetrisch: $a : b : c : 0.912725 : 1 : 1.814861$. Bei der Einwirkung von Brom auf Dihyrosantinsäure (a. a. O. steht verdrückt, Zeile 8 v. u. Dihyrosantoninsäure) erhält man zwei isomere Monobromsubstitutionsproducte, von denen das eine sich bei $150—151^\circ$ zersetzt und aus Aether hexagonal krystallisirt ($a : c = 1 : 2.22235$), das andere bei $145—146^\circ$ zerfällt und monokline Krystalle bildet ($a : b : c = 1.798754 : 1 : 1.548727$, $\beta = 85^\circ 39' 7''$). Aus Dihydroisasantinsäure entstehen durch Brom seidglänzende Nadeln, aus denen sich die zwei Isomeren nicht abscheiden liessen. — Aus ätherischer Lösung krystallisirt das *p*-Dimethylphtalsäureanhydrid triklin, $a : b : c = 0.42494 : 1 : 0.52538$; die entsprechende Säure bildet monokline Krystalle $a : b : c = 1.312676 : 1 : 0.655808$, $\beta = 87^\circ 11' 46''$.

Foerster.

Ueber die Bildung von Pyrazolderivaten aus den Dichlorhydrinen und aus Tribromhydrin, von U. Alvisi (*Atti d. R. Acc. d. Lincei Rendot.* 1891, II. Sem. 450—457). Durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf α - und β -Dichlorhydrin, sowie auf Tribromhydrin entsteht 1-Phenylpyrazol. Man löst, um die Reaction herbeizuführen, 1 Mol. der Dichlorhydrine oder des Tribromhydrins und 3—4 Mol. Phenylhydrazin in Benzol, kocht längere Zeit am Rückflusskühler, destillirt alsdann das Lösungsmittel ab und erhitzt den Rückstand auf $120—130^\circ$. Dabei entwickeln sich stets mehr oder weniger reichliche Mengen von Ammoniak. Versetzt man das Reactionsproduct mit Schwefelsäure und bläst mit Wasserdampf ab, so geht das entstandene Phenylpyrazol über; man erhält davon aus β -Dichlorhydrin die grössten, aus Tribromhydrin die geringsten Ausbeuten. Im letzteren Falle, sowie bei Anwendung von α -Dichlorhydrin erhält man neben Anilin reichliche Mengen von Skatol als Nebenproduct. Die Entstehung der letzteren Verbindung ist noch nicht aufgeklärt.

Foerster.

Einwirkung der Wärme auf die sauren äpfelsauren Salze von Methylamin und Benzylamin, von E. Giustiniani (*Atti d. R.*

Acc. d. Lincei Rendet. 1891, II. Sem. 463—468). Piutti erhielt durch Erhitzen von saurem äpfelsauren Aethylamin Aethylfumarimid (*diese Berichte* XXII, Ref. 244). In derselben Weise verläuft die Reaction beim Methylamin; wird das saure äpfelsaure Salz desselben auf 200° erhitzt, so entweicht Wasser und es destillirt Methylfumarimid über, während ein amorphes Condensationsproduct zurückbleibt. Das Methylfumarimid bildet weisse Prismen vom Schmp. 90—92°, welche in Alkohol reichlich, in Wasser und Aether schwieriger, in Benzol kaum löslich sind; die Dämpfe der Verbindung reizen stark zu Thränen. Mit Brom giebt dieselbe eine bei 97° schmelzende Bromverbindung; durch concentrirte Kalilauge wird Methylfumarimid in Methylfumaraminsäure übergeführt, welche durch Salzsäure gefällt wird. Sie bildet weisse Blättchen vom Schmp. 149°, welche in Wasser und Alkohol sich lösen, während Aether sie nur wenig aufnimmt. Unter ähnlichen Bedingungen wie Methylfumarimid bildet sich auch Benzylfumarimid; dasselbe krystallisirt aus Alkohol in glänzenden Prismen vom Schmp. 67.5° und ist in Wasser wenig löslich. Es giebt eine flüssige Bromverbindung; durch Salpeterschwefelsäure entsteht ein aus Alkohol in hellgelben Nadeln krystallisirendes, bei 173° schmelzendes Nitroproduct. Durch concentrirtes Kali geht das Imid bereits in der Kälte in Benzylfumaraminsäure über, welche in Wasser, Alkohol und Aether lösliche Blättchen (Schmp. 138°) bildet; das Silbersalz der Säure explodirt beim Erhitzen. Zieht man die nach dem Abdestilliren des Benzylfumarimids hinterbliebenen Reactionproducte mit Wasser aus, so erhält man zwei isomere Verbindungen von gleicher Moleculargrösse und der Zusammensetzung des Benzylmalimids $C_{11}H_{11}NO_3$. Zuerst krystallisiren bei 114° schmelzende Plättchen der α -Verbindung und aus der Mutterlauge wird die β -Verbindung erhalten, welche aus Spiritus in spitzen Krystallen vom Schmp. 105° anschießt. In ihren Lösungsverhältnissen unterscheidet sich diese besonders dadurch von der α -Verbindung, dass sie in Benzol fast unlöslich ist. Das α -Benzylmalimid sublimirt bei 200—210° unzersetzt, giebt beim Kochen mit Acetylchlorid ein aus Spiritus krystallisirendes Acetylderivat vom Schmp. 90° und mit Benzoylchlorid bei 160—170° ein in Nadelchen krystallisirendes Benzoylderivat vom Schmp. 100°. Das β -Benzylmalimid zersetzt sich bei 200—210° zum Theil, indem es in Benzylfumarimid übergeht, zum andern Theil erfährt es Polymerisation; sein Acetylderivat schmilzt bei 102° und ist in Alkohol und Aether sehr löslich; die Benzoylverbindung bildet Nadelchen vom Schmp. 122°. Beide isomeren Verbindungen gehen durch concentrirtes Kali in dieselbe Benzylmalaminsäure über, welche in kaltem Wasser wenig, in heissem Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich ist und bei 130—132° schmilzt. Ihre Acetylverbindung schmilzt bei 87°, die Benzoylverbindung bei 117°; Ver-

suche, diese Körper aus den Acetyl- und Benzoylderivaten der Benzylmalimide darzustellen, misslungen, da beim Verseifen derselben alsbald Benzylmalaminsäure sich bildet.

Foerster.

Ueber die Alkaloide von *Lupinus albus*, von A. Soldaini (*Atti d. R. Acc. d. Lincei Rendet.* 1891. II. Sem. 469—471). Wird das wässrige Extract von *Lupinus albus* concentrirt, mit Kalk vermischt und dann mit Benzin ausgekocht, so gelingt es, aus der Lösung in letzterem zwei isomere Basen von der Zusammensetzung $C_{15}H_{24}N_2O$ abzuscheiden, von denen die eine in Prismen vom Schmp. 99° krystallisirt, die andere ein Oel ist. Die erstere Verbindung krystallisirt monoklin, $a:b:c = 1.7983:1:1.6710$, $\beta = 83^{\circ}14'$. Es wurden folgende Salze analysirt: $C_{15}H_{24}N_2O$, $HCl + H_2O$, Schmp. $134-135^{\circ}$; $C_{15}H_{24}N_2O$, HJ , Schmp. 185° ; Gold- und Platinsalz; $C_{15}H_{24}N_2O$, $HCNS + H_2O$, Schmp. 124° ; $C_{15}H_{24}N_2O$, CH_3J , Schmp. 233° ; $C_{15}H_{24}N_2OBr_3$, Schmp. $124-125^{\circ}$. Die obige mit der eben genannten isomere Verbindung scheint identisch zu sein mit dem Lupanin, welches Hagen (*diese Berichte* XVIII, Ref. 709) zuerst aus *Lupinus angustifolius* erhielt, und welches neuerdings von Siebert näher untersucht ist (*diese Berichte* XXIV, Ref. 968). Um diesem gegenüber sein Arbeitsgebiet, die weitere Erforschung des festen Alkaloïds, abzugrenzen, hat der Verfasser die vorliegende kurze Mittheilung veröffentlicht.

Foerster.

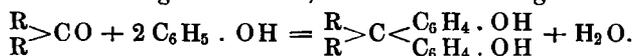
Condensationsproducte aus Chloralhydrat und Naphtol, von A. Russanow (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1891 [1] 217—222). Chloralhydrat verbindet sich in eisessigsaurer Lösung und Gegenwart von Vitriolöl bei 100° leicht mit α -Naphtol. Das Product, Chloraldi- α -naphtol $CCl_3 \cdot CH(C_{10}H_6 \cdot OH)_2$, bildet kleine Nadelchen, die gegen 200° , ohne zu schmelzen, verkohlen und in Alkohol, Aether und Aceton leicht löslich sind, von Chloroform und Benzol dagegen nur schwierig aufgenommen werden. Beim Umkrystallisiren tritt partielle Zersetzung ein. Das Diacetylderivat $CCl_3 \cdot CH(C_{10}H_5O \cdot C_2H_3O)_2$ krystallisirt in glänzenden Blättchen, die bei 176° schmelzen. — β -Naphtol reagirt unter denselben Bedingungen mit Chloralhydrat bedeutend langsamer; das Hauptproduct der Reaction ist ein chlorfreier Körper $C_{22}H_{14}O_3$, der aus einem Gemisch aus Essigäther und verdünntem Alkohol in glänzenden Blättchen krystallisirt, die bei 210° unter Zersetzung schmelzen. Das neben diesem Körper in geringer Menge entstehende Chloraldi- β -naphtolanhydrid $CCl_3 \cdot CH(C_{10}H_6)_2O$ wird bequemer erhalten, wenn man zu einer Lösung von 10 g Chloralhydrat und 17.4 g β -Naphtol in 15 g Eisessig unter stetem Schütteln 20 ccm Vitriolöl hinzufügt. Der Körper krystallisirt aus Eisessig in langen Nadeln, aus Chloroform und Benzol in dicken Blättchen, die unter Zersetzung bei 236° schmelzen.

Grosset.

Darstellung der Chloressigsäure, von A. Russanow (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1891 [1] 222—223). Als vorzügliche Methode zur Darstellung von Chloressigsäure eignet sich folgende: Man leitet Chlor bei 100° in Eisessig, dem 6—8 pCt. rother Phosphor zugesetzt ist. Das Product ist fast reine Chloressigsäure.

Grosset.

Condensationsproducte aus Ketonen und Phenolen, von A. Dianin (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1891 [1] 488—517, 523—546, 601—611). Die Ketone der Fettreihe condensiren sich in Gegenwart von rauchender Salzsäure leicht mit Phenol, unter Bildung von zweiatomigen Phenolen, nach der Gleichung:



Die günstigste Temperatur für diese Reaction liegt zwischen 50 und 60°; je grösser die Menge der zugesetzten Salzsäure und je geringer das Moleculargewicht des angewandten Ketons ist, desto rascher verläuft die Condensation, doch darf die Menge der Salzsäure ein gewisses Maximum nicht übersteigen. Die erhaltenen Diphenole sind krystallinische, hochschmelzende und nicht unzerstört flüchtige Körper. Unter dem Einfluss von schmelzendem Alkali oder von rauchender Salzsäure zerfallen sie in Phenole $\begin{array}{c} \text{R} \\ \text{R} \end{array} > \text{CH}_p \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH}$ und Hydrochinon. Letzteres zerfällt weiter unter Bildung harziger Producte.

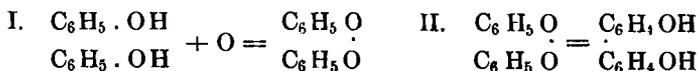
Dimethyl-*p*-diphenolmethan $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH})_2$. Als geeignetster Weg zur Darstellung desselben erwies sich, ein Gemisch aus 220 g Aceton, 1600 g Phenol und 1800 ccm Eisessig mit 600 ccm rauchender Salzsäure (spec. Gew. = 1.19) zu versetzen und das Ganze im verschlossenen Gefäss bei 40—50° stehen zu lassen. Nach 24 Stunden kühlt man ab und sammelt die sich ausscheidenden Krystalle. Das Filtrat von denselben wird wiederum 24 Stunden lang auf 40—50° erwärmt u. s. f. Rascher erhält man das Diphenol durch zweitägiges Erhitzen eines Gemisches aus 1 Theil Aceton, 7 Theilen Phenol und 0.7 Theilen rauchender Salzsäure (spec. Gew. = 1.19) im zugeschmolzenen Rohr auf 80—90°. Man wäscht das Product mit Wasser und entfernt die letzten Spuren von Phenol durch Destillation im Dampfstrom. Aus verdünnter Essigsäure krystallisirt das Dimethyldiphenolmethan in langen Prismen, die bei 151—152° schmelzen. 1 Theil löst sich in ca. 2800 Theilen kalten und in 130 siedenden Wassers; in Alkohol, Aether und Eisessig ist es leicht löslich. Beim Schmelzen mit Kali entsteht *p*-Isopropylphenol. Der Dimethyläther $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OCH}_3)_2$ krystallisirt aus Aether in grossen Krystallen, die nach den Messungen von Wulff dem rhombischen System angehören [beobachtete Flächen $\propto \overset{\vee}{\text{P}} \propto (100)$].

\bar{P} (111), ∞P (110), $\bar{P} \infty$ (101), $\check{P} \infty$ (011), $2 \check{P} \infty$ (021); Axenverhältniss $a : b : c = 0.8501 : 1 : 0.7638$; Winkel der opt. Axen $2 \nu_D = 89^\circ 54' 30''$. Der Aether schmilzt bei 60.5° und siedet unter 774 mm Druck bei 371° . Bei der Oxydation mit Chromsäure und Eisessig entsteht Anissäure. Das Dibenzoylderivat, $(CH_3)_2C(C_6H_4.O.C_7H_5C)_2$ krystallisirt aus Alkohol in glänzenden gefiederten Krystallen, die bei 153.5° schmelzen. — Diäthyldiphenolmethan, $(C_2H_5)_2C(C_6H_4.OH)_2$, erhalten aus 374 g Phenol, 63 g Diäthylketon und 70 g Salzsäure (spec. Gew. = 1.19) bei $80-90^\circ$, krystallisirt aus starkem Alkohol in vier- oder sechseitigen Prismen, die bei $198-200^\circ$ schmelzen. Beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure im Rohr auf 100° oder beim Schmelzen mit Kali wird *p*-Isoamylphenol abgespalten. Der Dimethyläther konnte nicht in reinem Zustand erhalten werden, doch liess sich bei seiner Oxydation die Bildung von Anissäure nachweisen. Das Dibenzoylderivat bildet kleine, schiefe Prismen, die bei 162.5° schmelzen. — Dipropyl-*p*-diphenolmethan $(C_3H_7)_2C(C_6H_4.OH)_2$, dargestellt aus Butyron und Phenol, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in silberglänzenden flachen Nadeln, die bei 155° schmelzen. Beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 100° entsteht *p*-Heptylphenol. Das Dibenzoylderivat schmilzt bei $144-145^\circ$.

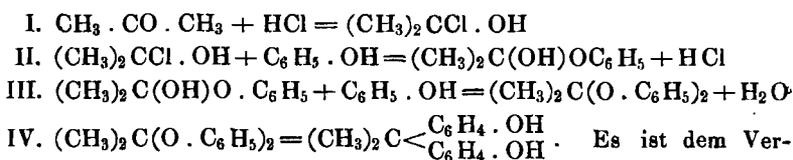
Methylhexyl-*p*-diphenolmethan $\overset{CH_3}{C_6H_{13}} > C(C_6H_4.OH)_2$, dargestellt aus Methylhexylketon und Phenol, krystallisirt aus verdünnter Essigsäure in feinen, seidenglänzenden Nadeln, die bei 83.5° schmelzen. Beim Schmelzen mit Kali entsteht *p*-Oktylphenol. Das Dibenzoylderivat schmilzt bei 114° . — Dass in diesen Diphenolen die Hydroxylgruppen sich in der Parastellung zum Methankohlenstoff befinden, geht aus der Bildung von Anissäure bei der Oxydation der Dimethyläther hervor. Schon von vornherein erschien es dem Verfasser für wahrscheinlich, dass *p*-Derivate entstanden wären, da nach den beim Phenol beobachteten Erscheinungen dasjenige Wasserstoffatom im Phenol als am beweglichsten erscheint, welches zur Hydroxylgruppe die *p*-Stellung einnimmt. Phenol liefert nämlich bei gemässiger Oxydation *p*-Diphenol.¹⁾ Die Oxydation wurde in folgender Weise ausgeführt: In einen geräumigen Kolben wurden 100 g Phenol, 200 g Wasser und 200 g Natriumbicarbonat gebracht und hierzu, unter beständigem Schütteln, eine Lösung von 20 g $KMnO_4$ und 150 g Vitriolöl in 1500 ccm Wasser hinzugetropft. Man verdünnt hierauf mit Wasser, lässt 12 Stunden lang absitzen und wäscht die am Boden befindliche Oelschicht mit 500 ccm kalten Wassers und extrahirt sie dann wiederholt mit je 100 ccm siedenden Wassers. Aus den vereinigten wässrigen Lösungen

¹⁾ Vergl. auch diese Berichte XV, Ref. 1194.

scheidet sich beim Stehen ein gelblicher, flockiger Niederschlag aus, der wiederholt aus siedendem Wasser und zuletzt aus Alkohol umkrystallisirt wird. Der so erhaltene Körper erwies sich der Analyse und seinen Eigenschaften zufolge als identisch mit *p*-Diphenol (4.4'-Dioxydiphenyl) $C_6H_4(OH) \cdot C_6H_4(OH)$. Da es auf keine Weise gelang, den Benzoesäure-Phenylester auf gleiche Weise zu oxydiren, so schliesst der Verfasser, dass der Hydroxylwasserstoff abgespalten werde und die Reaction nach folgender Gleichung verlaufe:



Ein ähnlicher Verlauf der Reaction wäre dann auch bei der Bildung des Dimethyl-*p*-diphenolmethans anzunehmen:



Es ist dem Verfasser auch gelungen, ein Zwischenproduct von Phenolcharakter zu isoliren, doch ist die Untersuchung desselben noch nicht abgeschlossen. Die Homologen des Phenols scheinen sich nicht mit Aceton condensiren zu können, wenigstens wurden mit *m*-Kresol, Thymol und Cymphenol keine Condensationsproducte erhalten. α -Naphтол liefert wiederum, in eisessigsaurer Lösung, leicht ein Condensationsproduct, jedoch nicht das Dimethyl-di- α -naphтол, sondern das entsprechende Anhydrid (Dimethyl-di- α -naphthylenoxyd-methan) $CH_3 > C < \begin{array}{l} C_{10}H_6 \\ C_{10}H_6 \end{array} O$; dieses krystallisirt aus siedendem Alkohol in glänzenden Blättchen, die bei 186° schmelzen und in Aether ziemlich leicht, in Alkohol schwer löslich sind. Mit β -Naphтол wurde kein Condensationsproduct erhalten. Beim Schmelzen von Dimethyl-*p*-diphenolmethan mit Kali entsteht, wie schon oben erwähnt, *p*-Iso-propylphenol. *p*-Isoamylphenol $(C_2H_5)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$ entsteht aus Diäthyl-*p*-diphenolmethan beim Schmelzen mit Kali oder besser bei 15–20 stündigem Erhitzen mit rauchender Salzsäure im Rohr auf 110° , es krystallisirt aus verdünntem Alkohol in langen seiden-glänzenden Nadeln; sein Schmelzpunkt liegt bei $79.5-80^\circ$, der Siedepunkt bei 253° unter 773.5 mm Druck. Das Benzoylderivat bildet kleine Blättchen, die bei $54-55^\circ$ schmelzen. Heptylphenol $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 > CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$ wird am bequemsten durch 48 stündiges Erhitzen von 4 Th. Phenol mit 1 Th. Butyron und 3 Th. Salzsäure (spec. Gew. = 1.19) auf 100° erhalten. Es gleicht dem Isoamylphenol, schmilzt bei $70-71^\circ$ und siedet unter 777.6 mm Druck bei

281°. Der Dimethyläther siedet bei 267—268° (B = 766.2 mm); sein spec. Gew. = 0.9349 bei $\frac{0^{\circ}}{4^{\circ}}$. Das aus Methylhexyldiphenolmethan beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure oder beim Schmelzen mit Kali hervorgehende Oktylphenol $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{C}_6\text{H}_{13} \end{matrix} > \text{C H} \cdot \text{C}_6 \text{H}_4 \cdot \text{O H}$ ist flüssig; seine Untersuchung ist noch nicht beendet. Grosset.

Physiologische Chemie.

Ueber das Verhalten des Schwefels im Organismus und den Nachweis der unterschwefligen Säure im Menschenharn, von W. Presch (*Virchow's Archiv* 119, 148—167). Zum Nachweis von geringen Mengen unterschwefliger Säure bedient sich Verfasser des von Salkowski angegebenen Verfahrens, der Destillation mit Salzsäure. Dabei scheidet sich im oberen Theile des Kühlrohres Schwefel ab, während in das Destillat schweflige Säure übergeht, welche am besten nach Reduction mit Zink und Salzsäure als Schwefelwasserstoff nachgewiesen wird. Beim Destilliren von Lösungen, welche weniger als 1 pCt. Natriumthiosulfat enthalten, tritt im Destillate neben schwefliger Säure Schwefelwasserstoff auf; Lösungen von 0.001 pCt. Natriumthiosulfat liefern bei gleicher Behandlung keine schweflige Säure mehr. Der ausgeschiedene Schwefel kann durch Ueberführen in Schwefelsäure oder Schwefelwasserstoff identificirt werden. Auf diese Weise gelingt es, 0.05—0.04 g Natriumthiosulfat in 100 ccm Harn nachzuweisen. Zum Nachweis noch geringerer Mengen, bis 0.004 pCt., kann man den Harn mit Bleiessig fällen und den Niederschlag in der angegebenen Weise mit Salzsäure behandeln. Ueber eine zweite Methode zum Nachweis von unterschwefliger Säure siehe das Original S. 154. — Nach Einnahme von Schwefelblumen bis 2 g pro die konnte im menschlichen Harn niemals unterschweflige Säure nachgewiesen werden. 16.1—21.8 pCt. des Schwefels wurden resorbirt; davon 73.5—79 pCt. als Schwefelsäure, der Rest in Form organischer Schwefelverbindungen. Krüger.

Ein Beitrag zur Lehre vom Melanosarcom, von M. Wallach (*Virchow's Archiv* 119, 175—176). Das Pigment der Melanosarcome ist nach Verfasser eisenhaltig (übereinstimmend mit Mörner und