

Organische Chemie.

Untersuchungen über die Gummiarten der Arabingruppe.

2. Abhandlung: Geddinsäure, Geddagummi; die rechtsdrehenden Varietäten, von C. O'Sullivan (*Chem. Soc.* 1891, I, 1029—1075). Eine sehr helle und glasige Probe (A) von Geddagummi erwies sich als bestehend aus einer Proteïnsubstanz und den Calcium-, Magnesium- und Kaliumsalzen von vier Säuren, welche sich durch fractionirte Fällung der mit Salzsäure angesäuerten wässrigen Lösung mit Alkohol trennen liessen:

Tetrarabanan-trigalactangeddinsäure,	4 C ₁₀ H ₁₆ O ₈ . Tg, [α] _D = + 58—59°.
Triarabanan-	» 3 C ₁₀ H ₁₆ O ₈ . Tg, [α] _D = + 48—49°.
Diarabanan-	» 2 C ₁₀ H ₁₆ O ₈ . Tg, [α] _D = + 42—43°.
Monoarabanan-	» 1 C ₁₀ H ₁₆ O ₈ . Tg, [α] _D = + 36—37°.

In den gegebenen Formeln bedeutet Tg die Trigalactangeddinsäure, 3 C₁₂ H₂₀ O₁₀ · C₂₃ H₃₈ O₂₂. Obige Säuren zerfallen unter der Einwirkung der verdünnten Schwefelsäure unter Abscheidung von Arabinon und Arabinose; die Trigalactangeddinsäure zerfällt schliesslich unter Aufnahme von Wasser in Galactose und Geddinsäure, C₂₃ H₃₈ O₂₂, [α]_D = + 71°. Zwei andere untersuchte Proben (B und C) enthielten stärker rechtsdrehende Säuren (bis [α]_D = 110°) und werden als Tri- bis Non-arabanan-tetra- bzw. penta-galactangeddinsäuren aufgefasst. (1. Abh. *diese Berichte* XVII, Ref. 170). Schotten.

Eine neue Methode der Darstellung des β-Dinaphtylenoxyds, C₂₀ H₁₂ O, und die Constitution seiner Tetrasulfonsäure, von W. R. Hodgkinson und L. Limpach (*Chem. Soc.* 1891, I, 1096 bis 1100). Beim Erhitzen des Natronsalzes der Schäffer'schen β-Naphtolmonosulfosäure in einer Metallretorte auf dunkle Rothgluth destillirt ein Gemisch von β-Naphtol, β-Dinaphtyläther und β-Dinaphtylenoxyd. Das letztere wird durch Umkrystallisiren des mittelst Natronlauge von β-Naphtol befreiten Gemisches von β-Dinaphtyläther und β-Dinaphtylenoxyd aus siedendem Eisessig rein hergestellt. Beim Sulfoniren des β-Dinaphtylenoxyds entsteht immer die Tetrasulfosäure; sie entsteht auch immer in geringer Menge beim Erhitzen des β-Naphtols mit Schwefelsäure auf 120—150°. Da beim erschöpfenden Sulfoniren des β-Naphtols immer nur ein und dieselbe β-Naphtoltrisulfosäure entsteht, so ist die Constitution der β-Naphtylenoxyd-tetrasulfosäure nicht zweifelhaft.

Schotten.

Ueber das Frangulin, [2. Abh.], von T. E. Thorpe und A. K. Miller (*Chem. Soc.* 1892, I, 1—9). Nach den erneuten Untersuchungen besitzt das Frangulin nicht die ihm früher (*diese Berichte*

XXIII, Ref. 250) zugesprochene Zusammensetzung, sondern die schon von Schwabe (*Arch. Pharm.* 1888, 226, 569) angegebene, $C_{21}H_{20}O_9$. Bei der Verseifung mit alkoholischer Salzsäure wird neben dem Emodin ein ihm isomeres Trihydroxymethylantrachinon, $C_{15}H_{10}O_5$, abgespalten. Es krystallisirt aus Alkohol in goldgelben Nadeln, Schmp. 202—203°. Derselbe Körper ist auch von Schwabe beobachtet, aber nicht analysirt worden. Verfasser bestätigen auch die Angabe Schwabe's, dass der bei der Hydrolyse des Frangulins auftretende Zucker Rhamnose sei.

Schotten.

Synthese geschlossener Kohlenstoffketten: Derivate des Tetramethylens, von W. H. Perkin jr. und W. Sinclair (*Chem. Soc.* 1892, I, 36—66). Bei der Einwirkung von Trimethylenbromid auf Natriummalonsäureester entsteht neben dem Pentantetracarbonsäureester der Tetramethylencarbonsäureester, dessen Säure, über den Schmelzpunkt erhitzt, Kohlendioxyd abspaltet und damit in Tetramethylencarbonsäure übergeht. Brom in Gegenwart von Phosphor verwandelt die letztere Säure in

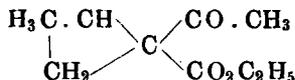


farblose Krystalle, Schmp. 48—50°, leicht löslich in Alkohol und in Aether, wenig löslich in Wasser. Aus der gebromten Säure entsteht unter der Einwirkung der wässerigen Kalilauge die Hydroxytetramethylencarbonsäure, ein dickes, in Wasser in jedem Verhältniss lösliches Oel; unter der Einwirkung der alkoholischen Kalilauge die gleichfalls ölige und in Wasser leicht lösliche Aethoxytetramethylencarbonsäure. Es ist auf keine Weise gelungen, durch Abspaltung der Elemente des Bromwasserstoffs, des Wassers oder des Alkohols zu der entsprechenden ungesättigten Säure zu gelangen. Bei der Behandlung des Tetramethylencarbonsäurechlorids mit Zinkmethyl in Gegenwart von trockenem Aether entsteht das Tetramethylenmethylketon, ein farbloses, pfefferminzähnlich riechendes Oel, Sdp. 134° unter 738 mm Druck, wenig löslich in Wasser. Das zugehörige Oxim schmilzt bei 60—61°; das mit Hülfe von Natrium und wasserhaltigem Aether hergestellte Tetramethylenmethylcarbinol ist ein farbloses, bei 144—145° siedendes Oel. Tetramethylenäthylketon, Sdp. 155—156°, dessen Oxim, Carbinol und Natriumbisulfitverbindung ebenfalls beschrieben werden, wurde in analoger Weise aus Zinkäthyl hergestellt. Das Tetramethylenäthylcarbinol setzt sich leicht mit Jodwasserstoff zu Tetramethylenpropyljodid um, mit Bromwasserstoff zu dem Bromid. In einem Fall entstand bei der Reduction des Ketons nicht das Carbinol, sondern Di-Tetramethylenäthylglycol, Schmp. 95°. Bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf eine Lösung des Tetramethylen-

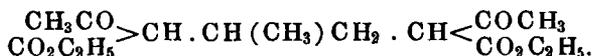
carbonsäurechloride in Benzol entsteht das Tetramethylenphenylketon, ein farbloses, bei 258° siedendes Oel. Dessen Carbinol, Sdp. 257°, polymerisirt sich allmählich beim Erhitzen zu einem unter 60 mm Druck bei 320° siedenden Oel von der Formel $C_{22}H_{28}O_2$, welches bei der Destillation unter vermindertem Druck allmählich wieder in das einfache Carbinol übergeht. Lässt man das Reductionsproduct des Ketons in der ätherischen Lösung vierundzwanzig Stunden stehen, so haben sich in reichlicher Menge farblose Krystalle von Di-Tetramethylen-diphenylglycol, $C_{22}H_{26}O_2$, Schmp. 153—154°, ausgeschieden.

Schotten.

Synthese geschlossener Kohlenstoffketten. Die Einwirkung des Propylenbromids auf die Natriumverbindungen des Acetessigesters und des Benzoylessigesters, von W. H. Perkin jr. und J. Stenhouse, (Chem. Soc. 1892, I, 67—87). Propylenbromid wirkt auf die genannten Ester in demselben Sinne, wie Aethylenbromid, unter Bildung von Trimethylenderivaten; indessen ist die Einwirkung weniger energisch und die Ausbeuten sind geringer. Der aus Propylenbromid und Natriumacetessigester hergestellte Acetylmethyltrimethylencarbonsäureester



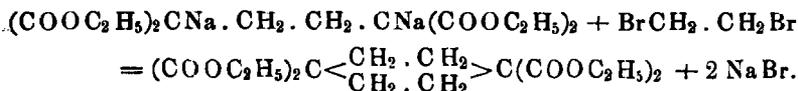
ist eine unter 720 mm Druck bei 215—217° siedende Flüssigkeit. Die freie Säure ist gleichfalls ölig, ihr Oxim bildet farblose, bei 154° schmelzende Tafeln. Unter der Einwirkung des siedenden Wassers zerfällt die Säure unter Aufnahme von 1 Mol. aq. in Kohlensäure und Isobutylalkohol. Neben dem Acetylmethyltrimethylencarbonsäureester entsteht bei der in Rede stehenden Reaction als höher siedende Fraction der Methyl-diacyladipinsäureester



Dieser Ester zerfällt bei der Destillation unter vermindertem Druck analog dem Diacyladipinsäureester (*diese Berichte* XXIII, Ref. 496) und bei der Hydrolyse des Destillationsproductes entsteht Dimethyldihydropentenmethylketon und Dimethyldihydropentendicarbonsäure. — Der bei der Einwirkung von Propylenbromid auf Natriumbenzoylessigester entstehende Benzoylmethyltrimethylencarbonsäureester, ein unter normalem Druck unzersetzt siedendes Oel, liefert, mit alkoholischer Kalilauge verseift, die Benzoylmethyltrimethylencarbonsäure als farblose Krystalle, die bei 128—129° schmelzen und bei 140° in Kohlensäure und Benzoylmethyltrimethylen (Sdp. 239° unter 720 mm Druck) zerfallen.

Schotten.

Synthese der Hexahydroterephthalsäure, von J. E. Mackenzie und W. H. Perkin jr. (*Chem. Soc.* 1892, I, 172—176). Bei der Einwirkung von Aethylenbromid auf die Dinatriumverbindung des aus Natriummalonsäureester und Aethylenbromid entstehenden Butantetracarbonsäureesters entsteht der Hexamethylentetracarbonsäureester nach folgender Gleichung:



Die aus diesem Ester durch Verseifen mit einem Gemisch von Schwefelsäure und Eisessig gewonnene Hexamethylentetracarbonsäure, Schmp. 152—153°, zerfällt, auf 200—220° erhitzt, in Kohlensäure und Cistrans-Hexahydroterephthalsäure neben geringen Mengen von Cis-Hexahydroterephthalsäure.

Schotten.

Ueber die α - und die β -Modification des Monochlorbenzolhexachlorids, von F. E. Matthews (*Chem. Soc.* 1892, I, 103—114). Wie auf verdünnter Natronlauge schwimmendes Benzol bei der Behandlung mit einem Strom von Chlor in reichlicher Menge die beiden isomeren Benzolhexachloride liefert (*diese Berichte* XXIV, Ref. 632), so erhält man auch, wenn man mit verdünnter Natronlauge überschichtetes Chlorbenzol mit einem Chlorstrom behandelt, zwei isomere Monochlorbenzolhexachloride. Die Trennung geschieht in der Weise, dass mit Wasserdampf destillirt wird, wobei die β -Verbindung rein zurückbleibt, und dass die mit der β -Verbindung überdestillirte α -Verbindung mehrmals aus Alkohol, Benzol und Petroleum umkrystallisirt wird und dabei jedes Mal die erste Krystallauscheidung als die β -Verbindung enthaltend, verworfen wird. α -Chlorbenzolhexachlorid ist eine farblose, schimmelig riechende Substanz; es schmilzt bei 146° und sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen ohne Zersetzung. Bei raschem Erhitzen entsteht Tetrachlorbenzol (1, 3, 4, 5). Mit alkoholischer Lauge einige Minuten erwärmt, geht es quantitativ in Tetrachlorbenzol über. Bei andauerndem Kochen einer alkoholischen Lösung mit Zinkstaub wird Monochlorbenzol regenerirt. β -Chlorbenzolhexachlorid, welches bei der oben gegebenen Darstellungsweise in nur geringer Menge neben der α -Verbindung entsteht, schmilzt bei 260° und lässt sich durch vorsichtiges Erhitzen ebenfalls unzersetzt sublimiren. Es ist Alkalien gegenüber beständiger als die α -Verbindung, liefert aber dasselbe Tetrachlorbenzol, Schmp. 50—51°. (Benzolhexachlorid mit einer alkoholischen Lösung von Cyankalium oder von Kaliumacetat gekocht, liefert Trichlorbenzol, 1, 2, 4). Bezüglich der Erklärung der Isomerieverhältnisse der Benzol- und Chlorbenzolhexachloride schliesst sich der Verfasser der Auffassung von Sachse (*diese Berichte* XXIII, 1363) an, nach welcher übrigens zwei

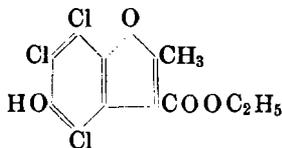
α -Chlorbenzolphexachloride existiren sollten, und er hält es für möglich, dass die untersuchte α -Verbindung ein Gemisch zweier isomerer ist.

Schotten.

Ueber das Vorkommen von Hyoscyamin im Lattich, von T. S. Dymond (*Chem. Soc.* 1892, I, 90—94). Sowohl in *Lactuca sativa*, als in *virosa* wurde Hyoscyamin neben einer Spur Atropin, welches aus jenem während des Isolirungsverfahrens entstanden sein mag (vergl. *diese Berichte* XXI, 1717), aufgefunden. Die Menge wird auf 0.001 pCt. vom Gewicht der frischen Pflanze geschätzt. Identificirt wurde das Hyoscyamin durch Herstellung des Goldsalzes und der freien Base. In *Lactuca sativa* wurde ausserdem nach Pyridin riechendes flüchtiges Alkaloid beobachtet.

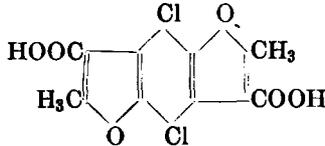
Schotten.

Ueber die Einwirkung von Acetessigäther auf Chinone: Synthese von Benzofurfuranderivaten, von M. Ikuta (*Journ. für prakt. Chem.* 45, 65—83). Führt man Acetessigester, in Benzol gelöst, in die Natriumverbindung über, trägt unter Umschütteln Chloranil ein, erwärmt zum Schluss, filtrirt und dampft die Benzollösung ein, so erhält man einen auf Zusatz von wenig Alkohol krystallisierenden Rückstand, der sich durch Umkrystallisiren aus Alkohol in mechanisch zu trennende grosse orange Rhomboëder von Trichlorchinonacetessigester und gelbe Tafeln von Dichlorchinondiacetessigester zerlegen lässt. Letztere Substanz ist auch in Alkohol etwas schwerer löslich. Trichlorchinonacetessigester, $C_6Cl_3O_2 \cdot C_6H_9O_3$, Schmp. 94° , löst sich in Alkalien mit blauer, beim Stehen in orangegelb übergehender Farbe; eine alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid blutroth gefärbt. In alkoholischer Lösung wird das Chinon durch Zinkstaub und Schwefelsäure zu dem bei 132° schmelzenden Trichlorhydrochinonacetessigester reducirt. Wird dieses Hydrochinon mit Eisessig unter Zusatz einiger Tropfen Schwefelsäure gekocht, so geht es unter Abspaltung von Wasser in Trichlor-*p*-oxybenzofurfuran- α -methyl- β -carbonsäureester, Schmp. 138° , über:



Die beim Erwärmen dieses Esters mit concentrirter Schwefelsäure auftretende dunkelrothblaue Färbung ist für Benzofurfuranderivate charakteristisch. Die durch Verseifen mit alkoholischem Kali hergestellte freie Säure schmilzt bei 258° . Der oben schon erwähnte, aber zweckmässig durch Anwendung von 2 Mol. Natriumacetessigester auf 1 Mol. Chloranil, dargestellte *p*-Dichlorchinondiacetessigester,

$C_6Cl_2O_2(C_6H_9O_3)_2$, Schmp. 127—128°, liefert ein bei 154° schmelzendes Hydrochinon, welches durch Abspaltung von Wasser in *p*-Dichlorbenzo-*p*-difurfuran- α -dimethyl- β -dicarbonsäureester, Schmp. 175°, übergeführt wird. Die freie Säure

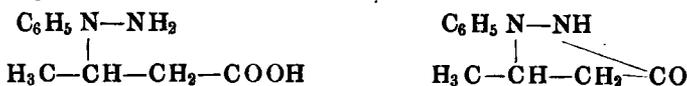


ist ein krystallinisches, bei hoher Temperatur, ohne zu schmelzen, sublimirendes Pulver, unlöslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln. Der *p*-Dichlorchinondiacetessigester nimmt in einer Chloroformlösung leicht 2 Atome Brom auf. Wird er mit Eisessig unter Zusatz einiger Tropfen verdünnter Schwefelsäure erwärmt, so geht er, indem er 2 Mol. Wasser aufnimmt und an anderer Stelle wieder abgibt, in den isomeren Chinon-*p*-Difurfuran- α -dimethyl- β -dicarbonsäureester, Schmp. 171°, über. — Wird Chinon in alkoholischer Lösung mit Acetessigester und etwas Chlorzink erwärmt, so entsteht neben Hydrochinon und *p*-Oxybenzofurfuran- α -methyl- β -carbonsäureester, $C_{12}H_{12}O_4$, Schmp. 137°, der Benzo-*p*-Difurfuran- α -dimethyl- β -dicarbonsäureester, $C_{18}H_{16}O_6$, der von Pechmann (*diese Berichte* XXI, 3005) als eine Verbindung der Zusammensetzung $C_{16}H_{16}O_6$ beschrieben ist. Chlor führt diesen Ester in den oben beschriebenen, bei 175° schmelzenden Dichlorbenzodifurfurandimethylcarbonsäureester über. Die Condensationsproducte aus Chinon und Acetessigester kommen vermuthlich durch Lösung der doppelten Bindung eines der beiden bzw. beider doppelt gebundenen Kohlenwasserstoffatompaaire des Chinons und Uebergang der zunächst entstehenden Additionsproducte in Hydrochinone und Benzofurfuran-derivate zu Stande. (Vergl. Nef, *diese Berichte* XXIII, Ref. 691.)

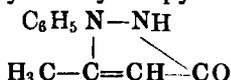
Schotten.

Synthese sauerstoffhaltiger Pyrazolderivate [1. Mittheilung], von L. Lederer (*Journ. f. prakt. Chem.* 45, 83—94). Bei der Wechselwirkung zwischen β -Halogenbuttersäure und Phenylhydrazin entsteht ein hydrirtes Phenylmethylpyrazolon, welches, durch Oxydation zweier Wasserstoffatome beraubt und darauf methylyrt, eine dem Antipyrin in fast allen Eigenschaften gleichkommende, aber mit ihm nicht identische Verbindung liefert. Es wird angenommen, dass mit der Abspaltung des Halogenwasserstoffs die Imidgruppe des Phenylhydrazins in Reaction tritt. Die so entstehende asymmetrische Phenylhydrazinbuttersäure, bei 111° schmelzende Blättchen, spaltet, mit concentrirter Schwefelsäure erwärmt, Wasser ab und dem mit Wasser versetzten und mit Ammoniak neutralisirten Reactionsproduct lässt

sich durch Chloroform das Phenylmethylhydroisopyrazolon entziehen:



Das Phenylmethylhydroisopyrazolon krystallisirt aus Benzol in Formen, die sich nebeneinander befinden. Die farblosen Tafeln der labilen Form erblinden, sobald sie der Benzollösung entnommen werden, und gehen in die schwach roth gefärbten abgestumpften Säulen der stabilen Form über. Phenylmethylhydroisopyrazolon, Schmp. 127°, löst sich leicht in heissem Chloroform, heissem Alkohol und heissem Benzol, schwerer in heissem Wasser. Es reducirt Silbernitrat unter Bildung eines dem Pyrazolblau wahrscheinlich nahe stehenden Farbstoffs. Eine verdünnte essigsäure Lösung wird von Natriumnitrit carmoisinroth gefärbt. In warmer alkoholischer Lösung wird es durch Eisenchlorid zu Phenylmethylisopyrazolon



oxydirt. Eine bei 157° schmelzende labile Form geht nach kürzerer oder längerer Zeit in die bei 167° schmelzende stabile Form über. In methylalkoholischer Lösung mit Jodmethyl im Rohr auf 100° erhitzt, liefert es jodwasserstoffsäures Phenyl dimethylisopyrazolon oder Isoantipyryn. Durch Kaliumcarbonat zunächst als Oel abgetrennt krystallisirt das Isoantipyryn in grossen gelblich gefärbten Krystallen, Schmp. 113°, sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, leicht in Chloroform und heissem Benzol, schwer in Aether. Es ist eine starke Base, die gut krystallisirte Salze und Doppelsalze bildet. Die wässrige Lösung wird von Eisenchlorid dunkelroth gefärbt; die schwach saure Lösung von Natriumnitrit smaragdgrün. Die Nitrosoverbindung ist nur bei Beobachtung grosser Vorsicht in moosgrünen, bei 155° verpuffenden Krystallen zu erhalten, welche die Liebermann'sche Reaction geben. Gegen Salpetersäure ist das Isoantipyryn weniger beständig, als das Antipyryn; Nitroisoantipyryn schmilzt bei 210°. Das Isoantipyryn wirkt stark antipyretisch. — Bezüglich der Herstellung der Phenylhydrazinbuttersäure und des Phenylmethylhydroisopyrazolons mag das Folgende nachgetragen werden: β -brombuttersäures Kali, in der zweieinhalbfachen Menge Wassers gelöst, wird mit Natriumacetat und der berechneten Menge Phenylhydrazin im Vacuum 24 Stunden sich selbst überlassen; nachdem sich zwei scharf begrenzte klare Schichten gebildet haben, wird unter Umschütteln erwärmt; nach dem Erkalten wird mit Aether extrahirt, welcher Phenylmethylhydroisopyrazolon aufnimmt, während der wässrigen Lösung die Phenylhydrazinbuttersäure mit Chloroform entzogen

wird. — Von Derivaten wurden noch dargestellt: Methyl-Phenyl-methylhydroisopyrazolon, Schmp. 160°, und Acetyl-Phenyl-methylhydroisopyrazolon, Schmp. 79°.

Schotten.

Ueber das rechtsdrehende Terpen aus den Nadeln der sibirischen Ceder (*Pinus cembra* L.), von F. Flawitzky (*Journ. f. prakt. Chem.* 45, 115—123). Während es bisher nicht gelungen war, ein ebenso stark nach rechts drehendes Terpen aufzufinden, wie das Terpen des französischen Terpentins mit dem spec. Drehungsvermögen $[\alpha]_D = -43^\circ 36'$, bzw. $-44^\circ 95'$ (*diese Berichte* XIX, Ref. 164) nach links dreht, hat Verfasser jetzt aus *Pinus cembra* durch fortgesetzte fractionirte Destillation ein Terpen hergestellt mit $[\alpha]_D = +45^\circ 04'$. Es siedet unter 753 mm Druck bei 156° corr.; es enthält nach seinem Brechungsvermögen gleich allen bisher untersuchten eigentlichen Terpenen eine doppelte Bindung. Das aus Alkohol umkrystallisirte Hydrochlorid, Schmp. 125° , hat das Drehungsvermögen $[\alpha]_D = +28^\circ 79'$. Das neue Terpen verbindet sich in Eisessiglösung mit zwei Atomen Brom zu einer gesättigten Verbindung ohne Veränderung der Atomigkeit, während beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoholische Lösung des Terpens dieses unter Veränderung seiner Atomigkeit zwei Mol. Chlorwasserstoff aufnimmt. Durch alkoholische Schwefelsäure wird das Terpen in ein Hydrat mit allen Eigenschaften eines Rechtsterpenhydrats der Zusammensetzung $C_{10}H_{16} \cdot H_2O$ übergeführt.

Schotten.

Untersuchung der Terpene des Oeles aus dem Tannenhharze (*Pinus abies*), von B. Kuriloff (*Journ. f. prakt. Chem.* 45, 123 bis 133). Verfasser fasst die gewonnenen Resultate dahin zusammen, dass das Oel aus dem Tannenhharz ausser den gegenwärtig nicht untersuchten sauerstoffhaltigen Substanzen das inactive Terpen und das linksdrehende Isoterpen enthält und dass das letztere der Drehungsgrösse nach nicht dem optisch gleichartigen Isomeren entspricht.

Schotten.

Ueber die bei der Bereitung des comprimirten Gases auftretenden pyrogenen Kohlenwasserstoffe, von A. Brochet, (*Compt. rend.* 114, 601—603). In den leichten Oelen, welche bei der Darstellung des comprimirten Gases aus Bogheadkohle oder Schieferölen entstehen, hat Verfasser folgende Kohlenwasserstoffe nachgewiesen: *n*-Butylen $CH_2:CH.CH_2.CH_3$, Caventou's Erythren, zwei *n*-Amylene nämlich $CH_2:CH.CH_2.CH_2.CH_3$ (Sdp. $39-40^\circ$; dessen Dibromür bei $190-191^\circ$ siedet und $d_{15}^0 = 1.738$ zeigt) und $CH_3.CH:CH.CH_2.CH_3$ vom Sdp. $35-36^\circ$, ferner etwas Piperylen $CH_2:CH.CH_2.CH:CH_2$ (Sdp. $41-42^\circ$) und schliesslich $\alpha\beta$ -*n*-Hexylen $CH_2:CH.CH_2.CH_2.CH_2.CH_3$ vom Sdp. 67° , $d_0 = 0.7241$, $d_{10} = 0.7148$, $n_{10} = 1.407$, welches ein Dichlorid (Sdp. $172-174^\circ$,

$d_{15} = 1.085$) und ein Dibromid (Sdp. 98—99° bei 15 mm Druck, $d_{15} = 1.610$) liefert. — Alle diese Kohlenwasserstoffe enthalten eine unverzweigte Kette von Kohlenstoffatomen: gerade derart constituirte Verbindungen scheinen demnach im Gegensatz zu ihren Isomeren (die doch ebenfalls hätten entstehen können), einer hohen Temperatur andauernd zu widerstehen.

Gabriel.

Specifisches Gewicht der Seide, von Léo Vignon (*Compt. rend.* 114, 603—605). Verfasser weist die Kritik de Chardonnet's (*diese Berichte XXV*, Ref. 310) zurück: die von Letzterem angegebenen Zahlen für die Dichte der Seide bezögen sich nicht auf unveränderte, sondern auf eine mehr oder weniger durch Metallverbindungen beschwerte Seide.

Gabriel.

Ueber ein nitrirtes Keton aus dem Camphosulphophenol, von P. Cazeneuve, (*Compt. rend.* 114, 838—840). 10 g Amethylcamphophenolsulfon $C_9H_{12}(SO_2)(OH)_2O$ (vgl. Cazeneuve, *diese Berichte XXIV*) in 300 g Wasser werden warm mit 20 g Salpetersäure versetzt und erkalten gelassen; dabei scheidet sich ein bald erstarrendes Oel aus; das Product krystallisirt aus Alkohol in goldgelben Nadeln, riecht schwach nach Moschus, schmilzt bei 47—48°, siedet unter theilweisem Zerfall bei 260—262°, hat die Formel $C_9H_{11}(NO_2)O$ und liefert die Salze $C_9H_{10}(NO_2)KO \cdot H_2O$ (rothe, goldig glänzende Nadeln), $(C_9H_{10}NO_2O)_2Ca$ (orange gelb), $(C_9H_{10}NO_2O)_2Ba$ (zinnberroth), $(C_9H_{10}NO_2O)_2Cu$ (grünlichgelb), $(C_9H_{10}NO_2O)_2Pb$ (hellgelb) und $C_9H_{10}NO_2OPb$ (rehfarben).

Gabriel.

Ueber die Zusammensetzung des Pinnaglobin, eines neuen Globulins, von A. B. Griffiths (*Compt. rend.* 114, 840—842). Das Blut der Molluske *Pinna squamosa* ist farblos, färbt sich an der Luft bräunlich und enthält einen Globulinkörper, welcher ähnlich dem Hämoglobin und Hämocyanin Sauerstoff aufzunehmen und wieder abzugeben vermag, und vom Verfasser Pinnaglobin genannt wird. Es hat die Zusammensetzung $C_{724}H_{985}N_{183}MnS_4O_{210}$, bildet wie Methan, Acetylen und Aethylen gefärbte Verbindungen, absorbirt (pro 100 g) 162 ccm Sauerstoff und hat $[\alpha]_D = -61^\circ$.

Gabriel.

Ueber die Ellagsäure, von Guido Goldschmiedt und Rud. Jahoda (*Monatsh. f. Chem.* 13, 49—57). Zöllfel (*diese Berichte XXIV*, Ref. 397) hat in Uebereinstimmung mit H. Schiff eine Tetraacetyl-ellagsäure erhalten, während Barth und Goldschmiedt's (*diese Berichte XI*, 846, *XII*, 1237) Beobachtungen eher für ein Pentaacetylderivat zu sprechen schienen. Verfasser haben deshalb die Bestimmung der Acetylene nach drei verschiedenen Methoden vorgenommen und dabei gefunden, dass sie sämmtlich für die Acetylverbindung der Ellag-

säure nicht brauchbar sind. Dagegen ergab die Analyse des Benzoylderivates, eines lockeren, gelblichweissen Pulvers, dass 4 Benzoylgruppen in die Ellagsäure einzutreten vermögen. Gabriel.

Ueber einige Derivate des α -Phenylchinolins, von Ernst Murmann (*Monatsh. f. Chem.* 13, 58—72). α -Phenylchinolin (aus Anilin, Zimmtaldehyd, Nitrobenzol und Schwefelsäure nach Grimaux bereitet) liefert bei der Sulfonirung mit einem Gemisch von Pyroschwefelsäure und Vitriolöl Chinolin- α -phenyl-*p*-sulfosäure und Chinolin- α -phenyl-*m*-sulfosäure, welche man durch die Barytsalze trennt, von denen dasjenige der ersteren das schwerer lösliche ist. Die *p*-Säure $C_{15}H_{11}NSO_3 + H_2O$ krystallisirt aus heissem Wasser in gelblichen Blättchen, schmilzt weit über 300° , liefert ein Baryum- und Ammoniumsals in wasserfreien Blättchen und giebt bei der Kalischmelze Weidel's *p*-Oxy- α -Phenylchinolin vom Schmp. 238° . Die *m*-Sulfosäure $C_{15}H_{11}NSO_3$ krystallisirt aus heissem Wasser in wasserfreien, gelblichen Körnern, schmilzt weit über 300° , liefert die Salze $(C_{15}H_{10}NSO_3)_2Ba + 1\frac{1}{2}H_2O$ in Nadeln, $C_{15}H_{10}NSO_3K + H_2O$ in Tafeln und $C_{15}H_{10}NSO_3Ag + 2\frac{1}{2}H_2O$ in Drusen, und wird durch Kalischmelze in das *m*-Oxy- α -phenylchinolin $C_{15}H_{11}NO$ von v. Miller und Kinkelin (Schmp. 156°) verwandelt. Letzteres liefert die Derivate: $C_{15}H_{11}NO \cdot HCl + 1\frac{1}{2}H_2O$ (bei 224° sinternd, bei 228° schmelzend) und $C_{15}H_{10}NO \cdot C_2H_5O$ in Nadeln vom Schmp. 92° und wird durch Zinn und Salzsäure zur Tetrahydrobase $C_{15}H_{15}NO$ (Körnchen vom Schmp. 113 — 115°) reducirt, welche ein Chlorhydrat (Würfel, bei 187 — 188° unter Carminrothfärbung schmelzend) bildet und bei der Kalischmelze *m*-Oxybenzoesäure lieferte. Gabriel.

Ueber Lactonsäuren, Lactone und ungesättigte Säuren, von Rudolf Fittig (*Lieb. Ann.* 268, 1—129). Fortsetzung von *diese Berichte* XXV, Ref. 316.

4. Oxydationsproducte ungesättigter Säuren (S. 1—54). Die auf Veranlassung des Verfassers ausgeführten Versuche Regel's (*diese Berichte* XX, 415) haben ergeben, dass durch vorsichtige Oxydation mit Chamäleon in alkalischer Lösung aus der α - und aus der β -Hydropiperinsäure d. i. $CH_2 \cdot O_2 \cdot C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ und $CH_2 \cdot O_2 \cdot C_6H_5 \cdot CH_2CH_2CH : CH \cdot CO_2H$ (also einer $\beta\gamma$ - und einer $\alpha\beta$ - ungesättigten Säure) Dioxysäuren entstehen, welche je nach ihrer Constitution ein ganz verschiedenes Verhalten zeigen: die aus der $\alpha\beta$ - ungesättigten Säure erhaltene erwies sich als eine ganz beständige Dioxysäure, während die aus der $\beta\gamma$ - ungesättigten Säure gewonnene schon beim Ansäuern der alkalischen Flüssigkeit in ein

neutrales Oxylacton übergang. — Die weiter unten mitgetheilten Versuche lassen ersehen, dass andere $\alpha\beta$ - resp. $\beta\gamma$ - ungesättigte Säuren einfacherer Constitution sich bei der Oxydation mit Chamäleon in alkalischer Lösung ganz analog den Hydropiperinsäuren verhalten, so dass also das Verhalten der Oxydationsproducte es ermöglicht, diese beiden Arten ungesättigter Säuren von einander zu unterscheiden und auch in Gemengen neben einander zu erkennen. — Zwischen den $\beta\gamma$ - ungesättigten und den $\gamma\delta$ - ungesättigten Säuren (z. B. Allylessigsäuren, vergl. Abhandlg. No. 4) liess sich ein Unterschied bei der Oxydation (und auch bei anderen Reactionen) nicht erkennen. — Aus der Hydrosorbinsäure (Abhandlg. No. 5) bilden sich merkwürdigerweise zwei isomere Oxylactone, von denen das eine durch Kochen der alkalischen Lösung theilweise in das andere übergeht: liegen hier geometrische Isomerien vor? oder ist die Hydrosorbinsäure nicht einheitlich? Indess auch aus der unzweifelhaft einheitlichen Phenylisocrotonsäure (Abhandlg. No. 6) entstanden 2 ganz verschiedene Oxylactone. Ferner ist interessant, dass die beiden Crotonsäuren (Abhandlg. No. 1) zwei ganz verschiedene Dioxysäuren liefern, welche beide nicht in Oxylactone übergehen, und von welchen der aus der Isocrotonsäure erhaltliche sich durchaus nicht von Hanriot's Dioxylbuttersäure $\text{CH}_2(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \text{CO}_2 \text{H}$ (aus α -Chlorhydrin und Cyankalium etc.) unterscheidet. — Die Oxydationen verlaufen im Allgemeinen ziemlich glatt: als Nebenproducte treten bald Oxalsäure, bald Bernsteinsäure, auch Aldehyde und in der aromatischen Reihe auch Benzoësäure auf. Folgen die einzelnen Untersuchungen.

1. Crotonsäure und Isocrotonsäure, von Ewald Kochs (S. 7—22). Die aus der festen Crotonsäure erhaltliche Dioxylbuttersäure $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$ krystallisirt aus Wasser in Prismen, schmilzt wasserfrei bei $74-75^\circ$ und liefert die Salze $\bar{\text{A}}_2 \text{Ca}$ (sehr leicht löslich, glasartig), $\bar{\text{A}}_2 \text{Ba} + 2 \text{H}_2\text{O}$ (mikrokrystallinisch), $\bar{\text{A}} \text{Ag}$ (Blättchen). Aus der Isocrotonsäure entsteht Isodioxylbuttersäure, welche flüssig ist und die Salze $\bar{\text{A}}_2 \text{Ca}$ und $\bar{\text{A}}_2 \text{Ba}$ (sehr leicht löslich, amorph), sowie $\bar{\text{A}} \text{Ag}$ (Nädelchen) liefert; durch Erhitzen auf 100° gehen beide Dioxysäuren in amorphe complicirte Anhydride $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_5$ ($= 2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_4 - 3\text{H}_2\text{O}$) über.

2. Aethylcrotonsäure, von Rudolf Ruer (S. 22—27). Diese Säure (Schmp. 41.5°) wurde oxydirt zu Isohexerinsäure $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_4$ (aus Benzol-Ligroïn in Blättchen vom Schmp. $95-96^\circ$), welche die Salze $\bar{\text{A}}_2 \text{Ca} + 3 \text{H}_2\text{O}$ (Warzen), $\bar{\text{A}}_2 \text{Ba}$ (wasserlösliches Gummi), $\bar{\text{A}}_2 \text{Zn} + \text{H}_2\text{O}$ (krystallinisch) bildet und auffallender Weise mit der von Fittig und Howe aus Aethylcrotonsäuredibromid erhaltlichen Hexerinsäure (Schmp. 141°) nicht identisch ist.

3. Zimmtsäure, von Rudolf Ruer (S. 27—32). Die Säure wird oxydirt zu Phenylglycerinsäure, welche bei 141—142° unter geringem Zerfall schmilzt und die Salze $\bar{A}_2 \text{Ca} + 4 \text{H}_2 \text{O}$ (Blättchen), $\bar{A}_2 \text{Ba} + 2 \text{H}_2 \text{O}$ (Pulver) bildet.

4. Allylessigsäure, von Karl Urban (S. 32—38). Bei der Oxydation wurde Bernsteinsäure und Oxyvalerolacton $\text{C}_5 \text{H}_8 \text{O}_4$ (wahrscheinlich $\text{CH}_2(\text{OH}) \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{O}$) erhalten. Letzteres siedet bei 300—301°, ist leicht in Wasser, schwer in Aether löslich, reagirt in wässriger Lösung allmählich sauer und liefert, mit starken Basen gekocht, Salze der entsprechenden Dioxyvaleriansäure, z. B. $(\text{C}_5 \text{H}_9 \text{O}_4)_2 \text{Ba}$ (Syrup), $(\text{C}_5 \text{H}_9 \text{O}_4)_2 \text{Ca}$ (Krystallkruste); das Silbersalz $\text{C}_5 \text{H}_9 \text{O}_4 \text{Ag}$ bildet Blättchen oder Nadelchen.

5. Hydrosorbinsäure giebt nach J. Hillert (S. 38—44) bei der Oxydation neben Bernsteinsäure eine neutrale Flüssigkeit, aus welcher durch Kochen mit Baryhydrat zwei Barytsalze: ein krystallisirtes, in Alkohol unlösliches (I) und ein amorphes, in Alkohol lösliches (II) hervorgehen. Aus I wird durch Zusatz von Salzsäure Oxycaprolacton $\text{C}_6 \text{H}_{10} \text{O}_3$, eine wasserlösliche Flüssigkeit, erhalten (Salze der Dioxycaprönsäure: $(\text{C}_6 \text{H}_{11} \text{O}_4)_2 \text{Ba}$, $(\text{C}_6 \text{H}_{11} \text{O}_4)_2 \text{Ca}$ und $\text{C}_6 \text{H}_{11} \text{O}_4 \text{Ag}$, sämmtlich krystallisirt). Aus II gewinnt man Isocaprolacton $\text{C}_6 \text{H}_{10} \text{O}_3$, gleichfalls ein dickes Oel, welches mit starken Basen amorphe Salze der Isodioxycaprönsäure liefert. Die Dioxycaprönsäure geht durch Kochen mit Barytlösung theilweise in die Isodioxycaprönsäure über.

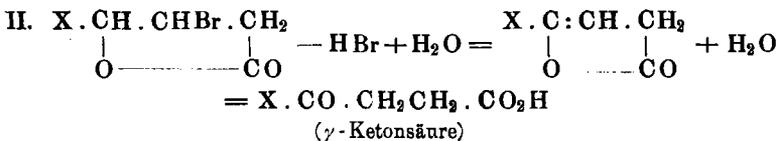
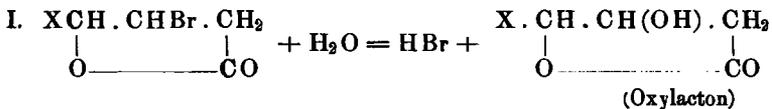
6. Phenylisocrotonsäure wird nach Paul Obermüller (S. 44—50) oxydirt zum Phenylxybutyrolacton $\text{C}_{10} \text{H}_{10} \text{O}_3$, welches aus Aether in Nadeln mit $\frac{1}{2}$ Mol. Wasser krystallisirt, bei 76° schmilzt, im Vacuum oder Exsiccator unter theilweiser Abgabe des Wassers zerfließt und durch Barytwasser in Phenylldioxybuttersäure $\text{C}_6 \text{H}_5 \text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2 \text{CO}_2 \text{H}$ übergeht; letztere krystallisirt aus Aether in Tafeln (monosymmetrisch), schmilzt bei 117°, geht beim Kochen ihrer wässrigen Lösung (besonders rasch nach Zusatz eines Tropfens Salzsäure) in das Lacton zurück und liefert die Salze $\bar{A}_2 \text{Ba} + \text{H}_2 \text{O}$ und $\bar{A}_2 \text{Ca}$ in Blättchen und $\bar{A} \text{Ag}$ in Flocken.

7. Hydrocinnamylacrylsäure liefert nach Ernst Mayer (S. 50—54) bei der Oxydation Phenylxyvalerolacton $\text{C}_{11} \text{H}_{12} \text{O}_3$, welches aus Chloroform-Ligroin in Tafeln vom Schmp. 61.5° anschießt und durch Kochen mit Basen Salze der Phenylldioxyvaleriansäure liefert: letztere geht im freien Zustande (krystallinisch) leicht wieder in das Lacton zurück und bildet die krystallisirten Salze $\bar{A}_2 \text{Ba}$, $\bar{A}_2 \text{Ca} + \text{H}_2 \text{O}$ und $\bar{A} \text{Ag}$.

5. Die Zersetzung der Dibromide ungesättigter Säuren beim Erwärmen mit Wasser und in schwach alkalischer Lösung (S. 55—92) ist im Anschluss an die vorangehende Abhandlung studirt worden und zwar beschränkt sich die Untersuchung auf die $\beta\gamma$ - und die für $\gamma\delta$ - gehaltenen ungesättigten Säuren, weil die Zersetzung der Dibromide in $\alpha\beta$ -Säuren bereits früher klargelegt worden ist. Es zeigte sich, dass, wie in vielen Fällen, auch bei diesen Versuchen im Allgemeinen die gleichen Producte entstehen, ob die Dibromide mit Wasser gekocht werden, oder ob man ihre Natriumsalze in schwach alkalischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur stehen lässt. Während aber die $\alpha\beta$ -Dibromide fast immer in Kohlensäure und gebromte Kohlenwasserstoffe etc. zerfallen, entsteht aus den $\beta\gamma$ - und $\gamma\delta$ -Verbindungen als erstes Zersetzungsproduct leicht und glatt ein gebromtes Lacton



Kocht man aber länger, oder lässt man die alkalische Lösung länger stehen, so bilden sich in zwei nicht successive, sondern neben einander verlaufenden Reactionen Oxylactone und γ -Ketonsäuren:



Die in Gleichung II angenommene intermediäre Bildung eines ungesättigten Lactons liess sich bei der Hydrocinnamylacrylsäure (siehe Abhandlung No. 4) thatsächlich erweisen. — Die untersuchten Dibromide zeigen in ihrem Verhalten aber insofern Unterschiede, als bei den der Fettreihe angehörenden Körpern hauptsächlich Oxylactonbildung, bei den aromatischen Dibromiden hauptsächlich (und durch Anwendung von siedendem Wasser ausschliesslich) Ketonsäurebildung eintritt. Auch die intermediär auftretenden aromatischen Bromlactone gehen völlig in Ketonsäure über. — Die, wie angegeben, gewonnenen Oxylactone sind meist identisch mit den durch Oxydation der ungesättigten Säuren (vergl. die vorangeh. Abhandlung) erhaltenen Lactonen: allerdings entsteht aus Hydrosorbinsäuredibromid (siehe Abhandlung No. 2) nur eines der früher (siehe oben) beschriebenen Oxylactone; merkwürdigerweise wird aus Phenylisocrotonsäuredibromid durch kochendes Wasser ein Bromlacton, dagegen in alkalischer

Lösung neben diesem noch ein zweites Bromlacton erhalten, und überdies tritt letzterenfalls noch ein Oxylacton auf, welches von dem früher (vorige Abhandlung von Obermüller) beschriebenen verschieden ist. — Aus den einzelnen Untersuchungen sei Folgendes angeführt.

1. Allylessigsäure, von Karl Urban; (S. 60–67). Das daraus erhaltliche Dibromid, die Dibromvaleriansäure (aus Ligroin in vierseitigen Tafeln vom Schmp. 58°), liefert Bromvalerolacton (flüssig), welches durch längeres Kochen mit Wasser in Urban's Oxyvalerolacton (siehe oben Abhandlung 4, 4) und Lävulinsäure $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ übergeht.

2. Hydrosorbinsäure, von J. Hillert (S. 67–71). Aus ihrem Dibromid entsteht das früher (s. oben Abhandlung 4, 5) erwähnte Isocaprolacton und Homolävulinsäure $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$, welche bei $32-33^{\circ}$ (oder höher?) schmilzt und die krystallisirten Salze $\bar{\text{A}}_2\text{Ca} + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ und $\bar{\text{A}}\text{Ag}$ liefert.

3. Phenylisocrotonsäure, von Paul Obermüller und Christian Schiffer (S. 71–85). Ihr Bromid, die Phenyldibrombuttersäure vom Schmp. 138° verhält sich, wie folgt. a) durch *kochendes Wasser* wird es glatt zerlegt in Phenylbrombutyrolacton (aus Schwefelkohlenstoff in monosymmetrischen Tafeln vom Schmp. 70°), welches durch weiteres Kochen mit Wasser in die bei 116° schmelzende Benzoylpropionsäure $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ übergeht. b) *In schwach alkalischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur* stehen gelassen verwandelt sich das Dibromid in gelbe bis rothbraune dickflüssige Körper, welche zwei schön krystallisirende Verbindungen einschliessen, nämlich Phenylisobrombutyrolacton und Phenylisooxybutyrolacton: ersteres, $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{BrO}_2$, krystallisirt (monosymmetrisch) aus Schwefelkohlenstoff, schmilzt bei 76° und verwandelt sich durch Kochen mit Wasser in Benzoylpropionsäure; letzteres $\text{C}_{10}\text{H}_9(\text{OH})\text{O}_2$ krystallisirt (monosymmetrisch), schmilzt bei $93-94^{\circ}$ und giebt beim Kochen mit Basen Salze der Phenylisodioxybuttersäure, z. B. $(\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_4)_2\text{Ba}$, ein krystallinisches Pulver.

4. Hydrocinnamylacrylsäure; von Jacob Stern (S. 86 bis 92). Ihr Dibromid, die Phenyldibromvaleriansäure vom Schmelzpunkt $109-110^{\circ}$ zersetzt sich in schwach alkalischer Lösung in Phenylbromvalerolacton $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{BrO}_2$, welches aus Chloroform und Ligroin in Nadeln krystallisirt, unter Röthung und Zerfall bei $139-140^{\circ}$ schmilzt und durch Kochen mit Wasser zerfällt in Phenylangelicalacton $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_2$ (pfefferminzähnlich riechendes Oel) und Phenyllävulinsäure $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$. Letztere krystallisirt aus Chloroform-Ligroin in Nadeln vom Schmp. $55-56^{\circ}$, liefert die krystallisirten Salze $\bar{\text{A}}_2\text{Ca} + 6\text{H}_2\text{O}$, $\bar{\text{A}}_2\text{Ba} + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ und $\bar{\text{A}}\text{Ag}$, bildet sich noch leichter durch Erwärmen von Phenylbrom-

valerolacton und 1 Mol. Soda in verdünnter Lösung und wird durch Natriumamalgam zu Phenylvalerolacton (aus Chloroform in Krystallen vom Schmp. 33°; vergl. die folgende Abhandlung) reducirt.

6. Weitere Beiträge zur Kenntniss der Hydrocinnamethylacrylsäure; von Jacob Stern (S. 92—96). Die genannte Säure addirt Bromwasserstoff unter Bildung von γ -Phenylbromvaleriansäure $C_6H_5CH_2CHBrCH_2CH_2CO_2H$ (aus Chloroform-Ligroin in Prismen vom Schmp. 58—59°), welche sich durch Kochen mit Wasser oder durch Zusammenbringen mit Sodalösung in das bei 33° schmelzende Phenylvalerolacton (siehe vorige Abhandlung) verwandelt. Letztere liefert mit starken Basen gekocht Salze der Phenylxyvaleriansäure $C_{11}H_{14}O_3$, welche aus 60—70° warmem Wasser in Nadelchen krystallisirt, bei 101—102° unter Zersetzung schmilzt, über Schwefelsäure erst nach 3—4 Wochen in das Lacton zurückgeht und die Salze \bar{A}_2Ba und \bar{A}_2Ca (amorph) und $\bar{A}Ag$ (krystallinisch) liefert.

7. Zur Kenntniss der Tetrolsäure, von M. C. Clutterback, (S. 96—110). — a) Durch *Natriumamalgam* soll die genannte Säure nach Aronstein und Holleman (*diese Berichte* XXII, 1183) in feste Crotonsäure übergehen; dies ist nach den Versuchen des Verfassers jedoch nicht der Fall: die Säure bleibt vielmehr, gleichgültig ob die Reduction bei gewöhnlicher Temperatur oder bei 100° versucht wird, unverändert; sie ist übrigens (im Gegensatz zur Angabe im Beilstein) mit Wasserdampf schwer flüchtig. — b) *Brom* vereinigt sich mit Tetrolsäure zu Dibromcrotonsäure, welche nach Pinner (*diese Berichte* XIV, 1081) bei 95—97°, nach Michael und Pendleton (*Journ. pr. Chem.* 38, 2) bei 94° schmilzt; Verfasser erhielt dagegen (in Schwefelkohlenstoff- oder besser in Chloroformlösung bei 0°) eine bei 119.8—120.4° schmelzende Dibromcrotonsäure $C_4H_4Br_2O_2$, welche in rhomboëderähnlichen Krystallen (monosymmetrisch) anschiesst, sich unzersetzt langsam schon bei 100° verflüchtigt, die krystallisirten Salze $\bar{A}Ag$ und $\bar{A}_2Ba + 3H_2O$ bildet und durch Natriumamalgam quantitativ in Tetrolsäure zurückverwandelt wird. Wird die Tetrolsäure mit 2 Mol. Brom in Chloroformlösung wochenlang auf 100° erhitzt, so entsteht kein Tetrabromid, sondern u. A. eine geringe Menge von Tribromcrotonsäure $C_4H_3Br_3O_2$, welche aus Chloroform in Krystallen vom Schmp. 131.5°—132° anschiesst. c) *Bromwasserstoff* vereinigt sich nach Michael und Brown mit Tetrolsäure zu Monobromcrotonsäure vom Schmp. 94.5—95° (Verfasser beobachtete den Schmp. 93.5°), deren Barytsalz nach jenen Autoren mit 1, nach dem Verfasser mit 2 Mol. Wasser krystallisirt.

8. Ueber einige neue δ -Lactone, von Constantin Christ, (S. 110—129). Um zu prüfen, ob — ähnlich wie bei den γ -Lactonen — so auch bei den δ -Lactonen die Fähigkeit, sich mit Wasser zu

verbinden, mit zunehmendem Kohlenstoffgehalt successive abnimmt, hat Verfasser zwei neue δ -Lactone, das γ -Aethyl- und das γ -Benzyl-capro- δ -lacton dargestellt und untersucht. Der eingeschlagene Weg war durch Wolff's Arbeit über das Capro- δ -lacton (*diese Berichte* XVI, 410) vorgezeichnet.

1. γ -Aethylcapro- δ -lacton, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{O}$.

Durch Spaltung des rohen α -Aethylacetoglutarsäureesters $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} > \text{C} < \text{C}_2\text{H}_5$
 $\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2 > \text{C} < \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ (Flüssigkeit), welcher aus Natrium-äthylacetessigester und β -Jodpropionsäureester bereitet wird, mittelst verdünnter, kochender Salzsäure erhält man γ -Aethyl- γ -aceto-buttersäure $\text{CH}_3\text{COCH}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$, welche unter 10 mm Druck bei 173—174° und bei gewöhnlichem Luftdruck unter geringem Zerfall zwischen 279—281° siedet, sich in ca. 18 Vol. kalten Wassers löst, die Salze $\bar{\text{A}}\text{Ba}$ (Nadelchen), $\bar{\text{A}}\text{Ca}$ (Wärzchen) und $\bar{\text{A}}\text{Ag}$ (käsigt) liefert und durch Natriumamalgam zu γ -Aethyl-capro- δ -lacton reducirt wird. Letzteres siedet bei 254—255°, ist völlig neutral, riecht schwach aromatisch, hat $d_4^{20} = 1.0804$, löst sich in 28 Vol. kalten Wassers, ist mit Dampf flüchtig und giebt mit starken Basen Salze der γ -Aethyl- δ -oxycapronsäure, welche im freien Zustande ein Oel darstellt und nur bei niedriger Temperatur beständig zu sein scheint. ($[\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_3]_2\text{Ba}$ in Nadeln, $(\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_3)_2\text{Ca}$ in Wärzchen, $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_3\text{Ag}$ krystallinisch). Gegen Wasser verhält sich das neue δ -Lacton genau so wie Wolff's Capro- δ -lacton: die wässrige Lösung nahm nämlich allmählich saure Reaction an, das Lacton ging theilweise in die Säure über, und zwar wurde ein Gleichgewichtszustand erreicht, als 33.1 pCt. Säure auf 66.9 pCt. Lacton vorhanden waren, während Wolff für Capro- δ -lacton das Verhältniss 35:65 pCt. gefunden hat. Im Gegensatz zu Capro- δ -lacton, welches aus Luft Wasser anzieht und dann bald sauer reagirt, bleibt das γ -Aethylderivat neutral.

2. γ -Benzyl-capro- δ -lacton



(3 g) wurde analog der γ -Aethylverbindung (s. oben) aus Natriumbenzylacetessigester (110 g) etc. erhalten und durch Ueberführung in das amorphe Barytsalz der Benzylloxycapronsäure $(\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{O}_3)_2\text{Ba}$ gereinigt. Das neue Lacton siedet bei 216—218° und 15 mm Druck, krystallisirt in Nadelchen, schmilzt bei 54—56° (event. höher) und löst sich wenig in kaltem, besser in heissem Wasser; die wässrige Lösung reagirt auch nach dem Erwärmen noch neutral und lässt beim Erkalten das Lacton wieder ausfallen.

Gabriel.

Ueber das Rothwerden der Carbolsäure, von Wilh. Hankó (*Mathem. und Naturw. Berichte von Ungarn* Bd. IX, 170). Das Rothwerden der Carbolsäure beruht hauptsächlich auf Oxydation. Chemisch reine Carbolsäure (so beispielsweise die absolut reine »synthetische« der Badischen Anilin- und Sodafabrik) verwandelt sich beim Erhitzen unter möglichst grossem Luftzutritt (häufigem Umschmelzen) in einen dunkelrothen, dichten, zähen Körper, dessen Färbekraft bedeutend ist: 1 : 200.000. Das Rothwerden rührt nicht von Nebenbestandtheilen: Thiophen (Bidet), Kreosol, Parakresol, her; die Anwesenheit einiger Metalle, besonders Kupfer, Eisen, Blei, mehr noch deren Salze, sowie Ammoniak und Ammoniumchlorid, beschleunigt dasselbe. Gepulvertes trocknes Zinnchlorid, sowie metallisches Zinn dagegen verhindert das Rothwerden bezw. hebt die Rothfärbung auf. — Farbenreactionen sind: Kupfersalze färben gelb, Kupfer und Ammoniumchlorid prächtig roth, Ammoniak unoxydirte Carbolsäure blau, oxydirte lila, concentrirte Schwefelsäure dunkelblau, Zinnchlorür hellsmaragdgrün, Zinnchlorür und Schwefelsäure dunkelsmaragdgrün.

Virchow.

Physiologische Chemie.

Zusammensetzung und Nährwerth der Knollen von Stachys tuberosa (Naud), von Stromer und Stift (*Mitth. d. chem.-techn. Versst. d. Centralvereins für Rübenzucker-Industrie i. d. Oesterr.-Ung. Monarchie* XXXIX, XI). Die aus Japan stammenden Wurzelknollen einer zur Familie der Labiate gehörigen, in Frankreich als »Crosnes du Japon« auf den Markt gebrachten Pflanze sind der Kartoffel ähnlich, aber leichter verdaulich und besitzen einen höheren Gehalt an stickstoffhaltigen Substanzen. Sie enthalten kein Stärkemehl, sondern ein krystallisirtes Kohlehydrat: die Stachyose. Diese (zu den Polysacchariden von Tollens zu rechnen) hat die Formel $C_{18}H_{32}O_{16} + 3H_2O$ und die spec. Drehung $[\alpha]_D = \mp 146.7$ bis 148.8° . Der Wassergehalt beträgt 78 pCt. In der Trockensubstanz befinden sich: Stachyose 63.5 pCt., Eiweiss 5.3 pCt., N-haltige Nicht-Eiweisssubstanzen 14.3 pCt.

Das Verhältniss der Stickstoffsubstanzen ist folgendes: Eiweiss 19.0 pCt., Nuclein 8.1 pCt., Ammoniak 7.8 pCt., Amido-Säureamide 43.0 pCt., Amidosäuren 16.3 pCt., nicht näher zu charakterisirende Bestandtheile 5.8 pCt.

Virchow.