

Ueber die Beziehungen zwischen Oberflächenspannungen von Flüssigkeiten und ihrer chemischen Constitution, von C. E. Linebarger (*Amer. Chem. J.* [3] 44, 83—92). Anschliessend an Versuche von Guthrie (*Proc. Roy. Soc.* 18, 444 und 14, 22) liess Verfasser flüssige Kohlenwasserstoffe durch Wasser in einzelnen Tropfen aufsteigen und Wasser durch dieselben Kohlenwasserstoffe herabtropfen und bestimmte die Tropfenzahl, die nöthig war, ein gewisses Volumen zu bilden. Beide Versuchsreihen gaben entsprechende, wohl vergleichbare Resultate. In Uebereinstimmung mit den Beobachtungen Guthrie's fand er, dass die Dichtigkeit des Mediums, in welchem die Tropfen sich bildeten, allein nicht die Ursache des Unterschiedes der Grösse der Tropfen bilden könne, dass vielmehr die chemische Constitution einen merklichen Einfluss auf die Oberflächenspannung übe. Doch reichte das Beobachtungsmaterial nicht hin, um bestimmte Beziehungen erkennen zu lassen.

Schertel.

Die Gefrierpunkte von Schwefelsäuren verschiedener Concentration und der Schwefelsäuregehalt der gefrorenen und ungefrorenen Theile, von J. Thilo (*Chem. Ztg.* 1892, No. 90, 1688). Die Resultate sind in einer Curve der Gefrierpunkte der Schwefelsäure verschiedener Concentration und in Tabellen wiedergegeben. Bezüglich der Einzelheiten muss auf das Original verwiesen werden. Die Curve lässt keine Regelmässigkeiten erkennen.

WIII.

Organische Chemie.

Ueber das Verhalten des Indols und einiger seiner Derivate zum Raoult'schen Gesetze, von A. Ferratini und F. Garelli (*Atti d. R. Acc. d. Lincei Rend.* 1892, II. Sem., 54—61). Die Abweichungen gewisser Lösungen vom Raoult'schen Gesetz erklärte van 't Hoff (*diese Berichte* XXIII, Ref. 373) durch Bildung fester Lösungen. Dieselben treten namentlich dann auf, wenn gelöste Substanz und Lösungsmittel enge chemische Beziehungen zu einander aufweisen. Während Pyrrol in Benzol gelöst eine zu geringe Gefrierpunktserniedrigung aufweist (*diese Berichte* XXII, Ref. 284), verhält sich Indol in Benzol normal, in Naphtalin hingegen thut es dies nicht mehr. Von den Homologen des Indols verhält sich β -Methylindol wie Indol, α -Methylindol jedoch normal; in der Mitte zwischen beiden steht α - β -Dimethylindol. Carbazol ist dem Naphtalin nicht mehr analog constituirt; daher zeigt es in diesem Lösungsmittel ebenso wie in Benzol normale Gefrierpunktserniedrigung, während Inden, ent-

sprechend seiner Beziehung zu Indol diesem in seinem Verhalten gleicht. Die genannten Abweichungen lassen sich nun in der That auf die Bildung fester Lösungen zurückführen. Es wird dies dadurch erwiesen, dass man zunächst eine Lösung einer in Naphtalin sich normal verhaltenden Substanz, z. B. von α -Methylindol, gefrieren lässt und in einem geeigneten Apparate die zuerst erstarrten Antheile von den noch flüssigen absaugt; aus dem Stickstoffgehalt der zurückbehaltenen Krystalle findet man die Menge der Lösung, welche bei der angewandten Art des Arbeitens den Krystallen anhaftet. Wiederholte man den Versuch mit einer sich anormal verhaltenden Substanz in genau der gleichen Weise, so zeigte sich eine erhebliche Vermehrung des Stickstoffgehalts der zuerst ausgeschiedenen Krystalle; dieselben waren also nicht nur mechanisch von der Lösung verunreinigt, sondern stellten eine feste Lösung vor. Durch das Auftreten einer solchen lassen sich aber die Abweichungen vom Raoult'schen Gesetz, wie man weiss, nicht immer erklären. So ergeben Benzoëssäure und α -Indolcarbonsäure, in Naphtalin gelöst, das doppelte Moleculargewicht, ähnlich wie dies für andere Lösungen organischer Säuren schon mehrfach nachgewiesen wurde. In diesem Falle liess sich aber die Bildung fester Lösungen nicht nachweisen. Die theoretisch von van 't Hoff für letztere abgeleiteten Gesetze werden von den Indolen erfüllt, indem die beobachteten und die von dem Raoult'schen Gesetz verlangten Gefrierpunktserniedrigungen für verschiedene Concentrationen dort annähernd in demselben Verhältniss zu einander standen, wo wirklich feste Lösungen vorlagen. — Mit Rücksicht auf eine Beobachtung von van Bijlert (*diese Berichte* XXIV, Ref. 884) haben die Verfasser auch Lösungen von α -Naphtol in Naphtalin untersucht; dieselben zeigen zu kleine Gefrierpunktserniedrigungen, während β -Naphtol eine Erhöhung des Gefrierpunktes veranlasst. Die erste Erscheinung darf, ebenso wie es für die letztere schon erwiesen ist, auf das Auftreten einer festen Lösung zurückgeführt werden; der Gehalt derselben an gelöstem Naphtol ist jedoch in beiden Fällen ein verschiedener und dies erklärt die Verschiedenheit im Verhalten der beiden Naphtole.

Feerster.

Ueber einige Reductionsproducte des Santonins; Santonon und Isosantonon, von G. Grassi-Cristaldi (*Atti d. R. Acc. d. Lincei Rndct.* 1892, II. Sem., 62—69). Das Santonin enthält nach der früher mitgetheilten Formel (*diese Berichte* XXIV, Ref. 909) die Ketongruppe neben CH_2 . Bei 6stündigem Erwärmen mit 50procentiger Essigsäure und Zinkstaub wird das Santonin zuerst zu einem Pinakon ($\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_2$) $\cdot\text{C}(\text{OH})\cdot\text{C}(\text{OH})(\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_2)$ reducirt, welches aber alsbald 2 Mol. Wasser aus $\text{C}(\text{OH})$ und den benachbarten CH_2 -Gruppen abspaltet und in Santonon $\text{C}_{30}\text{H}_{34}\text{O}_4$ übergeht. Dasselbe krystallisirt aus heissem Alkohol in seideglänzenden Nadelchen vom Schmp. 223°;

seine benzolische Lösung giebt $[\alpha]_D = +129.46$. Das Santonon besitzt noch die Lactoneigenschaften des Santonins und geht, wenn man es in der gerade genügenden Menge von Baryumhydrat löst und die Lösung mit Essigsäure fällt, in Santononsäure $C_{30}H_{38}O_6$ über, welche aus absolutem Alkohol in glänzenden Blättchen vom Schmp. $215-216^\circ$ krystallisirt und in alkoholischer Lösung $[\alpha]_D = +37.08$ zeigt. Entzieht man der Säure mittels Essigsäureanhydrids Wasser, so geht sie wieder in Santonon über; bewirkt man die Lactonbildung jedoch unter guter Kühlung mit Schwefelsäure, so entsteht das isomere Isosantonon. Zu demselben Körper gelangt man auch, wenn die Santononsäure mit Wasser, verdünntem Alkohol oder Aether auf dem Wasserbade erwärmt wird. Das Isosantonon scheidet sich aus heisser alkoholischer Lösung unkrystallisirt ab (Schmp. 280°); in mehreren Lösungsmitteln ist es schwerer löslich als sein Isomeres; in essigsaurer Lösung zeigt es $[\alpha]_D = -264.70$. Das Isosantonon entsteht aus Santonin direct, wenn man bei der Reduction statt 50procentiger Essigsäure solche von 70 pCt. anwendet. Dabei entsteht anfangs Santonon, welches alsbald in Santononsäure und darauf in Isosantonon übergeht. In der That verwandelt sich Santonon bei längerem Erwärmen mit 70procentiger Essigsäure in sein Isomeres, thut dies aber nicht mehr in eisessigsaurer Lösung, da hier eine Bildung von Santononsäure als Zwischenproduct wegen Mangel an Wasser ausgeschlossen erscheint. Aus der Lösung des Isosantonons in Baryumhydrat fällt Essigsäure die Isosantononsäure als weisse Gallerte, welche zu einem bei $167-168^\circ$ schmelzenden Pulver eintrocknet. Die Säure sowohl, wie ihre Salze sind sehr unbeständig und gehen rasch in Isosantonon über. In Alkohol, in welchem die Säure sehr löslich ist, zeigt sie $[\alpha]_D = -40.39$.

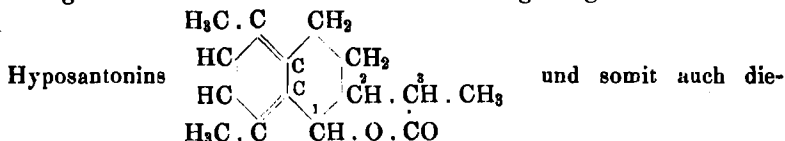
Foerster.

Einwirkung von Salzsäure auf die Santonone; Bisdihydrosantoninsäure, von G. Grassi-Cristaldi (*Atti d. R. Acc. d. Lincei Rendt.* 1892, II. Sem., 188—192). Ebenso wie Hyposantonin und Isohyposantonin durch Salzsäure in Dihydrosantoninsäure übergehen (*diese Berichte* XXIV, Ref. 908, XXV, Ref. 331), so erleiden auch die beiden Santonone (vergl. das vorhergehende Referat) durch das gleiche Reagenz eine ganz entsprechende isomere Umlagerung, und es entsteht aus beiden ein und dieselbe Substanz, ebenso wie dort ein und dieselbe Dihydrosantoninsäure aus beiden Hyposantoninen erhalten wird, welche dann ihrerseits durch weitere Einwirkung von Salzsäure in die isomere aber optisch inactive Dihydroisosantoninsäure übergeht. Suspendirt man Santonon bez. Isosantonon in Methylalkohol und leitet gasförmige Salzsäure ein, so entsteht der Methyläther der Bisdihydrosantoninsäure; derselbe bildet feine, seidenglänzende Nadelchen vom Schmp. 171° , welche aus Alkohol, Aether oder einem Gemische von beiden krystallisirt werden können, in Benzol, Chloroform und

Essigsäure sehr leicht löslich sind und, nach einer Bestimmung, in benzolischer Lösung das Drehungsvermögen $[\alpha]_D = +95.95$ besitzen. Durch mehrstündiges Kochen mit alkoholischem Baryt wird der Aether verseift; die aus dem dabei erhaltenen Baryumsalz abgeschiedene freie Säure, $C_{30}H_{34}O_4$, schmilzt nach dem Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol bei 215° und bildet seideglänzende Nadelchen, welche bei gewöhnlicher Temperatur in den gebräuchlichen Lösungsmitteln wenig löslich sind; in eisessigsaurer Lösung zeigt sie ein $[\alpha]_D$ von etwa $+35^\circ$.

Foerster.

Ueber die fumaroide und die maleinoide Structur einiger Derivate des Santonins, von G. Grassi-Cristaldi (*Atti d. R. Acc. d. Lincei Rndct.* 1892, II. Sem. 234—237). Die bisherigen Untersuchungen (vergl. die vorhergehenden Referate) haben es wahrscheinlich gemacht, dass Hyposantonin und Isohyposantonin, Santonon und Isosantonon ebenso wie die betreffenden Säuren die gleiche Anordnung der Bindungen besitzen. Da beim Uebergange in Dihydrosantinsäure bez. Bisdihydrosantinsäure, also durch Beseitigung des alkoholischen Hydroxyls die genannte Isomerie verschwindet, so muss sie auf die gegenseitige räumliche Stellung des OH und des COOH in der zur Lactonbildung führenden Kohlenstoffkettung zurückzuführen sein. Auf Grund der Thatsache, dass Hyposantoninsäure bei 100° , und Santononsäure erst bei ihrem Schmelzpunkte in die zugehörigen Lactone übergehen, während bei der Isohyposantoninsäure und der Isosantononsäure diese Umwandlung schon bei gewöhnlicher Temperatur leicht erfolgt, so wird für jene Körper die fumaroide, für diese die maleinoide Configuration anzunehmen sein. Im Lactonringe zeigt die Formel des



jene des Santonins drei unsymmetrische Kohlenstoffatome, deren Zahl in der Dihydrosantinsäure sich auf eins vermindert; in den beiden in der Bisdihydrosantinsäure mit einander verknüpften Resten sind, rücksichtlich der optischen Activität dieser Säure, die betreffenden Gruppen und Atome zu diesem asymmetrischen Kohlenstoffatome als im gleichen Sinne orientirt anzunehmen.

Foerster.

Ueber ein neues Acridin und über eine Acridylpropionsäure, von A. Volpi (*Atti d. R. Acc. d. Lincei Rndct.* 1892, II. Sem., 132 bis 138). Wie schon früher erwähnt wurde (*diese Berichte* XXIV, Ref. 912), kann nach der Bernthsen'schen Reaction Diphenylamin auch mit Stearinsäure zu einem Acridinderivat condensirt werden. Die dabei entstehende Base krystallisirt aus verdünntem Alkohol in langen dünnen Nadeln vom Schmp. $69-70^\circ$, welche, ausser in Wasser,

in den gewöhnlichen Lösungsmitteln löslich sind; die verdünnten Lösungen der Base zeigen blaue, diejenigen ihrer Salze grüne Fluorescenz. Das Chlorhydrat krystallisirt aus Alkohol in feinen, gelben Nadelchen; das Platinsalz schmilzt bei 190°; das saure Sulfat ist in Wasser unlöslich, krystallisirt aus Alkohol und schmilzt bei 149°. Durch Wasser werden diese Salze, zumal in der Wärme, leicht in die freie Base und Säure zersetzt. — Mit Bernsteinsäure reagirt Diphenylamin ähnlich wie mit Phtalsäure (vergl. Bernthsen und Traube, *diese Berichte* XVII, 1508), und es enteteht dabei Acridylpropionsäure. Man reinigt den Körper durch Ueberführen in sein Natriumsalz, welches aus seiner wässrigen Lösung durch concentrirte Natronlauge gefällt wird. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt es mit $2\frac{1}{2}$ Mol. H_2O ; in Wasser ist es sehr leicht, in absolutem Alkohol nur wenig löslich, seine wässrige Lösung wird durch Quecksilber-, Silber- und Kupferlösung und durch Pikrinsäure, nicht aber durch Baryumlösung gefällt. Die freie Säure bildet, durch Kohlensäure gefällt, ein gelbliches krystallinisches Pulver, welches von den gewöhnlichen Lösungsmitteln sehr wenig oder gar nicht aufgenommen wird, bei 300° noch nicht schmilzt und in verdünnten Alkalien mit blauer, in Säuren mit grüner Fluorescenz löslich ist. Das Chlorhydrat krystallisirt aus Alkohol mit gelber Farbe und schmilzt bei 268° unter Zersetzung. Das Platinsalz enthält ein Molekül Wasser und verliert dies bei 115—120°.

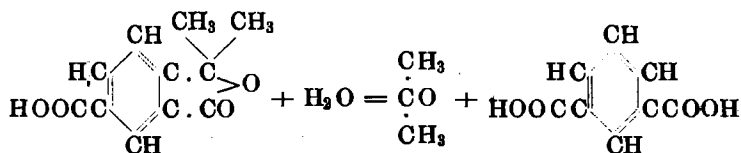
Foerster.

Untersuchungen über die Pyrazolverbindungen, von O. Severini (*Atti d. R. Acc. d. Lincei Rndct.* 1892, II. Sem. 138—139). Wird 1-Phenylpyrazol mit Natriumhypochloritlösung längere Zeit am Rückflusskühler erwärmt, so entsteht ein Monochlor-1-phenylpyrazol. Dasselbe bildet seideglänzende, leicht sublimirbare Nadeln, schmilzt bei 75—75.5° und ist in Alkohol und in Aether löslich. Das Chlor nimmt in ihm wahrscheinlich die 4-Stellung ein, da 1-Phenyl-4-brompyrazol durch Natriumhypochlorit nicht verändert wird. Neben dem Chlorpyrazol konnten Verbindungen von saurer Natur nicht aufgefunden werden, wie solche von Ciamician und Silber (*diese Berichte* XIX, Ref. 549) in Gestalt von Dichlormaleinsäure bzw. Dichloressigsäure bei der Einwirkung von Natriumhypochlorit auf Pyrrol erhalten wurden.

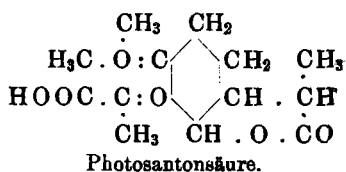
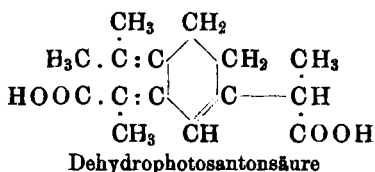
Foerster.

Ueber einige Derivate der Photosantonsäure, von S. Cannizzaro und P. Gucci (*Atti d. R. Acc. d. Lincei. Rndct.* 1892, II. Sem., 149—155). Villavecchia hat gezeigt (*diese Berichte* XVII, 2859), dass unter dem Einfluss des Lichtes Santonin die Elemente des Wassers addirt, und dadurch an der Stelle, wo die Ketongruppe sitzt, der betreffende Ring des Naphtalinkernes sich öffnet. Durch Einwirkung von Salzsäure auf diese Photosantonsäure erhielt derselbe

Forscher Dehydrophotosantonsäure, welche zu jener in derselben Beziehung steht, wie Dihydrosantonsäure zu Hyposantonin und Isohyposantonin. Sättigt man eine alkoholische Lösung von Photosantonsäure in der Kälte mit Salzsäure, so entstehen die Aether einer optisch activen und einer inactiven Dehydrophotosantonsäure; nach dem Verseifen derselben trennt man die freien Säuren durch fractionirte Krystallisation aus Aether. Die active Säure $C_{15}H_{20}O_4$ bildet grosse Prismen vom Schmp. $138.5 - 139^\circ$, $[\alpha]_D = +48.31$; durch längere Einwirkung von Salzsäure wird sie vollständig in die isomere inactive Säure umgewandelt, welche in Rhomboëdern krystallisirt und bei $134.5 - 135.5^\circ$ schmilzt. Beide Säuren sind sehr leicht in Aether und Alkohol löslich und scheiden sich aus siedendem Wasser beim Abkühlen in weissen, opaken Nadeln ab. Im Vacuum destilliren beide Säuren bei $290 - 300^\circ$ über und verwandeln sich dabei oder auch, wenn sie weit über ihren Schmelzpunkt erhitzt werden, in eine dritte isomere, optisch inactive Säure, welche bei $133.5 - 134.7^\circ$ schmilzt und aus wässrigem Alkohol, nicht aber aus Aether krystallisirt. Alle drei Säuren spalten, wenn sie mit Baryt destillirt werden, $2 CO_2$ ab und geben in quantitativer Ausbeute einen bei 225° überdestillirenden Kohlenwasserstoff von der Formel $C_{13}H_{20}$. Durch Oxydation mittels Chromsäuremischung gehen alle drei Dehydrophotosantonsäuren, besonders glatt aber der Kohlenwasserstoff $C_{13}H_{20}$ unter Kohlensäureentwicklung in eine einbasische Säure $C_{11}H_{10}O_4$ über, welche aus Wasser in langen, abgeplatteten Nadeln vom Schmp. 205 bis 206° krystallisirt; ihr Aethylester bildet Prismen, welche bei 105 bis 106° schmelzen. Mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor wird die Säure zu einem um 2 Wasserstoffatome reicheren pulverförmigen Körper (Schmp. 236°) reducirt, welcher leicht die Ausgangssubstanz zurückbildet. Mit Baryt auf 350° erhitzt, giebt die Säure im Wesentlichen Benzol. Kali- und Natronhydrat bewirken bei 200° eine glatte Spaltung in Aceton und Isophthalsäure. Auf Grund der letzteren Reaction ist die Säure als eine Dimethylphtalidcarbonsäure anzusprechen und zersetzt sich nach der Gleichung:



(Vgl. Hemilian, *diese Berichte* XIX, 3068). Durch die Entstehung der genannten Säure finden die auf Grund der früheren Untersuchungen schon wahrscheinlich gewordenen Formeln für die Dehydrophotosantonsäure und die Photosantonsäure ihre Bestätigung:



Wie ersichtlich, muss man, um zur letzteren Formel zu gelangen, in der von Gucci und Grassi-Cristaldi früher für Santonin gegebenen Formel (*diese Berichte* XXIV, Ref. 909) die CO-Gruppe mit dem benachbarten CH₂ den Platz tauschen lassen. Foerster.

Ueber die Spaltung der Phtalide durch die Einwirkung kaustischer Alkalien, von P. Gucci (*Atti d. R. Acc. d. Lincei Rndct.* 1892, II. Sem., 230—233). Ebenso wie die Dimethylphtalidcarbon-säure (vergl. das vorhergehende Referat) durch kaustische Alkalien in der Hitze in Aceton und Isophtalsäure gespalten wird, so zerlegen dieselben Reagentien Dimethylphtalid in Aceton und Benzoësäure. Diese Thatsache dient andererseits auch dazu, die im vorigen Referat aufgestellte Ansicht, dass die Säure C₁₁H₁₀O₄ Dimethylphtalidcarbon-säure sei, zu bestätigen. Phtalid verhält sich insofern abweichend von seinen Homologen, als es durch Erhitzen mit Natronhydrat unter Wasserstoffentwicklung in Phtalsäure übergeht. Foerster.

Ueber einige Derivate der Phenylendiamine, von P. Gucci (*Atti d. R. Acc. d. Lincei Rndct.* 1892, II. Sem. 176—179). Ebenso wie *m*-Phenylendiamin verbinden sich auch *o*- und *p*-Phenylendiamin mit einem Molekül Schwefelkohlenstoff leicht und ganz glatt unter Schwefelwasserstoffabspaltung zu *o*- bzw. *p*-Phenylensulfoharnstoff, Verbindungen, von denen wenigstens die letztere bisher noch nicht im Zustande völliger Reinheit dargestellt wurde (Lellmann, *diese Berichte* XVI, Ref. 2767; vgl. a. Billeter und Steiner, *diese Berichte* XX, 231). Der *o*-Phenylensulfoharnstoff wurde in weissen Krystallen erhalten, welche bei 296—297° ohne Zersetzung zu einer röthlich gelben Flüssigkeit schmolzen. Die Paraverbindung bildet ein bei 279° unter Zersetzung schmelzendes amorphes Pulver, welches in den gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich ist. Foerster.

Ueber einige Säuren der Pyrazolreihe, von L. Balbiano und O. Severini (*Atti d. R. Acc. d. Lincei Rndct.* 1892, II Sem., 195 bis 203). Das von Claisen und Meyerowitz (*diese Berichte* XXII, 3276) dargestellte 1-Phenylmethyläthylpyrazol giebt, wenn es in alkoholischer Lösung mit dem Doppelten der theoretischen Menge an Permanganat in der Hitze oxydirt wird, in freilich sehr schlechter Ausbeute, eine 1-Phenylpyrazoldicarbon-säure, welche nach dem Eindampfen der bei der Reaction erhaltenen Lösung und nach dem Ansäuern derselben durch Aether ausgeschüttelt und durch Ueberführung in ihren

Methyläther gereinigt wird. Der letztere krystallisirt aus Alkohol in glasglänzenden Tafeln vom Schmp. 84.5° — 85.5° . Die freie 1-Phenylpyrazoldicarbonsäure krystallisirt aus kochendem Wasser in perlmutterglänzenden Blättchen, welche bei 231.5° unter Zersetzung schmelzen. Durch Brom wird sie entgegen dem Verhalten der 1-Phenyl-3, 5-pyrazoldicarbonsäure (*diese Berichte* XXIII, 1450) nicht substituirt. Das dem oben genannten 1-Phenylmethyläthylpyrazol entsprechende 1-Phenyldimethylpyrazol wurde nach einem Verfahren, welches dem von Claisen und Meyerowitz angewandten nachgebildet war, dargestellt und als ein bei 277° — 278° siedendes aromatisch riechendes Oel erhalten, welches auch bei -13° keine festen Bestandtheile ausschied; es durfte somit mit einiger Wahrscheinlichkeit als homogen angesehen werden (vergl. Claisen und Roosen, *diese Berichte* XXIV, 1888). Die Dichte der Base, welche die Knorr'sche Pyrazoliureaction giebt, ist $d_{20} = 1.0747$. Bei der Oxydation mit alkalischem Permanganat auf dem Wasserbade giebt die Base in spärlicher Ausbeute zwei 1-Phenylmethylpyrazolcarbonensäuren, welche durch Krystallisation aus Alkohol von einander getrennt werden. Die schwerer lösliche Säure bildet feine Nadeln vom Schmp. 191.5° — 192.5° und giebt ein Kalksalz, welches in Blättchen mit $1\frac{1}{2}$ Mol. H_2O krystallisirt; die leichter in Alkohol lösliche Säure tritt hingegen in quadratischen, leuchtenden Blättern auf, welche bei 133.5° bis 134.5° schmelzen; ihr Kalksalz enthält 2 Mol. Wasser, welches wie das des vorigen Salzes bei 180° entweicht. Die beiden genannten Monocarbonensäuren geben, wenn sie mit Permanganatlösung gekocht werden, dieselbe 1-Phenylpyrazoldicarbonsäure, welche aus heissem Wasser und verdünntem Alkohol in perlmutterglänzenden, bei 200.5° unter Zersetzung schmelzenden Blättchen krystallisirt; ihr Methyläther schießt aus verdünntem Alkohol in langen, seidglänzenden Nadeln vom Schmp. 74.5° — 75.5° an. Diese Pyrazoldicarbonsäure ist also verschieden von der oben beschriebenen aus Phenylmethyläthylpyrazol erhaltenen Säure von gleicher Constitution. Foerster.

Ueber einige Derivate des Cantharidins, von F. Anderlini (*Atti d. R. Acc. d. Lincei Rend.* 1892, II Sem. 127—132). In essigsaurer Lösung wird Cantharidin durch Einwirkung von Metallen nicht reducirt. Dies gelingt jedoch nach der Ladenburg'schen Methode, welche man in der Weise anwendet, dass man zu einer absolut alkoholischen Lösung von Cantharidin rasch so viel Natrium fügt, dass in der viscos gewordenen Flüssigkeit das Metall erst bei 150° — 160° reagirt. Ist alles Natrium verbraucht, so wird der angesäuerten wässrigen Lösung das Reactionsproduct mit Aether entzogen und dasselbe mit ligroinhaltigem Benzol und mit Ligroin krystallisirt. Nach dem schliesslichen Umkrystallisiren aus Wasser erhält man bei 129° schmelzende farblose Krystalle von der Formel $C_{10}H_{14}O_3$. Can-

tharidinhydrazon widersteht auch der Reduction durch Natrium und Alkohol; wird es unter Vermeidung von Temperaturerhöhung mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1.48 nitriert, so entsteht ein aus Eisessig in gelben Krystallen anschliessendes Dinitrocantharidinhydrazon, welches bei 320° noch nicht schmilzt. Dasselbe giebt mit Alkalien eine scharlachrothe Färbung; durch Zink und Essigsäure wird es zu Cantharidinimid (*diese Berichte* XXIII, 485), durch Natrium und Alkohol im Wesentlichen zu Cantharidin reducirt. Wird Cantharidinimid längere Zeit mit Phosphoroxchlorid gekocht, so erhält man, wenn das Reactionsproduct aus kochendem Wasser umkrystallisirt wird, perlmutterglänzende Krystalle vom Schmp. 137°, deren Zusammensetzung durch die Formel $C_{10}H_{11}NO_2$ wiedergegeben wird; der Körper ist also, wie zu erwarten war, aus dem Cantharidinimid $C_{10}H_{13}NO_3$ durch Wasseraustritt entstanden.

Foerster.

Einwirkung der Diamine auf Cantharidin, von F. Anderlini (*Atti d. R. Acc. d. Lincei Rend.* 1892, II Sem., 223—230). Giebt man gleiche moleculare Mengen von sehr fein vertheiltem Cantharidin und Aethylendiamin bei Gegenwart von überschüssigem, absolutem Alkohol zusammen, und erhält die Mischung, welche sich anfangs von selbst erwärmt, unter häufigem Umschütteln einige Stunden auf 50°, so entsteht die Verbindung $C_{10}H_{12}O_4, C_2H_4(NH_2)_2$ als weisses in Wasser sehr leicht, in absolutem Alkohol nicht lösliches Pulver, welches bei 195° unter Zersetzung schmilzt. Behandelt man hingegen Cantharidin mit Aethylendiamin und Alkohol bei 100° im Einschliessrohr, so entstehen 2 verschiedene Körper, und zwar je nach den Versuchsbedingungen in wechselnden relativen Verhältnissen. Der eine derselben ist neutral, in kaltem Wasser schwer löslich und krystallisirt aus heissem Wasser oder verdünntem Alkohol in perlmutterglänzenden Blättchen vom Schmp. 219°—220°; die Krystalle sind monoklin, $a : b : c = 2.2811 : 1 : 1.7906$, $\beta = 75^\circ 38'$ und nach der Gleichung: $2 C_{10}H_{12}O_4 + C_2H_4(NH_2)_2 = 2 C_{11}H_{14}O_3N + 2 H_2O$ entstanden. Der zweite Körper ist eine in kaltem Wasser leicht lösliche Base, deren Bildung durch die Gleichung $C_{10}H_{12}O_4 + C_2H_4(NH_2)_2 = C_{12}H_{16}N_2O_3 + H_2O$ dargestellt wird. Die mittels ihres in kaltem, absolutem Alkohol schwer löslichen Chlorhydrates gereinigte Base schmilzt bei 94°—95° und ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln sehr leicht löslich. Das Chlorhydrat bildet trikline Krystalle ($a : b : c = 1.26395 : 1 : 0.55147$) vom Schmp. 253°; das Platinsalz wird aus heissem Wasser krystallisirt. Anders als mit Aethylendiamin reagirt Cantharidin mit *o*-Phenylendiamin und *o*-Toluyldiamin, wenn man gleiche moleculare Mengen der in Reaction tretenden Substanzen in Eisessiglösung längere Zeit kocht. Es entstehen Condensationsproducte unter Austritt von 2 Mol. Wasser; mittels Phenylendiamins bildet sich der Körper $C_{16}H_{16}N_2O_2$ vom Schmp. 163°, mittels

Toluyldiamins erhält man $C_{17}H_{18}N_2O_2$ (Schmp. 180° — 181°). Beide Körper sind in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, ausser in Wasser, löslich. Ihre Entstehung macht es wahrscheinlich, dass im Cantharidin zwei benachbarte CO-Gruppen vorhanden sind, oder dass sich darin C. (OH) neben CO befindet.

Foerster.

Condensation des Chlorobenzils mit Phenol und mit Mono- und Dimethylanilin, von St. Kempinski (*Bull. soc. chim.* [3] 7, 608—610). Erwärmt man Zinin's Chlorobenzil (*Lieb. Ann.* 119, 178) mit 2 Mol. Phenol und etwas geschmolzenem Chlorzink auf 65° , so findet unter Aufblähen und Chlorwasserstoffentwicklung Vereini- gung statt. Aus dem Reactionproducte gewinnt man Flocken eines rothen, nicht krystallisirenden Körpers $C_{26}H_{20}O_5$, vermuthlich eines Dioxybenzopinakolis: $C_6H_5 \cdot CO \cdot CCl_2 \cdot C_6H_5 + 2C_6H_5OH = C_6H_5 \cdot CO \cdot C(C_6H_5)2(C_6H_4OH) + 2HCl$. Derselbe ist unlöslich in Wasser und in Säuren, löslich in Alkohol, Aether, Benzol und ätzen- den Alkalien und schmilzt bei 93° . Er erscheint als rothes Pulver ohne die Eigenschaften eines Farbstoffes. Unter gleichen Bedingungen erhält man mit Dimethylanilin eine blaue, in Alkohol lösliche Verbin- dung, welche Wolle und gebeizte Baumwolle färbt, und mit Mono- methylanilin einen grünen Körper, welcher Baumwolle direct färbt.

Schertel.

Ueber gummiartige Stoffe und die Pektinkörper. Neues organisirtes Ferment des Kirschgummis, von F. Garros (*Bull. soc. chim.* [3] 7, 625—627). Das Arabin des arabischen Gummis und die lösliche Substanz des Kirschgummis sind nicht identisch. Denn giesst man eine zähe, kaum bewegliche Arabinlösung auf concentrirte Schwefelsäure, so wird das Arabin unlöslich; der dem Arabin ent- sprechende Bestandtheil des Kirschgummis, vom Verfasser Cerabin be- nannt, geht unter diesen Umständen in einen Zucker über. Auch wird Cerabin von basischem Bleiacetat direct gefällt. Das unlöslich ge- wordene Arabin ist von dem unlöslichen Bestandtheile des Kirsch- gummis, dem Cerasin, gleichfalls verschieden. Ueberliess man Kirsch- gummi in einer mit Wasser wohl gefüllten und mit Watte verstopften Flasche sich selbst, so war es nach anderthalb Monaten völlig gelöst. Ein Bodensatz bestand aus einem stickstoffhaltigen organischen Fer- mente, deren Partikelchen, wenn frisch, zu baumförmigen Gebilden vereinigt sind, im erschöpften Zustande aber isolirt auftreten. Dieses Ferment bewirkt die Auflösung des Cerasins, durch Kochen wird seine Wirkung aufgehoben. Dasselbe Ferment löst das Gummi des Pflaumenbaumes, ist aber ohne Wirkung auf das durch Schwefelsäure unlöslich gewordene arabische Gummi. Auch Pektin wird durch conc. Schwefelsäure in einen Zucker umgewandelt, welchen Verfasser Pektinose nennt. Die Untersuchung desselben ist noch im Gange.

Scherte

Ueber die chemische Constitution des Camphers und des Terpentins, sowie der wichtigsten Abkömmlinge derselben, von L. Bouveault (*Bull. soc. chim.* [3] 7, 627—638). Die bisher aufgestellten Constitutionsformeln des Camphers werden eingehenden kritischen Erörterungen unterworfen, die im Auszuge nicht wiedergegeben werden können. An der Hand neuer Erwägungen wird man zu derselben Constitutionsformel für Terpin geführt, welche von Wallach vorgeschlagen worden ist.

Schertel.

Ueber die Tri- und Tetrasulfonsäuren des Indigotins, von P. Juillard (*Bull. soc. chim.* [3] 7, 619—621). 20 g Indigotin werden in kleinen Portionen in 500 g rauchende Schwefelsäure mit 30 pCt. Anhydrid eingetragen. Das Indigotin löst sich mit charakteristischer Purpurfarbe. Nach 24 Stunden giesst man das Reactionsproduct vorsichtig in Eiswasser, filtrirt und fällt aus dem Filtrate durch Kochsalz rothbraune, schwere Krystallfitter von der Zusammensetzung $C_{16}H_6N_2O_3(SO_3Na)_4 + 10H_2O$. Das Salz, welches von Indigocarmine verschieden ist, löst sich leicht in Wasser und wird durch Chlorbaryum als lichtblaues Pulver gefällt. Zersetzt man dasselbe mit der berechneten Menge Schwefelsäure, so geht die Sulfonsäure in Lösung und wird durch Abdampfen in Gestalt blauschwarzer Krusten gewonnen, welche ein Gemenge von Tri- und Tetrasulfonsäuren darstellen.

Schertel.

Directe Umwandlung von Anilin in Nitrobenzol, von Prudhomme (*Bull. soc. chim.* [3] 7, 621—623). Diese Umwandlung gelingt, wenn man Wasserstoffhyperoxyd in neutraler oder durch Magnesia schwach alkalischer Lösung auf Anilin wirken lässt. Man wendet Siedehitze an und bedient sich eines Rückflusskühlers. Als Reactionsproducte treten auf Paramidophenol, Azobenzol, Azoxybenzol und Nitrobenzol. Letzteres beträgt nie mehr als 5—10 pCt. des angewandten Anilins. Azobenzol und Azoxybenzol werden durch Wasserstoffhyperoxyd nicht in Nitrobenzol umgewandelt, es muss also die Gruppe NH_2 direct zu NO_2 oxydirt werden.

Schertel.

Ueber einige Aether der Gallussäure und der Dibromgallussäure, von A. Biérix (*Bull. soc. chim.* [3] 7, 623—625). Dibromgallussäureäthylester, $C_6Br_2(OH)_3CO_2C_2H_5$, wird erhalten, wenn man auf den nach Grimaux dargestellten Gallussäureäther überschüssiges Brom einwirken lässt. Der gebromte Aether scheidet sich aus kochendem Wasser in feinen, leichten, durchscheinenden Nadeln aus, die bei 137° unverändert schmelzen und in Alkohol, Aether und Chloroform löslich sind. Gallussäuremethylester wurde durch Sättigen einer Lösung von Gallussäure in Methylalkohol mit Chlorwasserstoff erhalten. Er bildet lange, etwas grün gefärbte Nadeln, die im Vacuum 3 Moleküle Krystallwasser verlieren und bei

112° ohne Veränderung schmelzen. Dibromgallussäuremethyl-ester bildet seidenglänzende, bei 139° schmelzende Nadeln. Schertel.

Ueber die Verseifung der substituirtten Essigester, von P. C. Freer und F. A. Dunlap (*Americ. Chem. Journ.* 14, 366 bis 376). Monochlor-, Dichlor- und Trichloressigsäureäthylester, sowie die entsprechenden Bromessigsäureester wurden mit genau äquivalenten Mengen Baryumhydroxyd in verschiedenen, während jedes Versuches constanten Temperaturen verseift und die Zeit beobachtet, nach welcher die vollständige Verseifung eintrat. Bei 0° erfolgte völlige Verseifung von

Monochloressigester	in 84 Min.	Monobromessigester	in 90 Min.
Dichloressigester	» 9.5 »	Dibromessigester	» 19.5 »
Trichloressigester	» 7.5 »	Tribromessigester	» 17 »

Die Zeiten, innerhalb welcher die Verseifung sich vollendet, stehen zwar nicht in denselben Verhältnissen wie die von Ostwald gegebenen Aviditätszahlen (*Zeitschr. f. phys. Chem.* 3, 176), aber sie nehmen dieselben relativen Stellen ein. Der Eintritt des zweiten Halogenatoms übt grösseren Einfluss, als der des dritten. Schertel.

Ueber die Reduction des symmetrischen Triamidotrinitrobenzols, von A. W. Palmer (*Americ. Chem. Journ.* 14, 377 bis 380). Mehrfach abgeänderte Versuche, durch Reduction mittelst Zinn und Salzsäure aus Triamidotrinitrobenzol Hexamidobenzol zu erlangen, erzielten stets nur die Bildung von Pentamidobenzol, so dass also eine Amido- oder Nitrogruppe durch Wasserstoff ersetzt wird. Schertel.

Ueber das Jalapin, das Glycosid der *Stipites Jalapae* (*Ipomoea orizabensis* Ledanois), von Th. Poleck (*Zeitschr. des allg. österr. Apoth.-Ver.* 1892, No. 19—21, 1). Die Resultate der Untersuchung sind in folgenden Sätzen zusammengefasst:

1. Jalapin ist identisch mit dem aus der Wurzel von *convulvulus Scammonia* L. dargestellten Scammonium.

2. Das Jalapin, $C_{34}H_{56}O_{16}$, ist das Anhydrid einer zweibasischen Säure, durch Aufnahme von 2 Mol. Wasser geht es in die entsprechende Säure, die Jalapinsäure, $C_{17}H_{29}O_9$, über, deren Barytsalz die Zusammensetzung $C_{17}H_{27}BaO_9$ besitzt.

3. Salzsäure spaltet das Jalapin in Zucker und Jalapinolsäure, $C_{34}H_{56}O_{16} + 5H_2O = 3C_6H_{12}O_6 + C_{16}H_{30}O_3$, und nicht wie Mayer und Samelson (Dissertation, Breslau 1883) annehmen, in Zucker und Jalapinol. Das von Samelson als Aldehyd charakterisirte Jalapinol konnte unter den Spaltungsproducten nicht aufgefunden werden.

4. Die Jalapinolsäure, $C_{16}H_{30}O_3$, ist eine einbasische Säure und identisch mit Scammonolsäure, was mit den Angaben Samelson's,

nach welchen Jalapinolsäure, $C_{16}H_{30}O_4$, zweibasisch sei, nicht übereinstimmt.

5. Jalapin liefert bei der Oxydation mit Salpetersäure Kohlensäure, Isobuttersäure und die mit der Sebacinsäure isomere Ipomsäure. Dagegen entsteht bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat keine Ipomsäure, sondern Oxalsäure, Isobuttersäure und Oxyisobuttersäure.

6. Die Jalapinolsäure zerfällt durch Kaliumpermanganat, wie es scheint, ohne Nebenproducte, in Isobuttersäure, von der dann ein Theil weiter zu Oxyisobuttersäure oxydirt wird. Will.

Ueber die Darstellung des Naphtidins, von F. Reverdin und Ch. de la Harpe (*Chem.-Zig.* 1892, No. 90, 1687). Die Darstellung dieser Verbindung durch Einwirkung von Schwefelsäure (80 pCt.) auf α -Naphtylamin bei Gegenwart von Oxydationsmitteln (Eisenoxyd) wird ausführlich beschrieben. Will.

Verzuckerung von Holzgummi mittelst Salzsäure, von C. Counciler (*Chem.-Zig.* 1892, No. 92, 1719). Verfasser zeigt, dass sich die Verzuckerung von Holzgummi viel glatter mit Salzsäure als bei Anwendung von Schwefelsäure oder Oxalsäure vollzieht. Er hat nach genauer beschriebener Vorschrift mehr als die Hälfte der theoretischen Ausbeute des Zuckers erhalten. Will.

Physiologische Chemie.

Hämatologische Untersuchungen, von L. Lilienfeld (*Arch. f. Physiol.* 1892, 115—154). Verfasser isolirt aus den Leukocyten durch Extraction mit Wasser und Fällen mit Essigsäure eine Substanz, das Nucleohiston (C = 48.41 pCt., H = 7.21 pCt., N = 16.85 pCt., P = 3.00 pCt., S = 0.7 pCt.), welche aus dem phosphorreichen Leukonuclein (P = 4.6 pCt.) und einem Eiweissstoff, dem Histon, besteht. In jedem Gerinnungssubstrat ruft das Leukonuclein Gerinnung hervor. Das Histon dagegen besitzt die Fähigkeit, das Blut permanent flüssig zu erhalten. Da die Blutplättchen Nuclein enthalten, so sind sie an der Gerinnung betheiligt. Krüger.

1. Ueber die Bedeutung der Kalksalze für die Gerinnung des Blutes, von C. A. Pekelharing (*Virchow's Festschrift* 1892, Bd. I, 435—456). Krüger.

2. Untersuchungen über das Fibrinferment, von C. A. Pekelharing (*Amsterdam, Verlag von Joh. Müllers*). Verfasser erklärt die Wirkung der Kalksalze auf die Blutgerinnung dahin, dass die Kalksalze eine im Blute vorhandene Substanz, welche für sich keine Ge-