

Organische Chemie.

Untersuchungen über Alloisomerie. Ueber die Addition von Brom zu Acetylendicarbonsäure und deren Aethyläther, von A. Michaël (*Journ. f. prakt. Chem.* 46, 209—233). Die Bildung von Dibromfumarsäure aus Acetylendicarbonsäure und Brom hatte Wislicenus (*diese Berichte* XXI, Ref. 501; vergl. auch *diese Berichte* XXII, Ref. 51 ff.), als seiner Theorie von der »geometrischen Constitution« der Crotonsäuren widersprechend, nicht als einfache Addition, sondern als einen complicirten, unter der wesentlichen Mitwirkung des Bromwasserstoffs zu Stande kommenden Process hingestellt; Verfasser findet nun in Uebereinstimmung mit der früher von ihm ausgesprochenen Anschauung, dass, wenn man Brom im zerstreuten Tageslicht auf eine verdünnte wässrige Lösung von Acetylendicarbonsäure wirken lässt, neben geringen Mengen von Nebenproducten etwa 70 pCt. Dibromfumarsäure und etwa 30 pCt. Dibrommaleinsäure entstehen. Die Dibromfumarsäure lässt sich in Form ihres löslichen Bleisalzes gut von der Dibrommaleinsäure, der Monobromfumarsäure und Monobrommaleinsäure trennen. Weitere Versuche ergaben, dass unter den Umständen, wo Acetylendicarbonsäure und verdünnter Bromwasserstoff Bromfumarsäure liefern, die Brommaleinsäure ganz unverändert bleibt, jene mithin nicht aus dieser entstehen kann. Acetylcarbonensäureäthylester addirt in Chlorkohlenstofflösung Brom vollkommen glatt. Der hierbei entstehende Dibromfumarsäureester, Schmp. 67 bis 68°, wird in ätherischer Lösung von blankem Zink leicht und glatt in Acetylendicarbonsäureester übergeführt. — Eine Kritik der Untersuchung Wislicenus' über die Zersetzung der Aepfelsäure bei verschiedenen Temperaturen (*diese Berichte* XXI, Ref. 503) s. im Original.

Schotten.

Ueber die Einwirkung von Natriumäthylat auf Dibrombernsteinsäureäther, von A. Michaël und C. C. Maisch (*Journ. f. prakt. Chem.* 46, 233—235). Verfasser haben durch Einwirken lassen von Natrium auf eine ätherische Lösung von Dibrombernsteinsäureester ein bromfreies Product nicht erhalten können, dagegen bei Zusatz von Natriumäthylat einen unter 20 mm Druck bei 149° siedenden Diäthoxylbernsteinsäureester erhalten, offenbar denselben Körper, den Pum (*diese Berichte* XXI, Ref. 658) als Acetylendicarbonsäureester angesprochen hat.

Schotten.

Ueber die Crotonsäuren und Derivate derselben, von A. Michaël und O. Schulthess (*Journ. f. prakt. Chem.* 46, 236—266).

Wenn Chlor oder Brom bei Sonnenlicht oder hellem zerstreuten Tageslicht auf in Chlorkohlenstoff gelöste Allocrotonsäure einwirkt, entstehen die von Wislicenus (*diese Berichte* XXII, Ref. 52) beschriebenen flüssigen Additionsproducte nicht. Die abweichenden Ergebnisse werden in der Weise erklärt, dass Wislicenus eine mit 25 pCt. fester Säure vermischte flüssige Crotonsäure gehabt habe. Auch bezüglich der Zersetzung der Dichlor- und Dibrombuttersäure durch Alkalien sind die Verfasser zu abweichenden Resultaten gelangt. Ein Weg zur Herstellung reiner flüssiger Crotonsäure wird angegeben; er geht von der grösseren Löslichkeit des allocrotonsäuren Natriums in Alkohol aus. Letzteres löst sich in 16, das Natriumsalz der festen Crotonsäure erst in 380 Theilen absoluten Alkohols. Schotten.

Ueber die Bildung von fester Crotonsäure bei der Reduction von Allo- α -brom- und chlorcrotonsäure, von A. Michaël (*Journ. f. prakt. Chem.* 46, 266—272.) Im Widerspruch mit Angaben von Wislicenus (*Lieb. Ann.* 248, 290 u. 352) findet der Verfasser, dass bei der Reduction von Allo- α -bromcrotonsäure mit Natriumamalgam in saurer Lösung feste Crotonsäure als Hauptproduct entsteht. Auch bei der Reduction der Allo- α -chlorcrotonsäure dürfte mehr feste, als flüssige Crotonsäure entstehen. Schotten.

Zur Kenntniss der Addition von Brom und Chlor zu fester Crotonsäure, von Abbott Michaël (*Journ. f. prakt. Chem.* 46, 273—285). Die vorliegenden Versuche haben zu dem, von demjenigen von Wislicenus (*Lieb. Ann.* 248, 281 ff) abweichenden Ergebniss geführt, dass es auf den schnellen oder langsamen Zusatz des Chlors oder Broms nicht ankommt und dass neben der $\alpha\beta$ -Dichlor-, bezw. Dibrombuttersäure immer etwa 10 pCt. Allo- $\alpha\beta$ -dichlorbuttersäure, bezw. etwa 3 pCt. Allo- $\alpha\beta$ -dibrombuttersäure entsteht, aus welchen durch Einwirkung von Alkali in der Kälte α -Chlor-, bezw. α -Bromcrotonsäure gebildet wird. Schotten.

Ueber einige Molecularverbindungen der Amine, von W. Rudnew (*Journ. f. prakt. Chem.* 46, 305—316). Lässt man moleculare Mengen von tertiärem Butylchlorid oder Amyljodid und tertiärem Butylamin im zugeschmolzenen Rohr mehrere Tage bei gewöhnlicher Temperatur zusammen stehen, so erhält man in beiden Fällen Krystalle einer Verbindung von zwei Molekülen Butylamin und einem Molekül Jodwasserstoff. Bei der Einwirkung von tertiärem Butyljodid auf Tertiäramylamin bildet sich die analog zusammengesetzte Verbindung des Amylamins neben merklichen Mengen jodwasserstoffsäuren Butylamylimids. Die Reaction zwischen Isobutyljodid und Isobutylamin geht auf dieselbe Weise vor sich, wie zwischen tertiärem Butyljodid und tertiärem Amylamin, nur mit dem Unterschied, dass mehr

Diisobutylimid entsteht. In den genannten Verbindungen wird das Jod als dreiwertig zwischen zwei Stickstoffatomen stehend angenommen, der Stickstoff fünfwertig.

Schotten.

Ueber die Methylnaphtaline, von G. Wendt (*Journ. f. prakt. Chem.* 46, 317 — 327). Verfasser hat, wie Wichelhaus (*diese Berichte* XXIV, 3918), die beiden Methylnaphtaline durch allmähliches und theilweises Schmelzen des gefrorenen Gemisches getrennt. α -Methylnaphtalin wird als schwach gelbliches, an der Luft und im Licht unveränderliches Oel beschrieben, Schmp. — 22°, Sdp. 240 — 243° unter 759 mm Druck, spec. Gew. 1.005 bei 19°; β -Naphtylamin als aus Alkohol in Blättern krystallisirend, Schmp. 32.5°, Sdp. 241—242° unter 759 mm Druck. Jedes der isomeren Methylnaphtaline bildet, mit der äquimolekularen Menge conc. Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur geschüttelt, zwei isomere Monosulfosäuren, welche zunächst vermöge der verschiedenen Löslichkeit der Baryt- und Bleisalze von einander getrennt werden.

Schotten.

Condensation von β -Diketonen mit Harnstoff und Thioharnstoff, von P. Evans [Vorl. Mitthl.] (*Journ. f. prakt. Chem.* 46, 352). Die Condensationen vollziehen sich in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von wenig Salz- oder Schwefelsäure. 1 Mol. Acetylaceton verbindet sich in Gegenwart von wenig Salzsäure mit 2 Mol. Harnstoff oder Thioharnstoff unter Ausscheidung von 2 Mol. Wasser; in Gegenwart von mehr Salzsäure mit 1 Mol. Harnstoff, ebenfalls unter Austritt von 2 Mol. Wasser. In allen Fällen entstehen die Salze der bezeichneten Verbindungen als krystallisirte Körper. Benzoylaceton und Harnstoff condensiren sich viel schwieriger. Die direct entstehende Verbindung von gleich viel Molekülen beider minus 1 Mol. Wasser spaltet unter dem Einfluss von Alkali nochmals Wasser ab.

Schotten.

Ueber die Verbrennungswärme der Glycolsäure, von Berthelot (*Compt. rend.* 115, 393). Die Verbrennungswärme der Glycolsäure berechnet sich nach den Versuchszahlen von Longuinine (*Ann. chim. phys.* [6] 23, 210 — 213) zu + 166.0 (nicht 186.0) Cal. Demnach entwickelten sich bei der Umwandlung der Essigsäure in Glycolsäure + 40.2 (nicht 20.6; *Compt. rend.* 115, 352) und bei der Umwandlung der Essigsäure in Glycolsäure + 79.3 = 2 \times 39.7 Cal.

Gabriel.

Einwirkung des Broms bei Anwesenheit von Bromaluminium auf ringförmig constituirte Kohlenwasserstoffe, von W. Markownikoff (*Compt. rend.* 115, 440—442). Die Einwirkung des Broms auf Naphtene bei Gegenwart von Bromaluminium erstreckt sich bei gewöhnlicher Temperatur wesentlich auf die Wasserstoffatome des

Ringes, welcher dabei in den Benzolring übergeht und dann alle Wasserstoffatome gegen Brom austauscht, während die Seitenketten intact bleiben. Doch macht das einfachste Naphten, Hexahydrobenzol, eine Ausnahme, insofern es statt Hexabrombenzols ein anderes Bromproduct liefert. Bis jetzt glückten die Versuche nur bis zu dem Kohlenwasserstoff C_9H_{18} , während die Dekanaphtene zwar lebhaft reagierten, aber nur harzige Producte lieferten. — Aus Hexahydropropylbenzol wurde eine krystallisirte Verbindung, $C_9H_9Br_3$ vom Schmp. 230° erhalten. — Enthalten die Kohlenwasserstoffe nur Methylseitenketten, so beschränkt sich die Wirkung des Broms und Bromaluminiums nicht immer auf die Bildung des entsprechenden Benzolderivates, vielmehr wurde auch eine Atomwanderung beobachtet: so entstand aus Octonaphten (Hexahydro-*m*-xylol) stets Tetrabrom-*p*-xylol. — Unter denselben Bedingungen wirkt das Brom ferner auf die chlorirten Naphtene (wahrscheinlich auch auf andere Naphtenderivate) und auf die Paraffine ein. Eine lebhaft einwirkende des Broms auf C_7H_{14} und C_8H_{16} bei Anwesenheit von Chloraluminium hat auch Maquenne (*Compt. rend.* 114, 1068; *diese Ber.* XXV, Ref. 504) beobachtet; vergl. auch Gustavson, (*Jahresber. f.* 1883). Vergl. d. folg. Ref.

Gabriel.

Ueber das Suberen, einen neuen Kohlenwasserstoff, von W. Markownikoff (*Compt. rend.* 115, 462—464). Das aus Suberonylalkohol, $C_8H_{12} : CH.OH$ und Jodwasserstoff bei $230 - 250^\circ$ entstehende, angebliche Heptamethylen, C_7H_{14} (*diese Berichte* XXIII, Ref. 282) geht durch Brom und Bromaluminium in Pentabromtoluol vom Schmp. 283° über, ist also identisch mit Heptanaphten resp. Hexahydrotoluol. Die Bildung dieses Naphtens ist der umlagernden Wirkung zuzuschreiben, welche der Jodwasserstoff oder wohl das Jod bei höherer Temperatur ausübt; wenn man nämlich Suberonyljodid, $C_7H_{13}J$, mit Zink und Salzsäure reducirt, so bildet sich neben einem ungesättigten Kohlenwasserstoff ein Kohlenwasserstoff vom Sdp. 117° [743 mm] und $d = 0.8253$, welcher durch Brom und Bromaluminium in Pentabromtoluol übergeht und Suberen genannt wird und vielleicht das wahre Hexamethylen darstellt.

Gabriel.

Einwirkung des Piperidins und Pyridins auf Cadmiumhalogenide, von Raoul Varet (*Compt. rend.* 115, 464—466). Bei 25° wurden erhalten $CdCl_2$ (resp. $CdBr_2$ resp. CdJ_2) + $2 C_5H_{11}N$, und $CdCl_2 + 2 C_5H_5N$, $CdBr_2 + 6 C_5H_5N$, $CdJ_2 + 6 C_5H_5N$; bei niedriger Temperatur entstanden $CdBr_2 + 3 C_5H_{11}N$ und $CdJ_2 + 3 C_5H_{11}N$.

Gabriel.

Identität des Cascarin mit Bhamnoxanthin, von T. L. Phipson (*Compt. rend.* 115, 474); vergl. *diese Berichte*, XXV, Ref. 730.

Gabriel.

Ueber Antimonylverbindungen des Pyrogallols, von H. Causse und C. Bayard (*Compt. rend.* 115, 507—509). In eine Lösung von 50 g Pyrogallol in 260 g gesättigter Kochsalzlösung giesst man allmählich eine filtrirte Lösung von 100 g Antimontrichlorid in 250 g gesättigter Kochsalzlösung und lässt das Gemisch einige Stunden lang stehen, worauf die flockige Fällung in ein Krystallpulver von $\text{OH} \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{O}_2 \cdot \text{Sb} \cdot \text{OH}$ übergeht. — Vermischt man die beiden Lösungen bei Wasserbadtemperatur, so entsteht eine der vorigen gleiche, neutrale Verbindung $\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_3\text{Sb}$. (Vergl. diesen Band S. 504).

Gabriel.

Ueber Weinsäureester, von P. Freundler (*Compt. rend.* 115, 509—512). Die nachstehenden Daten beziehen sich auf eine Schicht von 100 mm der genannten Ester, welche sämmtlich flüssig sind, mit Ausnahme des ersten, der im überschmolzenen Zustande gemessen wurde:

	Diacetyl- weinsäure	Dipropionyl- weinsäure	Dibutyryl- weinsäure
Methylester	$[\alpha]_D = -14.29$	$\alpha = -12$	$\alpha = -13$
Aethylester	$\alpha = +5.0$	$\alpha = +0.3$	$\alpha = -1.0$
n-Propylester	$\alpha = +13.5$	$\alpha = +7.9$	$\alpha = +5.4$
n-Butylester	$\alpha = +17.8$		
i-Butylester (primär) .	$\alpha = +11.3$	$\alpha = +9.2$	$\alpha = +7.1$

In jeder Reihe ist ein Glied, welches 2 gleich schwere Massen am asymmetrischen Kohlenstoffatom enthält: z. B. ist im Diacetylweinsäuremethylester $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} = 59 = \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3$: wären diese Massen genau auf die Spitzen des den Kohlenstoff repräsentirenden Tetraeders concentrirt, so müssten die betreffenden Verbindungen inactiv sein; dies ist nicht der Fall, und somit bestätigt sich Guye's Ansicht, der zufolge die optische Activität nicht blos von der Masse, sondern auch von der Atomgruppierung innerhalb des die Masse bildenden Complexes, d. h. von dem Hebelarm, an dem die Masse wirkt, abhängt.

Gabriel.

Einige Doppelsalze des Chinins hat E. Grimaux (*Compt. rend.* 115, 608—610) im Anschluss an seine frühere Untersuchung (s. diesen Band S. 727) aus basischem Chininsulfat $(\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2)_2\text{H}_2\text{SO}_4$ und den betreffenden Säuren dargestellt, nämlich: $\text{X}_2\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{HCl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Schmp. 120° , wasserfrei: $165—170^\circ$), $\text{X}_2\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{HBr} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{X}_2\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{HJ} + 2$ resp. $4\text{H}_2\text{O}$ (?). Ferner $\text{X}_2\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 2\text{HCl} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$; die entsprechenden HBr- resp. HJ-Verbindung enthält 7 resp. $6\text{H}_2\text{O}$.

Gabriel.

Zur Kenntniss der Terpene und der ätherischen Oele, von O. Wallach (21. Abhdl.; *Lieb. Ann.* 271, 285—311). (20. Abhdl. s. diesen Band 741).

I. Zur Charakteristik der Sesquiterpene (mitbearbeitet von W. Walker). Bekanntlich geben einige Terpene $C_{10}H_{16}$ wohlcharakterisirte Hydrate (Terpinhydrat und Terpeneol), welche durch Wasserentziehung in verschiedene isomere Kohlenwasserstoffe übergehen. Verfasser haben Versuche angestellt, ob für Sesquiterpene $C_{15}H_{24}$ eine ähnliche Reaction möglich ist. In der That liess sich leicht feststellen, dass Patchoulicampher, $C_{15}H_{26}O$ (Patchoulialkohol), unter genau denselben Bedingungen, unter denen Terpeneol, $C_{10}H_{18}O$, in $C_{10}H_{16}$ übergeht, also schon durch kochende verdünnte Säuren sich in Patchoulen, $C_{15}H_{24}$, verwandelt. Eine Rückverwandlung des letzteren in das Hydrat missglückte jedoch. Dagegen konnte aus dem im Nelkenöl (auch im Copaivaöl) enthaltenen Caryophyllen, $C_{15}H_{24}$ (Sdp. zwischen $250-260^{\circ}$), durch Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure und Eisessig ein neuer Alkohol, $C_{15}H_{25}.OH$, erhalten werden, welcher bei $287-289^{\circ}$ siedet, in Nadeln sublimirt, bei 96° schmilzt, sich durch Phosphorhalogenide in $C_{15}H_{25}.Cl$ (Schmp. 63° , Sdp. $293-294^{\circ}$), $C_{15}H_{25}.Br$ (Schmp. $61-62^{\circ}$) und $C_{15}H_{25}.J$ (Schmp. 61°), und durch Salpetersäure in den Ester $C_{15}H_{25}O.NO_2$ (Prismen vom Schmp. 96°) überführen lässt. Das Jodid, $C_{15}H_{25}.J$, (s. vorher) liefert, in ätherischer Lösung mit Natrium behandelt, einen Kohlenwasserstoff, $C_{30}H_{50}$, vom Sdp. $225-230^{\circ}$ (13 mm) und vom Schmp. $120-135^{\circ}$. Durch Phosphorsäureanhydrid wird der neue Alkohol in einen neuen Kohlenwasserstoff, $C_{15}H_{24}$ (Cloven), (Sdp. $261-263^{\circ}$, $d_{18^{\circ}} = 0.930$, $n_D = 1.50066$) verwandelt. — Ein hydrirtes Sesquiterpen, $C_{15}H_{28}$ (Sdp. $257-260^{\circ}$, $d_{18^{\circ}} = 0.872$, $n_D = 1.47439$), wurde durch Reduction aus dem bei 118° schmelzenden Bichlorhydrat, $C_{15}H_{24}.2HCl$, des bekannten, verbreiteten links drehenden Sesquiterpens gewonnen.

Nunmehr können wenigstens einige Kohlenwasserstoffe, $C_{15}H_{24}$, scharf unterschieden werden: sie lassen sich in 2 Gruppen theilen, nämlich in solche mit zwei und solche mit einer Aethylenbindung; zu ersterer gehört das bekannte, verbreitete, linksdrehende Sesquiterpen (welches Verfasser Cadinen nennt), zu letzterer wahrscheinlich das Cloven und (?) Caryophyllen.

II. Ueber das ätherische Oel der Paracotorinde (mitbearbeitet von Th. Rheindorff). Während Jobst und Hesse (*Lieb. Ann.* 199, 75) in dem betreffenden Oel α - und β -Paracoten ($C_{11}H_{18}$, $C_{12}H_{18}$) sowie α -, β - und γ -Paracotol ($C_{15}H_{24}O$, $C_{28}H_{40}O_2$, $C_{28}H_{40}O_2$) aufgefunden haben, enthielt das von den Verfassern untersuchte Oel als Hauptbestandtheile Cadinen, $C_{15}H_{24}$ (vgl. das vorige Referat), und Methyleugenol, $C_3H_5.C_6H_3(OCH_3)_2$. α -, β - und γ -Paracotol dürften Gemenge von Cadinen und Methyleugenol sein und α -Paracotol vielleicht ein Hydrat des Cadinens (= $C_{15}H_{26}O$)

darstellen. — Ein Additionsproduct von 1 Mol. N_2O_3 an Methyl-
engol (1 Mol.) schmilzt bei ca. 125° .

Gewinnung von Terpenen aus Harzen (mitbearbeitet von
Th. Rheindorff). Es wurden nachgewiesen in den Destillations-
producten des Copalharzes und Colophoniums: Pinen und Di-
penten, des Olibanums: Pinen und des Elemiharzes: Dipenten
und Rechtsphellandren.

Gabriel.

Ueber die Bromadditionsproducte der Angelicasäure und
Tiglinsäure, von Johannes Wislicenus (*Lieb. Ann.* 272, 1—99).
Verfasser zeigt, dass Angelicasäuredibromür als eine von Tiglinsäure-
dibromür verschiedene Verbindung existirt und frei von erkennbaren
Spuren des letzteren gewonnen wird, wenn man reine Angelicasäure,
in Schwefelkohlenstoff gelöst, im Dunkeln und bei niedriger Tempe-
ratur zu ca. $1\frac{1}{2}$ Mol. Brom allmählich hinzufügt. Werden diese Be-
dingungen nicht eingehalten, so können unter Umständen so grosse
Mengen Tiglinsäuredibromür entstehen, dass man letzteres leicht für
das einzige Product halten kann (vgl. *diese Berichte* XXIII, Ref. 644).
Höhere Temperatur (oberhalb 25°), veränderte Mischungsfolge (Zu-
satz des Broms zur Angelicasäure) und stärkere Belichtung befördern
nämlich die Bildung des abnormen Productes, des Tiglinsäuredibro-
mürs. — Umgekehrt bilden sich aus Tiglinsäure nachweisbare Men-
gen Angelicasäuredibromür, wenn man zur Schwefelkohlenstofflösung
der Säure im Sonnenlichte oder in der Wärme Brom bringt. — Die
Unterschiede zwischen Angelicasäuredibromür und Tiglinsäuredi-
bromür sind aus folgender Zusammenstellung zu erfahren, in welcher
das auf letzteres Bromid Bezügliche zwischen Klammern steht.
Krystallform: asymmetrisch (ebenfalls asymmetrisch, doch deutlich
verschieden); Schmp. $86.5-87^{\circ}$ ($87.5-87.6^{\circ}$); in feuchter Luft: lang-
sam zu Oel zerfliessend (fest bleibend); mit Wasser: schnell zu Oel
(bleibt fest); in 100 Th. Wasser von 16° resp. 20° lösen sich 2.46
resp. 2.63 (0.94 resp. 1.01 Th.); in Petrolpentandampf: zerfliessend
(trocken bleibend); in 100 Th. Petrolpentan von 8° resp. 20° lösen
sich 35.22 resp. 138.9 (6.06 resp. 11.89) Th.; in Benzol- oder
Schwefelkohlenstoffdampf: sofort (langsam) zerfliessend; in Benzol
von 14.5 resp. 21.5° lösen sich 437.74 resp. 542.52 (72.99 resp.
87.28) Th.; in Schwefelkohlenstoff von 3° resp. 15.5° lösen sich
315.27 resp. 472.29 (45.26 resp. 69.98) Th.; beim Zusammenreiben
mit Angelicasäure: öliges Gemisch (ebenso), beim Zusammenreiben
mit Tiglinsäure: öliges Gemisch (fest).

Gabriel.

Zur Kenntniss der Terpene und der ätherischen Oele,
von O. Wallach, 22. Abhandlung (*Lieb. Ann.* 272, 99—125).
I. Bestandtheile des Thujaöls. Von den drei Fractionen des
Thujaöls I. $160-190^{\circ}$, II. $190-200^{\circ}$ und III. $200-215^{\circ}$ enthält

I. u. A. Pinen, während II wesentlich aus Links-Fenchon und Thujon besteht. Die Isolirung des Links-Fenchons basirt auf der Thatsache, dass es gegen Salpetersäure resp. Chamäleon beständiger ist als Thujon. Links-Fenchon hat Sdp. 192—194°; Schmp. 5°; $d^{20}_D = 0.948$; $n_D = 1.46355$, $M = 44.21$ (ber. 44.11); $[\alpha]_D = -66.94^\circ$, wird durch Alkohol und Natrium reducirt zu Rechts-Fenchylalkohol (Sdp. 200°, Schmp. 40—41°, $[\alpha]_D = +10.36^\circ$) und liefert ein Oxim, $C_{10}H_{16}NOH$, vom Schmp. 161°, welches sich in ein Nitril, $C_9H_{15}CN$, dann in ein Links- α -Isoxim, $C_9H_{15}CONH^2$ (Schmp. 114—115°) und in ein β -Isoxim (Schmp. 136—137°) verwandeln lässt (vergl. die entspr. Verbindungen aus Rechtsfenchon in diesem Bande S. 633). Das Oxim wird reducirt zu rechtsdrehendem Fenchylamin (Benzylidenderivat $C_6H_5 \cdot CH:N \cdot C_{10}H_{17}$, $[\alpha]_D = -62.1^\circ$, Schmp. 42°; *o*-OH $\cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot C_{10}H_{17}$, Schmp. 95°; $C_6H_5NHCSNH \cdot C_{10}H_{17}$, Schmp. 153—154°). Inactive, durch Vermischen der entsprechenden Links- und Rechtsfenchonverbindungen erhältliche Fenchenderivate zeigten folgende Schmelzpunkte: Alkohol $C_{10}H_{17} \cdot OH$: 33—35°, Oxim: 158—160°, α -Isoxim: 98 bis 99°, β -Isoxim: 160—161°, Benzylidenfenchylamin: flüssig, Oxybenzylidenfenchylamin: 64—65°, Phenylfenchylsulfoharnstoff: 169—170°. — Thujon, $C_{10}H_{18}O$, ist noch nicht völlig frei von Fenchon erhalten worden; es zeigt Sdp. 210—212°, $d^{20}_D = 0.9265$, und giebt, mit Ammoniumformiat erhitzt, Thujonamin, $C_{10}H_{19}N$, vom Sdp. 198 bis 199°, dessen Chlorhydrat durch Hitze glatt in Salmiak und Thujen, $C_{10}H_{16}$ (Sdp. 172—175°, $d_{20} = 0.840$, $n_D = 1.4761$) zerfällt. Durch Chamäleon wird das Thujon zu zwei Thujaketon-säuren, $C_{10}H_{16}O_3$ (α : in Blättern vom Schmp. 75—76°, β : in Nadeln vom Schmp. 78—79°) oxydirt, welche je eine Oximsäure (α : bei 168° unter Zerfall, β : bei 104—106° schmelzend) ergeben und mit Jod und Natronlauge Jodoform liefern, also die Formel $(C_7H_{12})(CO_2H)COCH_3$ besitzen. Die β -Ketonsäure zerfällt durch Destillation in CO_2 und Methylheptylketon, $C_7H_{13} \cdot CO \cdot CH_3$ (Sdp. 184—186°, $d_{20} = 0.854$, $n_D = 1.41104$). Dem Thujon dürfte hiernach die Constitution $C_7H_{12} < \begin{matrix} CO \\ CH \cdot CH_3 \end{matrix}$ zukommen.

II. Basen aus Poleiöl. Während aus Fenchon und Thujon durch Erhitzen mit Ammoniumformiat Amine der Formel $C_{10}H_{19}N$ (s. vorher) entstehen, erhält man aus dem Pulegon (*diese Berichte* XXIV, Ref. 303) unter denselben Bedingungen keine Base mit zehn Kohlenstoffatomen, sondern zwei Basen, nämlich eine niedrigsiedende, deren Chlorhydrat $C_7H_{15}NHCl$ bei 174—176° schmilzt, und eine hochsiedende, deren Chlorhydrat die Formel $C_{14}H_{27}N \cdot HCl$ oder $C_{15}H_{29}N \cdot HCl$ besitzt.

Die Oxydationsproducte der Mercaptursäuren, von G. König (*Zeitschr. f. phys. Chem.* 16, 525—551). Die Mercaptursäuren werden durch Oxydation mit Permanganat in verd. Lösung und bei Gegenwart von wenig freiem Alkali in die entsprechenden Sulfone übergeführt, während die durch Abspaltung der Acetylgruppe aus ihnen erhaltenen Amidosäuren bei gleicher Behandlung völlig zersetzt werden. Untersucht wurden die Chlor-, Brom-, Jodphenylmercaptursäure und die Phenylmercaptursäure. Die letztere wird quantitativ erhalten durch Reduction von Jodphenylmercaptursäure mit Natriumamalgam in der Kälte. Die Sulfone der genannten Mercaptursäuren schmelzen unter Kohlensäure- und Essigsäure-Entwicklung. Ebenso wird beim Kochen mit verd. Mineralsäuren Essigsäure abgespalten. Es entstehen die Amido-(Chlor etc.)phenylsulfonpropionsäuren, welche durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid in benzolischer Lösung wieder in die ursprünglichen Producte übergeführt werden können. Das Sulfon der Phenylmercaptursäure kann auch durch Reduction der halogenisirten Sulfone, am besten aus dem Sulfon der Bromphenylmercaptursäure erhalten werden. Die Sulfone werden durch Kochen mit Alkalien in Ammoniak, Brenztraubensäure und (Chlor-)Benzolsulfinsäuren zersetzt. Die Parabrombenzolsulfinsäure geht bei Berührung mit Wasser leicht über in Brombenzolsulfonsäure und Brombenzoldisulfoxyd. Die Amido-*p*-Chlorphenylsulfonsäure giebt bei Behandlung mit Natriumnitrit die entsprechende Oxysäure; beim Kochen mit Alkalien bildet dieselbe ein Anhydrid, welches als das Disulfon der Dithiophenyldilactylsäure¹⁾ anzusehen ist.

Krüger.

Ueber die Bildung des Dextrans, von W. Bräutigam (*Pharm. Centralt.* 1892, XXXIII, 534). Verfasser hat den Process der Gelatinirung von Rohrzuckerlösungen unter dem Einfluss des *Micrococcus gelatinogenus* näher studirt. Er ist der Ansicht, dass die Gelatinose ein Umwandlungsproduct des Zuckers, ein Dextran, sei, und beschreibt seine Versuche, welche dies bestätigen und der Ansicht von M. Hauer (*Süddeutsche Apoth.-Ztg.* 1892, 24) widersprechen, danach die Gelatinose kein Gährungsproduct, sondern nur gequollene Zellenmembran sein soll.

Will.

Kryoskopische Untersuchungen in der Benzolreihe, von J. Haussner (*Bull. soc. chim.* [3] 7, 516—523). Nach Versuchen des Verfassers zeigen die wässrigen Lösungen der Benzolsulfosäure und ihrer Abkömmlinge eine moleculare Gefrierpunktserniedrigung, welche von der Constante 19 der meisten organischen Substanzen verschieden ist. Die Benzolsulfosäure besitzt die mittlere Gefrierpunktserniedrigung

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 266.

$\frac{C}{P} = 0.227$, deren Product mit dem Moleculargewichte (158) die Constante 35.8 ergibt. Der Nitrotoluolsulfosäure (1, 2, 4) kommt die Constante 35.4 zu, ihrem Natriumsalze 34.7, der Nitrosulfobenzoësäure 38.5; ihrem Kaliumsalze, $C_6H_3NO_2 \cdot COOH \cdot SO_3K$, in der Modification A 39.9, in der Modification B 41.9. — Nitrosulfobenzoësaures Kalium existirt in zwei Modificationen. Die in Prismen mit 1 Mol. Wasser krystallisirende Modification A ist in gewöhnlicher Temperatur beständig, die Modification B, anscheinend in rhombischen Tafeln mit 2 Mol. Wasser auftretend, geht bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft oder unter einer Schicht kalten Wassers stets in die Modification A über. Beide Formen bestehen auch im wasserfreien Zustande. A ist beständig bis 270^0 ; von dieser Temperatur bis 290^0 vollzieht sich die Umwandlung in B; löst man nun die Masse in Wasser, welches nicht über 40^0 warm ist, so erhält man beim Erkalten nur Krystalle von B. Diese Modification wird ferner gewonnen, wenn man 1 Mol. des Salzes in der Form A mit einem halben Mol. Phosphorpentachlorid mischt, im Oelbade auf 175^0 erhitzt, nach 20 Minuten in wenig Eiswasser giesst, in Wasser löst und krystallisiren lässt oder indem man A in Gegenwart von Chlorammonium oder Chlorkalium krystallisirt.

Schertel.

Ueber die Synthesen der Kohlenwasserstoffe der Aethylenreihe mit Hilfe des Chlorzinkes, von Jean Kondakoff (*Bull. soc. chim.* [3] 7, 576—586). Stellt man die Kohlenwasserstoffe der Aethylenreihe dar, indem man durch Schwefelsäure, Chlorzink u. s. w. von den Alkoholen der Fettsäurereihe Wasser abspaltet, so erhält man neben den normalen Aethylenen auch die isomeren und polymeren Verbindungen. Die Versuche, durch Einwirkung von Chlorzink auf die normalen Kohlenwasserstoffe die Umwandlung in die unnormalen zu bewirken, führten zur Entdeckung krystalliner Verbindungen des Chlorzinkes mit verschiedenen dieser Kohlenwasserstoffe. Damit diese Verbindungen sich bilden, ist erforderlich, dass das geschmolzene und gepulverte Chlorzink eine Spur Feuchtigkeit aufgenommen habe. Nach einigen Tagen wird die Krystallisation bemerkbar. Trimethyläthylen giebt prismatische, das asymmetrische Methyläthyläthylen spießförmige, Isobutylen prismatische, in Pyramiden endende Krystalle. An feuchter Luft trüben sie sich und zerfließen rasch. — Zersetzt man die Krystalle des Trimethyläthylens, $C_3H_{10} \cdot 2 ZnCl_2$, mit Wasser, so erhält man Dimethyläthylcarbinol, durch Zersetzung mit Chlorwasserstoffgas das Chlorid des Dimethyläthylcarbinols. Auch entsteht durch längere Berührung von Trimethyläthylen mit Chlorzink eine gewisse Menge Diamylen (Sdp. $155-156^0$). — Fügt man Chlorzink zu einer Mischung äquivalenter Mengen Eisessig und Trimethyläthylen, so bildet sich augenblicklich tertiärer Amylessigester nebst einer

kleinen Menge eines bei 126—135° siedenden Esters. Durch Salzsäuregas wird tertiärer Amylessigester in Essigsäure und Chloramyl zerlegt, welches durch feuchtes Silberoxyd in Dimethyläthylcarbinol umgewandelt wird. — Das Chlorür des Dimethyläthylcarbinol schliesst sich in Gegenwart von Chlorzink mit Trimethyläthylen direct zusammen zu einer gesättigten Chlorverbindung, $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CCl} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{CH}_3)$, von welcher bei der Destillation Salzsäure sich abspaltet, so dass Diamylen entsteht. Auch mit Acetylchlorid wird Trimethyläthylen durch Chlorzink zu einer Verbindung vereinigt: $(\text{CH}_3)_2\text{C} \cdot \text{Cl} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)\text{CO} \cdot \text{CH}_3$, welche durch Verlust von Chlorwasserstoff in einen ungesättigten Keton $(\text{CH}_2)_2\text{C} : \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ (Sdp. 143—147°) übergeführt wird. In Gegenwart von Säuren spaltet sich derselbe in Aceton und Methyläthylketon. Neben dem Keton $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}$ tritt in geringer Menge noch ein isomerer, aber zwischen 147—154° siedender auf. — Die Kohlenwasserstoffe der asymmetrisch bisubstituirten Aethylenreihe verhalten sich wie die dreifach substituirten. Essigsäureanhydrid und flüssiges Isobutylen vereinigen sich in Gegenwart von Chlorzink zu dem Essigäther des Trimethylcarbinol, Sdp. 97—98°, welcher mit Salzsäuregas das Chlorid des tertiären Butyls liefert — Chloracetyl und flüssiges Isobutylen werden durch wenig Chlorzink zur Verbindung veranlasst unter starker Contraction. Das Reactionsproduct giebt, mit Aetzkali und darauf noch mit feuchtem Silberoxyd behandelt, Mesityloxyd. — Als Isobutylen mit dem Chlorür des Trimethylcarbinol in Reaction trat, verschwand nach einigen Tagen das Isobutylen vollkommen. Das Reactionsproduct wurde theilweise im Vacuum rectificirt und mit feuchtem Silberoxyd behandelt. Man erhielt Tributyleu, Isodibutyl und Isodibutyleu. Der erste Schritt der Reaction führt zur Bildung des Chlorides des Isodibutyl durch directe Vereinigung von Isobutylen mit dem Chloride des Trimethylcarbinol; unter Abspaltung von Chlorwasserstoff aus dem Chlorüre des Isodibutyl bildet sich Isodibutyleu und aus diesem durch neue Einwirkung des Chlorides des Trimethylcarbinol das Triisobutyleu. — Die Synthese des Diamylen und des Diisobutyleu geschieht, wie aus dem Vorstehenden zu ersehen ist, durch Addition und nicht, wie gewöhnlich angenommen wird, durch Substitution.

Schertel.

Ueber den secundären Hexylalkohol des Mannits, von A. Combes und Le Bel (*Bull. soc. chim.* [3] 7, 551—552). Durch Einwirkung von Schimmelpilzen auf eine sehr verdünnte Lösung von secundärem Hexylalkohol aus Mannit wurde ein rechtsdrehender Alkohol (+ 1° 20') erhalten. Besteht aber der secundäre Hexylalkohol aus Hexanol-2 (Methylbutylcarbinol), so musste ein linksdrehender Alkohol erwartet werden, zumal durch dieselben Pilzkulturen zwei vorhergehende linksdrehende Glieder der Reihe, das Pentanol-2 (Me-

thylpropylcarbinol) und Butanol-2 erhalten worden waren. Versuche zeigten, dass Hexanol-2, durch Reduction von Methylbutylketon erhalten, durch die Pilzkulturen linksdrehend, aber Hexanol-3 aus Aethylpropylketon rechtsdrehend werde. Sonach scheint der Alkohol aus Mannit vorzugsweise aus Hexanol-3 zu bestehen. Schertel.

Ueber die Rückstände von der Darstellung des Propylen-glycols, von L. Raisonier (*Bull. soc. chim.* [3] 7, 554). Unter den Producten der Einwirkung von Natron auf Glycerin (siehe Fernbach, *diese Berichte* XIII, 1983) wurde vom Verf. Allylalkohol aufgefunden; Propylalkohol vermochte er nicht zu entdecken. Schertel.

Ueber die Darstellung des Methylbenzoylanilides, von J. Dupont (*Bull. soc. chim.* [3] 7, 516). Erhitzt man eine alkoholische Lösung äquivalenter Mengen Benzoylanilid, Methyljodid und Kaliumhydroxyd, so wird zwar das Jodmethyl vollständig verseift, doch wird das Benzoylanilid nicht alkylirt. Die Methode von Pictet (*diese Berichte* XX, 3422) ist also nur in der Anwendung auf Formanilid und Acetanilid erfolgreich. Schertel.

Die Anisoline, neue Farbstoffe; ihre Constitution, von P. Monnet (*Bull. soc. chim.* [3] 7, 523—527). Durch Einwirkung von Phtalsäureanhydrid auf die Metaamidoanisele erhält man keine den Rhodaminen entsprechenden Phtaleine, weil die Entstehung der Rhodamine die Bildung eines Anhydrides durch Austritt eines Wassermoleküles aus zwei Molekülen Phenol zur Voraussetzung hat. Verwandelt man jedoch das Rhodamin in die Kaliumverbindung, so lassen sich die beiden Metallatome durch Alkoholradicale ersetzen und man gelangt zu den Anisolinen. Das vom Diäthylmetaamidophenol stammende Rhodamin wird als Chlorhydrat in kochendem Wasser gelöst, und in eine gleichfalls kochende verdünnte Kalilösung gegossen. Man erhält einen krystallischen Niederschlag der Kaliumverbindung, welche nach dem Trocknen bei 100° ein rothes Pulver darstellt, bei niedriger Temperatur aber hübsche Kryställchen mit grünem Metallglanz bildet. Erhitzt man die alkoholische Lösung des Salzes mit Jodäthyl auf 120°, so erhält man das Anisolin, dessen Chlorhydrat ein grünliches metallglänzendes Pulver liefert, welches sehr leicht löslich ist. — Im Allgemeinen geben die Anisoline beim Färben mehr violette Nuancen als die Rhodamine, aus welchen sie hervorgehen. Sie färben alle Fasern ohne Beize. — Ihre Constitution ist aus ihrer Bildung erkennbar und diese Bildungsweise zeugt für die Richtigkeit der bisherigen Ansicht von der Constitution der Rhodamine. Schertel.