

Verfasser hat die Angaben von Mallard (*diese Berichte* 25, Ref. 364) auf chemischem Wege völlig sicher gestellt.

Gabriel.

Ueber ein Kohlenstoffchlorjodid, von A. Besson (*Compt. rend.* 115, 1078—1079). Eine Lösung von Tetrachlorkohlenstoff in Schwefelkohlenstoff wird bei 0° unter Luftabschluss allmählich mit Aluminiumjodid versetzt, nach 1—2 Tagen filtrirt, mit verdünnter Alkalilauge behandelt, getrocknet und fractionirt. Der bei 142° siedende Antheil besteht nach der Entfärbung mit Alkali und Destillation im Vacuum aus CCl_3J , schmilzt bei -19° und hat die Dichte 2.36 bei 17°. Bei der Destillation zerfällt der Körper theilweise in C_2Cl_6 und J_2 ; sein Dampf riecht aromatisch und greift die Schleimhäute an.

Gabriel.

Organische Chemie.

Ueber ein Propylamidophenol aus Campher, von P. Caze-neuve (*Compt. rend.* 115, 825—827). Das früher (*diese Berichte* 25, Ref. 378, 502) beschriebene Nitroketon, $\text{C}_9\text{H}_{11}(\text{NO}_2)\text{O}$ (= Amethylcamphonitroketon) liefert, mit Zinn und Salzsäure reducirt, Propylamidophenol, $\text{C}_9\text{H}_{10}(\text{NH}_2)(\text{OH})$, welches aus Benzol in verfilzten Nadeln anschiesst, bei 122° unter geringem Zerfall schmilzt, gegen 260° theilweise unzersetzt siedet, in alkalischer Lösung sich unter Bräunung leicht oxydirt und bei der Zinkstaubdestillation Cumol oder Propylbenzol giebt. Verfasser schreibt der Base die Stellung $\text{NH}_2 : \text{OH} : \text{C}_3\text{H}_7 = 1 : 3 : 4$ zu.

Gabriel.

Ueber den Farbstoff des Pollens, von G. Bertrand und G. Poirault (*Compt. rend.* 115, 828—830). Verfasser haben als Farbstoff des gelben und orangefarbenen Pollens (z. B. von Verbascum thapsiforme L.) das Carotin (vergl. *diese Berichte* 23, Ref. 26) erkannt.

Gabriel.

Einwirkung des Piperidins auf die Quecksilberhalogenide, von Raoul Varet (*Compt. rend.* 115, 880—881). Verfasser beschreibt folgende krystallisirte Salze: $\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N}$, $\text{HgBr}_2 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N}$, $\text{HgCy}_2 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N}$ und $\text{HgJ}_2 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N}$.

Gabriel.

Wirkung der Chloride zweibasischer Säuren auf Natriumcyanessigester, von Th. Muller (*Compt. rend.* 115, 953—955). Aus Natriumcyanessigester und Succinylchlorid entsteht neben dem Succinylcyanessigester (*diese Berichte* 24, Ref. 558) Succinyldicyanessigester, $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2[\text{CH}(\text{CN})\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5]_2$ vom Schmp. 135—136°, welcher aus Aether in Nadelbüscheln anschiesst und sauren Charakter besitzt, insofern er sich in Soda löst und H_2 gegen Na_2 , Cu_2 , Ag_2 austauscht; das Natriumsalz enthält $5\text{H}_2\text{O}$.

Gabriel.

Untersuchungen über die Farben einiger Insekten, von A. B. Griffiths (*Compt. rend.* 115, 958 — 959). Aus den Flügeln der Lepidoptern: Papilioarten, Parthenos gambrisius, Hesperia, Limenitis pocris, Halias prasinana, Larentiaarten, Cidaria miata und Inostatices hat Verfasser nach vorangehender Behandlung mit heissem Alkohol und Aether das grüne Pigment durch angesäuertes Wasser ausgezogen. Der Farbstoff ist eine zweibasische Säure $C_{11}H_{12}N_8O_{10}$ (Lepidopterinsäure), liefert ein Silbersalz, $C_{11}H_{10}Ag_2N_8O_{10}$, welches aus Alkohol in Nadeln anschießt und die Drehung $[\alpha]_D = +29^\circ$ zeigt, und wird durch kochendes Wasser im Sinne der Gleichung $C_{11}H_{12}N_8O_{10} + O_2 = 2CO(NH_2)_2 + CO_2 + 2C_4H_2N_2O_4$ (Alloxan) und durch kochende Salzsäure allmählich in $CO_2 + 2H_2O + 2C_5H_4N_4O_3$ (Harnsäure) zerlegt.

Gabriel.

Die Wirkung wasserfreier Flusssäure auf Alkohole hat Maurice Meslans (*Compt. rend.* 115, 1080—1082) mit Hilfe eines geeigneten Apparates (s. Zeichnung im Original) studirt und gefunden, dass die Reaction langsamer und erst bei höherer Temperatur als die Einwirkung der Salzsäure verläuft, nämlich erst bei etwa 140° beginnt und bei 220° schnell verläuft; sie eignet sich zur Bereitung grösserer Mengen von Alkylfluoriden.

Gabriel.

Wirkung der Schwefelsäure auf Citren, von G. Bouchardat und J. Lafont (*Compt. rend.* 115, 1083—1085). Werden 1330 g Citren $C_{10}H_{16}$ vom Sdp. $175-178^\circ$ und $[\alpha]_D = +72^\circ 40'$ mit 146 g Schwefelsäure (Monohydrat) allmählich versetzt, so sind nach 24stündigem Stehen aus dem Citren inactive Polymere des Citrens entstanden und zwar hauptsächlich Diterpilen oder Colophen $C_{20}H_{32}$ vom Sdp. $310-320^\circ$. Daneben treten u. A. Cymol und Pseudocumol (?) auf, welche im Citren zu präexistiren scheinen.

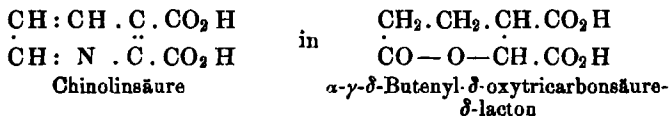
Gabriel.

Eine Synthese der Isoäpfelsäure, von Karl Brunner (*Monatsh. f. Chem.* 13, 834—839). Verfasser hat Di-acetylcyanid (Hübner, *Lieb. Ann.* 120, 334; 124, 318; Kleemann, *diese Berichte* 18, 256) in einer Ausbeute von 32 pCt. der theoretischen Menge erhalten, indem er 16 cc Essigsäureanhydrid und 74 cc trocknen Aether bei 0° allmählich mit 10 g Cyankalium versetzte, 2 Stunden lang stehen liess, dann trocknen Chlorwasserstoff bei 0° durchleitete, nach 24stündigem Stehen filtrirte und das Filtrat (schliesslich im Vacuum) verdunsten liess. Das Dicyanid schmilzt bei 69° , destillirt im Vacuum und wird, wenn man es mit rauchender Salzsäure 24 Stunden lang stehen lässt und dann mit verdünnter Salzsäure kocht, in Schmöger's Isoäpfelsäure (Schmp. 138° ; $C_4H_4O_5Ba + 2aq$) verwandelt. Sie zerfällt beim Erhitzen glatt in CO_2 und Milchsäure.

Gabriel.

Ueber die Zersetzung der Chinolinsäure durch nascirenden Wasserstoff, von A. Perlmutter (*Monatsh. f. Chem.* 13, 840—850).

Im Anschluss an die Untersuchung Weidel's (vergl. *diese Berichte* 25, Ref. 904) hat Verfasser Chinolinsäure in stark alkalischer Lösung mit Natriumamalgam reducirt. Dabei hat sich, wie nach dem Verhalten der Cinchomeronsäure zu erwarten war, ergeben, dass



übergeht. Letzteres wurde in Form seines Aethylesters $\text{C}_7\text{H}_6(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}_6$ (Oel) analysirt und aus diesem die Salze $\text{C}_7\text{H}_6\text{BaO}_6$ (wasserfrei bei 220° ; wasserhaltig ein mikrokrySTALLINISCHES Pulver) und $(\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_2)_2\text{Ba}_3$ (mikrokrySTALLINISCH) bereitet. Durch Reduction der Säure mit Jodwasserstoffsäure bei $170\text{--}180^\circ$ wird $\alpha\text{-}\gamma\text{-}\delta\text{-Butenyltricarbonsäure}$ $\text{CO}_2\text{H.CH}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}).\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CO}_2\text{H}$ erhalten, welche aus Wasser in Krystallkörnern vom Schmp. $109\text{--}111^\circ$ krystallisirt, aus Essigester in Nadelchen von der Zusammensetzung $3(\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_6) + \text{CH}_3.\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ (Schmp. 101°) anschiesst, ein mikrokrySTALLINISCHES Kalksalz $\text{Ca}_3(\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_6)_2 + 10\text{ aq}$ liefert und beim Erhitzen in Kohlensäure und *n*-Adipinsäure (auch α -Methylglutarsäure?) zerfällt.

Gabriel.

Die Hydrazine des Chinolins, von S. F. Dufton (*Journ. Chem. Soc.* 1892, I, 782—788). Wird salpetersaures Chinolin allmählich in ein kalt gehaltenes Gemisch von 5 Th. concentrirter und 1 Th. rauchender Schwefelsäure eingetragen, die nach Eingiessen in Wasser filtrirte Lösung mit Natronlauge neutralisirt und der Niederschlag in heisser sehr verdünnter Salpetersäure gelöst, so krystallisirt beim Erkalten *ana*-Nitrochinolin, Schmp. 72° , aus, während in den sauren Mutterlaugen *o*-Nitrochinolin bleibt. Aus 300 g Chinolin erhielt der Verfasser 200 g *ana*- und 150 g *o*-Chinolin, beide in reinem Zustand. Nach dem oben erwähnten Eingiessen der Lösung des nitrirten Chinolins in Wasser schied sich in einer Menge von etwa 3 pCt. Dinitrohydroxychinolin aus, wegen seiner Eigenschaften vom Verf. als die Pikrinsäure der Chinolinreihe bezeichnet. Es krystallisirt aus heissem Wasser in Form grünlich-gelber Blättchen, die sich bei etwa 255° zersetzen. — *ana*-Chinolinhydrazin (vergl. *diese Berichte* 25, Ref. 952), Schmp. 150° , bildet mit 2 Mol. Salzsäure ein kryst. Chlorid, welches sich mit Kaliumcyanat zu *ana*-Chinolinsemicarbazid, mit Brenztraubensäure unter Bildung des Hydrazons, Schmp. 185° , umsetzt. Letzteres wird von kochender Salzsäure in *ana*-Chinindol- α -carbonsäure übergeführt. Das aus dem Hydrazin und Aceton dargestellte Acetonhydrazon schmilzt bei $138\text{--}140^\circ$, das Benzaldehydhydrazon bei 194° , das mittels Acetessigesters hergestellte *ana*-Chinolinmethylpyrazolon bei 186° .

Schotten.

Ueber Dicarboxyglutaconsäure, von S. Ruhemann und R. S. Morrell (*Journ. Chem. Soc.* 1892, I, 791—800). Bei monatelanger Einwirkung von Ammoniak auf den Ester der Dicarboxyglutaconsäure entsteht ausser den früher beobachteten Producten (*diese Berichte* 24, Ref. 951) in geringer Menge auch das Monamid $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{CONH}_2)(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)$, Schmp. 169°. Das loc. cit. erwähnte, bei der Spaltung des Amidoäthylendicarbonsäureesters durch Baryt auftretende Baryumsalz hat sich als ein Gemisch von Ameisensaurem und malonsaurem Baryt ausgewiesen. Unter der Einwirkung des Phenylhydrazins liefert der oben genannte Ester ein Pyrazolon $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_4$ und Malonsäureester, während der Benzyl-dicarboxyglutaconsäureester neben demselben Pyrazolon den Aethylester der Benzylmalonsäure liefert und ausserdem noch das Phenylhydrazid der Benzylmalonsäure. Bezüglich der Constitution des hier erhaltenen Pyrazolons wird auf das Original verwiesen. Schotten.

Ueber die Einwirkung von Salpetersäure auf Anthracen, II, von A. G. Perkin und J. E. Mackenzie (*Journ. Chem. Soc.* 1892, I, 865—875). Beim Eintragen von Anthracen in ein Gemisch von 3 Th. mit Harnstoff gereinigter Salpetersäure und 7 Th. normalem Propylalkohol bildet sich, analog wie bei Anwendung von Aethylalkohol (*diese Berichte* 24, Ref. 947), Anthracenpropylnitrat, Schmp. 92°, und in entsprechender Weise lassen sich Anthracenisobutylnitrat, Schmp. 121°, und Anthracenbenzylnitrat, Schmp. 138°, darstellen. Wenn aber Anthracen in das Gemisch von Salpetersäure und Isobutylalkohol sehr langsam und so lange, bis es sich nicht mehr auflöst, eingetragen wird, das Gemisch dann erwärmt, durch Glaswolle filtrirt und mit Petroleumäther behandelt wird, so scheiden sich Krystalle von Nitroanthron, Schmp. 140°, aus, welches von alkoholischer Kalilauge in das isomere Nitroanthrol, Schmp. 148°, übergeführt wird. Beim Eintragen von Anthracen in ein Gemisch von Salpetersäure und Trimethylcarbinol bildet sich Nitrosoanthrol. Bei Anwendung von Aceton entsteht das auch bei Anwendung von Methylalkohol entstehende, loc. cit. beschriebene, Anthracenmethylnitrat; wird das Anthracen in ein Gemisch von Salpetersäure, Nitrobenzol und Aether eingetragen, so bildet sich Anthracenäthylnitrat neben wenig Anthracenmethylnitrat. Schotten.

Das Verhalten des Aethylens bei der Explosion mit weniger als dem eigenen Volumen Sauerstoff, von B. Lean und W. A. Bone (*Journ. Chem. Soc.* 1892, I, 873—888). Gleiche Volumina Aethylen und Sauerstoff setzen sich, wie auch schon von Dalton, Kersten, E. von Meyer gefunden wurde, nach der Gleichung $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{O}_2 = 2\text{CO} + 2\text{H}_2$ um. Bei einem geringeren Volumen

Sauerstoff bildet sich Methan, und zwar nimmt seine Menge mit der Abnahme des Sauerstoffs zu. Ausser Methan lässt sich Kohle und Acetylen nachweisen, und die Verfasser nehmen an, dass ein Theil des Aethylens unter der Einwirkung der hohen Temperatur in Methan und Kohle zerfällt (vergl. Stokes *Proc.* 1892, 22) und dass das Acetylen erst in einer secundären Reaction aus Kohle und nascirendem Wasserstoff sich bildet. Eine gewisse Menge Methan mag auch nach der Gleichung $2\text{C}_2\text{H}_4 + \text{O}_2 = \text{CH}_4 + 2\text{CO}$ entstehen. — Die Explosionen wurden in einem spiralförmig gewundenen, in einem Gefäss mit Wasser liegenden Bleirohr von 2 Liter Capacität vorgenommen, das auf der, der Gaszuleitung dienenden Seite in ein Stück Glasrohr endete, in welches die Drähte für einen elektrischen Funken eingeschmolzen waren, während es auf der anderen Seite mit einem Manometer und einem Gasableitungsrohr verbunden war. Schotten.

Ueber die Harze von *Ficus rubiginosa* und *Ficus makrophylla* [vorl. Mitth.], von E. Rennie und G. Goyder jun. (*Journ. Chem. Soc.* 1892, I, 916—921). Aus den Harzen der beiden Baumarten haben die beiden Verfasser durch Extraction mit Alkohol dasselbe krystallisirte Product gewonnen, seinen Eigenschaften nach identisch mit dem von de la Rue und Müller (*Phil. Trans.* 1860, 43) beschrieben; die Zusammensetzung indessen entspricht der Formel $\text{C}_{34}\text{H}_{56}\text{O}_2$ (oder $\text{C}_{34}\text{H}_{54}\text{O}_2$). Der Schmelzpunkt liegt bei 120° bis 121° . Beim Erwärmen mit alkoholischen Alkalien spaltet es, wie schon jene Autoren angeben, Essigsäure ab. Neben dieser entsteht ein aus Alkohol in Nadeln krystallisirender, bei 114° schmelzender Körper $\text{C}_{32}\text{H}_{54}\text{O}$. Schotten.

Ueber die Verbindungen, welche durch Einwirkung von Salpetersäure auf Bromtrinitrophenylmalonsäureester erhalten werden, von C. Loring Jackson und W. B. Bentley (*Americ. Chem. Journ.* 14, 331—366). Wird das Natriumsalz des Bromtrinitromalonsäureesters mit starker Salpetersäure versetzt, so entsteht sofort eine lebhaft rothe Färbung. Behandelt man 3 g Bromtrinitrophenylmalonsäureester mit 10 g Salpetersäure (1.38) etwa drei Minuten auf dem Wasserbade, so färben sich Säure und Ester tief blutroth. Man erhält eine krystallische Substanz, welche man mit Wasser säurefrei wäscht, in Chloroform löst und nach Zusatz eines Volumen Alkohol krystallisiren lässt. Die Verbindung erscheint dann in kurzen, dicken, glänzend weissen monoklinen Prismen, welche das Nitrit des Bromtrinitrophenylmalonsäureesters darstellen $\text{C}_8\text{HBr}(\text{NO}_2)_3 \cdot \text{C} \cdot \text{NO}_2 \cdot (\text{COO C}_2\text{H}_5)_2$. Durch rasches Erhitzen auf 124 — 126° schmilzt die Substanz zu einer rothen Flüssigkeit, welche unter theilweiser Zersetzung Brom und Kohlensäure verliert, während im Rückstande Bromtrinitrophenyltartronsäureester (Schmp. 156°)

bleibt. Dieselbe Zersetzung geht langsamer schon bei 100° , theilweise bereits bei 70° vor sich. — Das Nitrit wird von kochendem Alkohol zersetzt. Natriumhydroxyd in wässriger Lösung wirkt auf dasselbe nicht ein, alkoholisches Natron löst mit blutrother Farbe, in der Lösung befindet sich dann Natriumnitrit. Aus diesem Verhalten geht hervor, dass bei der Behandlung des Bromtrinitrophenylmalonsäureesters mit Salpetersäure der Wasserstoff der Seitenkette durch NO_2 ersetzt worden ist; wäre der Wasserstoff des Kernes substituirt worden, so wäre die saure Eigenschaft des Esters gesteigert worden und derselbe würde mit Natriumhydroxyd und Natriumcarbonat reagiren. — Nitrit des Anilidotrinitrophenylmalonsäureesters. Anilin reagirt mit explosiver Heftigkeit mit dem Nitrite des Bromtrinitrophenylmalonsäureesters. Man muss deshalb die beiden in ätherischer Lösung aufeinander wirken lassen. Das Reactionsproduct (schöne Rhomboëder, im reflectirten Lichte roth, im durchfallenden orangefarbig) hat die Zusammensetzung $\text{C}_6\text{H}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH})(\text{NO}_2)_3 \cdot \text{C} \cdot \text{NO}_2 \cdot (\text{COO C}_2\text{H}_5)_2$. Es schmilzt bei 119° und zersetzt sich bereits bei 120° mit Heftigkeit. Die Krystalle werden auf Zusatz von Alkohol durch alkalische Carbonate und Hydrate, sowie auch vom Ammoniak gelöst; das Nitrit des Anilidotrinitromalonsäureesters zeigt also stärker saure Eigenschaften als die Bromverbindung, aus welcher sie hervorgegangen. Es ist der an Stickstoff gebundene Wasserstoff des Anilins, welcher in Gegenwart der drei Nitrogruppen durch Natrium vertretbar wird. Als Beweis dafür wurde die Natriumverbindung des Anilidotrinitrotoluols, in welchem keindurch Metalle ersetzbares Wasserstoffatom, ausser dem einen an Stickstoff gebundenen, vorhanden ist, dargestellt. Das Anilidotrinitrotoluol hat schwächer saure Eigenschaften als das Nitrit des Anilidotrinitrophenylmalonsäureesters. Die Verbindung $\text{C}_6 \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{H} \cdot (\text{C}_6\text{H}_5\text{NNa})(\text{NO}_2)_3$ bildet ein dunkles Pulver, welches beim Erwärmen verpufft. — Bromtrinitrophenyltartronsäureester, $\text{C}_6\text{HBr}(\text{NO}_2)_3\text{C} \cdot \text{OH} \cdot (\text{COO C}_2\text{H}_5)_2$, wird ausser auf dem oben beschriebenen Wege durch etwa dreistündiges Erwärmen von Bromtrinitromalonsäureester (1 g) mit Salpetersäure (10 ccm., spec. Gew. 1.38) erhalten. Er krystallisirt aus der Lösung in Salpetersäure und wird durch einmalige Krystallisation aus Alkohol rein gewonnen. Auch das Nitrit des Bromtrinitrophenylmalonsäureesters liefert nach längerem Erhitzen mit Salpetersäure dasselbe Tartronsäurederivat. Da nach dem oben Angeführten mit höchster Wahrscheinlichkeit angenommen werden muss, dass die Gruppe NO_2 im Nitrite den Wasserstoff der Seitenkette vertritt, so bietet ihre Ersetzung durch OH einen Grund zur Annahme, dass sie mit einem Sauerstoffatom an die Seitenkette gebunden ist, dass wir also ein Nitrit und nicht einen Nitromalonsäureester vor uns haben. — Bromtrinitrophenyltartronsäureester krystallisirt aus Alkohol in langen

weissen Prismen und hat saure Eigenschaften. Mit Anilin vereinigt er sich zu Anilidotrinitrophenyltartronsäureester, welcher in zwei Modificationen auftritt. Die orangerothe krystallisirt in Prismen, die in vierseitigen Pyramiden enden und schmilzt bei 143° , die gelbe, in feinen zu kugligen Massen vereinigten Nadeln krystallisirende schmilzt bei 122° und geht beim Erhitzen auf 100° oder bei Krystallisation aus warmer alkoholischer Lösung in die rothe Modification über. Der Ester vermag zwei Reihen von Salzen zu bilden: $C_6H_5 \cdot (C_6H_5NH)(NO_2)_3 \cdot C \cdot OM(CO_2C_2H_5)_2$ und $C_6H_5 \cdot (C_6H_5NM)(NO_2)_3 \cdot C \cdot OM(CO_2C_2H_5)_2$. Das Ammoniumsalz bildet Niederschläge mit den Schwermetallen, aber nicht mit den alkalischen Erden. — Der Anilidotrinitrophenylmalonsäureester, dessen directe Ueberführung in das oben beschriebene Nitrit oder in den Tartronsäureester vergeblich versucht wurde, bildet zu strahligen Bündeln verwachsene lange Nadeln, welche bei 133° schmelzen. — Nitrit des Trinitrophenylendimalonsäureesters $C_6H_5(NO_2)_3CH(CO \cdot OC_2H_5)_2 \cdot C \cdot NO_2(CO \cdot OC_2H_5)_2$. Trinitrophenylendimalonsäureester liefert durch Behandlung mit starker Salpetersäure ein Mononitrit, welches in dicken Tafeln krystallisirt und bei 111° schmilzt. Das Dimalonsäurederivat ist weniger widerstandsfähig gegen Salpetersäure, wird aber beim Schmelzen nicht zersetzt. Es besitzt gleichfalls saure Eigenschaften. — Nitrit des Bromdinitrophenylmalonsäureesters $C_6H_4Br(NO_2)_2 \cdot C \cdot NO_2 \cdot (COOC_2H_5)_2$. Bromdinitrophenylmalonsäureester färbt sich mit starker Salpetersäure zwar nicht roth, wie die Trinitroverbindung, bildet aber doch ein entsprechendes Nitrit, welches weisse glänzende, anscheinend rhombische Krystalle bildet, die bei 111° schmelzen. Wenige Grade höher erhitzt, erleidet es theilweise Zersetzung, ohne dass ein Tartronsäurederivat entsteht. Von kohlen-sauren Alkalien wird es auch bei Gegenwart von Alkohol nicht angegriffen, in ätzenden löst es sich sehr langsam unter Bildung von Alkalinitrit. Bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure liefert es Chlorammonium und das Chlorid des Amidoxindol $C_6H_3NH_2 \cdot HCl \cdot (CH \cdot OH \cdot CONH)$, welches in ziemlich grossen tiefgelben Tafeln krystallisirt. Das Ergebniss dieser Reduction beweist, dass im Nitrite des Bromdinitrophenylmalonsäureesters, wie der Bromtrinitroverbindung, die Gruppe NO_2 mittelst eines Sauerstoffatoms an die Seitenkette gebunden ist.

Schertel.

Ueber Tribrommononitrobenzol, von C. Loring Jackson und W. B. Bentley (*Americ. Chem. J.* 14, 363—366). Wird Tribrommononitrobenzol (Schmp. 125°) mit einer alkoholischen Lösung von Natriumäthylat auf dem Wasserbade erwärmt, so entsteht Dibromnitrophenetol, welches in weissen Prismen krystallisirt, die sich zu Bündeln vereinigen. Dieselben schmelzen bei 91° , werden an der Luft braun, sind unlöslich in Wasser, löslich in heissem Alkohol,

Aether und Eisessig. Die Verbindung kann im Dampfstrom destillirt werden. Im Allgemeinen ist Tribrommononitrobenzol weniger reaktionsfähig als Tribromdinitrobenzol.

Schertel.

Beitrag zum Studium des Pinakons und seiner Derivate, von F. Couturier (*Ann. Chim. Phys.* (6) 26, 433—501). Nachdem Butlerow nachgewiesen hatte, dass die durch Oxydation des Pinakolin entstehende Säure mit Trimethylessigsäure identisch sei, stellte er für Pinakolin die Formel $(\text{CH}_3)_3\text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ auf und bekräftigte dieselbe durch Synthese (*diese Berichte* 7, 729). Eltekow zeigte später, dass das Oxyd des Tetramethyläthylen von Pinakolin verschieden sei (*diese Berichte* XVI, 399). Mit diesen Beobachtungen stand nicht im Einklange diejenige von Friedel und Silva (*Bull. soc. chim.* 19, 98), dass aus der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Pinakolin ein Chlorid hervorgehe, welches mit dem Chloride des Pinakons identisch zu sein scheine. Diese Verhältnisse aufzuklären, war der erste Zweck vorliegender Untersuchung.

I. Kapitel. 1. Chlor- und Bromderivate des Pinakons. Lässt man Phosphoroxychlorid auf Pinakon wirken, so erhält man nicht das Bichlorid desselben, sondern das Monochlorhydrin $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{COH} \cdot \text{CCl} \cdot (\text{CH}_3)_2$, welches bereits Eltekow (a. a. O.) durch Einwirkung von unterchloriger Säure auf Tetramethyläthylen dargestellt hat. Das Bichlorid entsteht — in schwacher Ausbeute — durch Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Pinakon. Es bildet eine krystallische Substanz, welche in geschlossener Röhre bei 160° schmilzt — aus offener sublimirt es — und mit dem von Schorlemmer durch Einwirkung von Chlor auf Isopropyl dargestellten Körper (*Lieb. Ann.* 144, 184) identisch ist. Phosphortribromid verwandelt Pinakon in das Bibromid $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{Br}_2$, welches aus Aether in langen, doppelt brechenden Prismen, aus Schwefelkohlenstoff in Dendriten krystallisirt und in geschlossenem Röhrchen bei $173\text{—}174^\circ$ unter theilweiser Zersetzung schmilzt. Lässt man dieses Dibromhydrin in eine concentrirte heisse Lösung von alkoholischem Kali tropfen, so findet augenblickliche Reaction statt und man erhält bei $73\text{—}74^\circ$ siedendes Trimethyläthylen. Das alkoholische Kali wirkt also in diesem Falle wie Kalium oder Natrium. Hydroxylamin wirkt nicht auf das Dibromhydrin; demselben darf eine symmetrische Constitution zugeschrieben werden. Erhitzt man es in geschlossenem Rohre mit einem Ueberschuss von verdünnter Kaliumcarbonatlösung, so erhält man wieder Pinakon. **2. Chlor- und Bromderivate des Pinakolins.** Phosphorpentabromid wirkt sehr heftig auf Pinakolin und liefert eine schwache Ausbeute eines äusserst flüchtigen Bromides $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{Br}_2$, welches in geschlossenem Röhrchen bei 187° schmilzt und von dem isomeren Abkömmling des Pinakons verschieden ist. Es hat die Consti-

tation $(\text{CH}_3)_3 : \text{C} . \text{CBr}_2 . \text{CH}_3$; denn nach Faworski (*diese Berichte* 20, Ref. 781) gewinnt man aus dem Bichlorid des Pinakolins unter der Einwirkung alkoholischen Kalis das Acetylen $(\text{CH}_3)_3 : \text{C} . \text{C} : \text{CH}$, welches durch Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 170° keine Veränderung erleidet, während das Bibromderivat des Pinakons Tetramethyläthylen liefert. Wird das Chlorid des Pinakolins mit Wasser auf 100° erhitzt, so regenerirt es Pinakolin. Mit Hydroxylamin bildet es ein Oxim; dies kann nur geschehen, wenn beide Chloratome an ein Kohlenstoffatom gebunden sind, also die Brom- und Chlorabkömmlinge des Pinakolins eine unsymmetrische Formel besitzen.

3. Aether des Pinakons. Wasserfreies Pinakon wurde mit Essigsäureanhydrid während eines Jahres bei gewöhnlicher Temperatur sich überlassen. Nach dieser Frist waren etwa 14 pCt. des Pinakons in Diacetat verwandelt. Dasselbe bildet weisse Krystalle, welche bei 65° schmelzen, in Wasser sich nicht lösen, aber in Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff in allen Verhältnissen löslich sind. Erwärmte man Pinakon mit Essigsäureanhydrid in zugeschmolzenen Röhren dreissig Stunden lang auf $90-95^\circ$, so war die Ausbeute an Diacetat weit geringer,

daneben war ein bei 70° siedender Kohlenwasserstoff

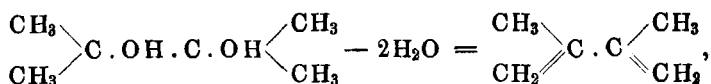
$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C} \cdot \text{C} \\ \diagup \\ \text{CH}_2 \end{array}$$

β -Bipropenyl, entstanden. Es gelang nicht, das Pinakon mit anderen Säuren zu ätherificiren.

II. Kapitel. Untersuchung des Pinakolinalkohols und seiner Derivate. Dass Pinakolinalkohol, $(\text{CH}_3)_3 \text{C} . \text{CHOH} . \text{CH}_3$, ein secundärer Alkohol sei, wurde durch Bestimmung der Constanten der Aetherificirung nach Menschutkin (*diese Berichte* 13, 1812) erwiesen und dabei zugleich festgestellt, dass er von dem Dimethylisopropylcarbinol, $(\text{CH}_3)_2 \text{CH} . \text{COH}(\text{CH}_3)_2$, Prianschnikow's (*Lieb. Ann.* 162, 67), mit welchem er in spec. Gewicht und Siedepunkt fast völlig übereinstimmt, verschieden sei. Das Chlorid des Pinakolinalkohols ist bei 100° völlig dissociirt, während der Abkühlung tritt Wiedervereinigung der getrennten Bestandtheile ein. Aehnlich verhält sich das Bromid. Die Chlorwasserstoffäther der secundären Alkohole pflegen beständig zu sein, so dass sich die Halogenderivate des Pinakolinalkohols in ihrem Verhalten den tertiären Alkoholen nähern. Der Verfasser glaubt deshalb, dass der Pinakolinalkohol seine Eigenschaften der Gegenwart eines tertiären Kohlenstoffatoms in unmittelbarer Nähe der alkoholischen Gruppe verdankt. Das Bromid des Alkohols ist eine bei gewöhnlicher Temperatur feste Substanz, welche bei $24-25^\circ$ schmilzt und bei 132° unter theilweiser Zersetzung siedet. Lässt man das Bromid auf fein gepulvertes geschmolzenes Kaliumhydroxyd wirken, so erhält man zwei Kohlenwasserstoffe der Formel C_6H_{12} , Pseudobutyläthylen, $(\text{CH}_3)_3 : \text{C} . \text{CH} : \text{CH}_2$ (Sdp. 56

bis 59°) und Tetramethyläthylen (Sdp. 72—75°). Pseudobutyläthylen hat bei 0° das spec. Gewicht 0.6795. Es nimmt unter Erwärmung 2 Atome Brom auf. Das Bromid krystallisirt nicht bei — 23°. Verdünnte Kaliumpermanganatlösung (G. Wagner, *diese Berichte* 21, 1230) oxydirt den Kohlenwasserstoff zu Pseudobutyläthylenglycol, $(\text{CH}_3)_3\text{C} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$ (farblose, zähe Flüssigkeit vom Sdp. 197°, $d_{0^\circ} = 0.9986$, löslich in Wasser, Alkohol, Aether und Essigsäure in allen Verhältnissen). Mit Essigsäure bildet er ein bei 217—218° siedendes Diacetat. — Das aus dem Bromide des Pinakolinalkohols gewonnene Tetramethyläthylen liefert mit Brom ein in langen quadratischen Prismen krystallisirendes Bromid $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{Br}_2$ (Schmp. 171—172° unter Zers.). Mit unterchloriger Säure vereinigt sich der Kohlenwasserstoff zum Dichlorhydrin des Pinakons. Dieses giebt beim Erhitzen mit trockenem Kaliumhydroxyd das Oxyd des Tetramethyläthylens, welches unter Aufnahme von Wasser in das Hydrat des Pinakons übergeht. Diese Reactionen stimmen mit denen von Eltekoff am Trimethyläthylen beobachteten völlig überein. Durch Oxydation mit Permanganat erhält man aus dem Kohlenwasserstoffe das Hydrat des Pinakons. Durch die Einwirkung des Kaliumhydroxydes auf das Bromid des Pinakolinalkohols ist sonach die theilweise Umwandlung einer Verbindung von unsymmetrischer Structur in eine solche mit symmetrischer Structur bewirkt worden. Alkoholisches Kali wirkt in gleicher Weise auf das Bromid; unter den Producten wiegt dann das Tetramethyläthylen vor. Lässt man aber auf das Bromid des Pinakolinalkohols alkoholisches Ammoniak in der Kälte oder wässriges Ammoniak bei 100° in geschlossenen Röhren wirken, so entsteht nur Tetramethyläthylen.

III. Kapitel. Untersuchung der bei Darstellung des Pinakolins entstehenden Producte. β -Bipropenyl, C_6H_{10} , entsteht neben Pinakolin bei der Behandlung des Pinakons mit Schwefelsäure:



farblose Flüssigkeit von stechendem Geruche, $d_{0^\circ} = 0.7565$, Sdp. 69.5°. In Alkohol, Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff löst es sich in allen Verhältnissen. Es geht weder mit ammoniakalischem Kupferchlorür noch mit alkoholischem Silbernitrat Verbindungen ein und unterscheidet sich dadurch von dem isomeren Pseudobutylacetylen Faworskis. Durch längere Berührung mit Chlorcalcium oder durch Erwärmung wird β -Bipropenyl polymerisirt und bildet dann ein zähes Product, welches nicht mehr destillirt. Mit Brom bildet es ein Tetrabromid $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{Br}_4$ (weisse, klinorhomb-

bische Prismen vom Schmp. 137—138°). Wird β -Bipropenyl in geschlossener Röhre mit Wasser erhitzt, welchem einige Tropfen Schwefelsäure zugesetzt sind, so erhält man Pinakolin. Vermuthlich wird zuerst durch Wasseraufnahme Pinakon gebildet, welches unter dem Einflusse der Schwefelsäure zu Pinakolin wird. β -Bipropenyl vereinigt sich mit wasserfreier Untersalpetersäure zu einem bei 72—73° schmelzenden krystallinischen Körper $C_6H_{10}(NO_2)_2$. Derselbe vermag weder mehr Untersalpetersäure noch Brom aufzunehmen. Bei der Oxydation des β -Bipropenyls mit Permanganatlösung treten Ameisensäure, Essigsäure, sowie in sehr geringer Menge eine krystallinische Substanz auf. — Das schon von Friedel beobachtete Pinakon des Pinakolins,

$(CH_3)_3C \cdot COH \cdot CH_3$
 $C_{12}H_{26}O = (CH_3)_3C \cdot COH \cdot CH_3$, giebt kein entsprechendes Pinakolin, sondern spaltet sich unter dem Einfluss von Schwefelsäure in gewöhnliches Pinakolin und Tetramethyläthylen. Schertel.

Ueber die Affinitätsconstanten einiger Säuren der Pyrrol- und Indolreihe, von A. Angeli (*Gazz. chim.* 22, 2, 1—31). Ueber den grössten Theil der vorliegenden Untersuchung wurde bereits referirt (*diese Berichte* 25, Ref. 619). Es sind noch die Ergebnisse der Messungen des elektrischen Leitvermögens mitzutheilen, welche an einigen weiteren Säuren in derselben Weise wie an den früher aufgezählten ausgeführt wurden:

Benzoylbrenztraubensäure	K = 0.65
Phenylisoxazolcarbonsäure (<i>diese Berichte</i> 24, 2195)	› = 0.55
Thenoylbrenztraubensäure	› = 0.46
Anhydropyrroylbrenztraubensäure (<i>diese Berichte</i> 24, 1795)	› = 0.089
Bromcitraconsäureanhydrid (<i>diese Berichte</i> 25, 77)	› = 1.49
Dibromacetylacrylsäure (ebendas.)	› = 0.0061
Apiolsäure	› = 0.00803
Apionketonsäure	› = 3.35
Acetondicarbonsäure	› = 0.079

Bezüglich dieser Zahlen ist zu bemerken, dass der auffallend niedrige Werth, welcher für die früher (a. a. O.) als Dibromacetylacrylsäure angesprochene Verbindung gefunden wurde, die Vermuthung nahe legt, dass dieser Körper eine andere als die bezeichnete Constitution besitzt. Es ist nicht unwahrscheinlich, hinsichtlich der Bildung dieser Verbindung, dass ihr die lactonartige Constitution $CH_3 \cdot C(OH) \cdot CBr \cdot CBr \cdot CO \cdot O$ zukommt.

Foerster.

Hydrat und Salze des Methylphenylmercurammoniums, von L. Pesci (*Gazz. chim.* 22, 2, 32—36). Ueber die vorliegende

Arbeit ist schon aus den *Atti d. R. Acc. d. Lincei* referirt (*diese Berichte* 25, Ref. 909).

Foers er.

Ueber die Spaltung der Ester einiger Chlor- β -ketonsäuren durch verdünnte Schwefelsäure, von A. Peratoner (*Gazz. chim.* 22, 2, 37—44). Verfasser erhielt früher (*diese Berichte* 24, Ref. 573) aus dem Reactionsproduct zwischen Kohlenstoffoxychlorid und Kupferoxalessigester durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure Monochlorbrenztraubensäure und glaubte, dass diese von der Ketonspaltung des anfänglich entstandenen Chloroxalessigesters herrühre. Diese Erklärung ist jedoch nicht zutreffend; denn Chloroxalessigester, welcher leicht und in quantitativer Ausbeute durch Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Oxalessigester entsteht, erleidet durch kochende verdünnte Schwefelsäure ausschliesslich die Säurespaltung in Oxalsäure und Monochloressigsäure. Im Gegensatz hierzu erfährt Monochloracetessigester durch kochende Schwefelsäure glatt die Ketonspaltung, indem Monochloraceton entsteht; nur ausnahmsweise erscheint unter ganz besonderen Bedingungen in kleiner Menge Monochloressigsäure als Product eingetretener Säurespaltung. Der Monochlorbenzoylessigester, eine gut haltbare, aus Benzoylessigester und Sulfurylchlorid leicht entstehende Flüssigkeit, welche unter 20 mm Druck bei 185—190° siedet, steht in seinem Verhalten zwischen den beiden vorgenannten Chlor- β -ketonsäureestern. Durch kochende verdünnte Schwefelsäure tritt nämlich gleichzeitig Keton- und Säurespaltung ein, doch so, dass die Menge der durch die erstere entstehenden Spaltungsproducte überwiegt. Den Grund dafür, dass die drei genannten Verbindungen so verschieden reagieren, erblickt Verfasser in dem verschiedenen starken elektronegativen bzw. elektropositiven Verhalten der Gruppen $C_2H_5CO_2$, C_6H_5 und CH_3 ; die Gruppe $-CHCl-$ zieht das elektropositive CH_3 an, stösst aber das elektronegative $C_2H_5CO_2$ ab, während die Gruppe C_6H_5 in ihrem Verhalten zwischen beiden in der Mitte steht.

Foerster.

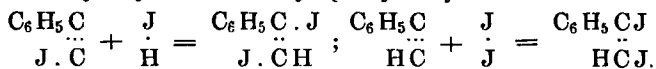
Ueber einige Derivate des Hydrochinons, des Resorcins und des Phloroglucins, von G. Ciamician und P. Silber (*Gazz. chim.* 22, 2, 56—64). Bei der Spaltung des Hydrocotoins (*diese Berichte* 24, 2979) mittels Phosphorpentachlorids wurde ein Dimethyläther eines dreifach gechlorten Phenols $C_6HCl_3(OCH_3)_2$ vom Schmp. 174° erhalten. Derselbe leitet sich aller Wahrscheinlichkeit nach vom Resorcin ab. Bei den Versuchen, seine Constitution aufzuklären, wurden folgende Beobachtungen gemacht: Hydrochinondimethyläther geht, wenn er unter Abkühlung in eisessigsaurer Lösung mit Chlor behandelt wird, in Dichlorhydrochinondimethyläther über, welcher glatt bei 131° schmilzt; kühlt man nicht ab, so entsteht Tetrachlorhydrochinondimethyläther vom Schmp. 164° und daneben in kleiner

Menge der leichter lösliche Trichlorhydrochinondimethyläther vom Schmp. 91° . Die an den genannten Verbindungen beobachteten Schmelzpunkte weichen von denjenigen etwas ab, welche von Habermann (*diese Berichte* 11, 1035) für dieselben auf gleiche Weise dargestellten Verbindungen angegeben wurden. Nichtsdestoweniger scheinen in beiden Fällen die gleichen Verbindungen erhalten worden zu sein. — Resorcin giebt beim Methyliren mit Jodmethyl oder mit methylschwefelsaurem Kali nach den Untersuchungen von Habermann (*diese Berichte* X, 868) und von Oechsner (*Bull. de la soc. chim.* 34, 150) eine bei $210-214^{\circ}$ siedende Flüssigkeit von der Zusammensetzung des Resorcindimethyläthers. Verfasser konnten diese Angaben bestätigen, fanden aber, dass diese Substanz bei der Bestimmung des Methoxyls viel zu niedrige Werthe gab. Es liegt also in der genannten, scheinbar einheitlichen Flüssigkeit ein Gemenge vorläufig noch unbekannter Körper vor, und der Resorcindimethyläther ist noch aufzufinden. — Monobrombenzoylhydrocotoin (*diese Berichte* 25, 1121) giebt beim Schmelzen mit Kali Monobromphloroglucintrimethyläther vom Schmp. $96-97^{\circ}$, welcher aus Alkohol in federartig angeordneten Nadeln krystallisirt und mit Salpetersäure keine Färbung giebt.

Foerster.

Ueber das Phenylacetyldijodid, von A. Peratoner (*Gazz. chim.* 22, 2, 65—85). Die Untersuchung zeigt, dass Phenylacetylen ebenso wie Acetylen (*diese Berichte* 24, Ref. 152) mit Jod nur ein einziges Dijodid giebt, während die Theorie zwei raumisomere symmetrische Dijodderivate von Acetylenverbindungen voraussieht. Lässt man 1 Mol. Jod, welches in Essigsäure, Alkohol, Schwefelkohlenstoff oder Jodkalium gelöst sein kann, auf 1 Mol. Phenylacetylen bei gewöhnlicher Temperatur einwirken, so wird stets ein und dasselbe, bei 76° schmelzende, nach Veilchen riechende Phenylacetyldijodid, und zwar nur dieses, gebildet. In gleicher Weise geht die Reaction auch bei Gegenwart von Jodsäure vor sich; durch diese Thatsache wird der Einwand widerlegt, dass zunächst durch Substitution Phenyljodacetylen $C_6H_5C:CJ$ und daraus durch Addition der dabei auftretenden Jodwasserstoffsäure ein unsymmetrisches Dijodid entstanden sein könnte. Da durch Oxydation des Dijodphenylacetylen nur Benzoësäure und keine Jodbenzoësäure entsteht, so kann auch kein Jod in die Phenylgruppe eingetreten sein, und die Verbindung ist symmetrisch constituirt $C_6H_5CJ:CHJ$. Dies geht auch daraus hervor, dass durch Zinkstaub Phenylacetylen zurückgebildet wird, und dass durch Einwirkung von Quecksilberchlorid symmetrisches Dichlorstyrol entsteht. Das eben beschriebene Dijodstyrol entsteht auch aus Dijodzimmtsäure (vergl. Liebermann und Sachse, *diese Berichte* 24, 4115), wenn man diese 2 Stunden auf 110° mit Wasser im Rohr erhitzt. Erhitzt man hingegen mit Wasser auf höhere Tem-

peratur, z. B. auf 140°, so entstehen Acetophenon und das Trijodstyrol $C_6H_5CJ : CJ_2$ (Liebermann und Sachse a. a. O.); auch mit verdünnter Salzsäure bei 120° erleidet Dijodzimmtsäure eine complexe Zersetzung, indem Kohlensäure, Jod, Acetophenon und Triphenylbenzol entstehen. Der Theorie nach sollte das zweite, symmetrische Dijodstyrol aus Monojodphenylacetylen entstehen:



Das von Liebermann und Sachse dargestellte Monojodphenylacetylen wird durch starke wässrige Jodwasserstoffsäure zersetzt; löst man es in Eisessig und leitet Jodwasserstoffgas unter Abkühlung ein, so entsteht statt des erwarteten raumisomeren Körpers wieder das Dijodstyrol vom Schmp. 76°. Da dies, wie mehrere der obigen Reactionen, ohne Temperaturerhöhung vor sich geht, so glaubt Verfasser nicht, dass das zweite Dijodstyrol ihm entgangen sein könnte, indem es sich immer gleich in sein Isomeres umlagerte; es scheinen ihm vielmehr die von ihm gefundenen Thatsachen zusammen damit, dass Acetylen, Phenylpropionsäure und Tolan nur je ein Dijodid, die beiden letzteren aber zwei als stereoisomer angesehene Dibromide geben, an den jetzt gültigen Auffassungen über Raumisomerie Zweifel zuzulassen.

Foerster.

Ueber die Addition von Jod an Acetylderivate, von A. Peratoner (*Gazz. chim.* 22, 2, 86—94). Liebermann und Sachse schlossen aus ihren Versuchen (*diese Berichte* 24, 4112), dass die Addition von Jod an solche Acetylderivate schwierig erfolgt, welche Carbonsäuren sind. Diese Ansicht wurde dadurch bestätigt, dass Bruck (*diese Berichte* 24, 4120) fand, dass Propionsäure in Chloroformlösung erst bei 100° rasch Jod addirt; Homolka und Stolz (*diese Berichte* 18, 2284) zeigten aber, dass dies in ätherischer Lösung schon gegen 40° geschieht. Verfasser weist nun an den bisher bekannten Thatsachen und an eigenen Versuchen nach, dass allgemein nur diejenigen Acetylderivate leicht Jod addiren, welche noch Kupferverbindungen zu bilden vermögen, welche also noch ein Wasserstoff- oder Halogenatom an einem der Acetylenkohlenstoffatome gebunden enthalten. Crotonylen braucht 10—12 Tage, um sich bei gewöhnlicher Temperatur mit Jod zu Crotonylenjodid zu verbinden, welches bei 41.5° schmilzt und unter 22 mm Druck bei 111° siedet. Diphenyldiacetylen verbindet sich mit Jod zu Diphenyldiacetylentetrajodid, welches in Nadeln vom Schmp. 144° krystallisirt und sich bei 150—155° zersetzt. Die Jodaddition ist in diesem Falle auch nach 20 Tagen bei gewöhnlicher Temperatur noch nicht vollständig, wird aber durch Erhitzen auf 100° beschleunigt. Die Vereinigung von Phenyläthylacetylen mit 1 Molekül Jod ist bei

Zimmertemperatur erst nach 2 Monaten beendigt; das entstehende Phenyläthylacetyldijodid ist flüssig und siedet unter 22 mm Druck bei 140—145° nicht ohne Zersetzung. Im Gegensatz zu den vorerwähnten Acetylenkohlenwasserstoffen verbindet sich Propylacetylen bei gewöhnlicher Temperatur leicht und unter Erwärmung mit Jod; schon nach 2 Stunden ist die Reaction beendet; das dabei entstandene Propylacetyldijodid ist flüssig und siedet unter 22 mm Druck bei 130—133°.

Foerster.

Einige Bemerkungen über Phenyljodacetylen, von A. Peratoner (*Gazz. chim.* 22, 2, 94—99). Phenyljodacetylen (vergl. Liebermann und Sachse, *diese Berichte* 24, 4115) siedet unter 22 mm Druck bei 134—138° und zersetzt sich wenig oberhalb dieser Temperatur. Durch wässrige Jodwasserstoffsäure wird die Verbindung zersetzt, indem anfangs Phenylacetylen gebildet wird, welches einerseits Wasser addirt und Acetophenon giebt, und andererseits sich zu Triphenylbenzol condensirt (vergl. das vorletzte Referat). Mit ammoniakalischem Kupferchlorür giebt Phenyljodacetylen Phenylacetylenkupfer, und durch Zinkäthyl wird es in Phenyläthylacetylen umgewandelt. Durch diese Reactionen ist die Constitutionsformel $C_6H_5C:CJ$ für die in Rede stehende Verbindung ausser Zweifel gesetzt.

Foerster.

Ueber die Einwirkung des Phosgens auf Natriumphenylhydrazin, von A. Peratoner und G. Siringo (*Gazz. chim.* 22, 2, 99—105). Durch Einwirkung von Phosgen auf Natriumphenylhydrazin entsteht ein amorphes Diphenylurazin vom Schmp. 148—150° nach der Gleichung: $2C_6H_5NNaNH_2 + 2COCl_2 = C_{14}H_{11}N_4O_2 + 2NaCl + 2HCl$. Für die Constitution dieses Körpers sind zwei Formeln möglich, zwischen denen bisher nicht sicher entschieden werden kann. Jedenfalls enthält der Körper seiner Bildungsweise nach zwei gegen einander symmetrisch im Molekül angeordnete Imidogruppen; trotzdem bildet er nur ein amorphes, in der Hitze, ohne zu schmelzen, sich zersetzendes Monoacetylderivat und keine Dimethylverbindung. Diese Thatsache macht die Begründung hinfällig, auf welche hin Pinner (*diese Berichte* 21, 2330) dem durch Erhitzen des Phenylcarbazinsäureäthers entstehenden, dem obigen isomeren Diphenylurazin eine ganz unsymmetrische Constitution zuschreibt. Für die beiden Diphenylurazine kommen demnach nur zwei symmetrische Constitutionsformeln in Betracht, und es bleibt zu entscheiden, welche von beiden dem einen und welche dem anderen zuertheilt werden muss.

Foerster.

Ueber eine neue von der Glutaminsäure sich ableitende Säure, von A. Menozzi und G. Appioni (*Gazz. chim.* 22, 2, 105—108). Während Glutaminsäure bei 180—190° in Pyroglutaminsäure übergeht, verwandelt sie sich bei andauerndem Erhitzen auf

150—160° in eine neue, mit jener isomere Säure vom Schmelzpunkt 160—161°, welche aus Wasser in grossen, trimetrischen Krystallen ($a : b : c = 1.5034 : 1 : 1.6292$) anschiesst; 1 Theil der Säure löst sich bei 13° in 2.1 Theilen Wasser, während 1 Theil Pyroglutaminsäure 19 Theile Wasser zur Lösung erfordert. Ferner unterscheidet sich die neue Säure von der optisch inactiven Pyroglutaminsäure dadurch, dass sie linksdrehend ist; $[\alpha]_D = -6.09^\circ$. Sie geht beim Kochen mit Baryt in Glutaminsäure, beim Erhitzen auf 180—190° in Pyroglutaminsäure über. Da Pyroglutaminsäure durch Baryt in inactive Glutaminsäure übergeht, welche durch blosse Krystallisation aus Wasser in die entgegengesetzt optisch activen Isomeren zu spalten ist, und inactive Glutaminsäure beim vorsichtigen Erhitzen direct in Pyroglutaminsäure übergeht, so dürfte letztere eine racemische Verbindung, die neue Säure aber die lävogyre Pyroglutaminsäure sein. Foerster.

Untersuchungen in der Camphergruppe. II. Campholamin, von G. Errera (*Gazz. chim.* 22, 2, 109—122). Durch Reduction von Campholnitril (*diese Berichte* 25, Ref. 466) mit Natrium und kochendem Alkohol erhält man Campholamin, $C_{10}H_{19}NH_2$, eine starke, in Wasser wenig lösliche, flüssige Base vom Schmp. 210°, welche aus der Luft Kohlensäure anzieht und dabei in ein krystallisiertes Carbonat übergeht. Von ihren Salzen ist das Nitrat in Wasser wenig löslich und schmilzt bei raschem Erhitzen unter Zersetzung bei 220°. Das Chlorhydrat krystallisiert leicht aus Wasser, das Platinsalz aus Alkohol in glänzenden Blättchen. Benzoylcampholamin krystallisiert aus Petroleumäther in Nadeln vom Schmp. 96°. Phenylcampholylsulfoharnstoff schießt aus Spiritus in Nadeln vom Schmp. 117—118° an. Camphelylcampholylharnstoff aus Camphelylisocyanat (a. a. O.) und Campholamin, bildet Nadeln und schmilzt bei 259—260°. Setzt man eine Lösung von Silbernitrit zu einer solchen von salzsaurem Campholamin und unterwirft die so erhaltene Lösung von salzsaurem Campholamin der Destillation, so entweicht Stickstoff, und mit den Wasserdämpfen geht ein in Wasser unlösliches Oel über, welches durch fractionirte Destillation in einen bei 160—165° und einen bei 200—205° siedenden Antheil geschieden werden kann. Die niedriger siedende Fraction enthält einen Kohlenwasserstoff, $C_{10}H_{18}$, welchen der Verfasser als einen Abkömmling der Campholsäure Campholen nennt. Dieser Name gehört nach der üblichen Nomenclatur einem Kohlenwasserstoff C_9H_{16} an, für welchen Verfasser jedoch mit Rücksicht auf dessen Zugehörigkeit zur Camphelreihe den Namen Campholen vorschlägt. Das Campholen siedet bei 163° und besitzt in Allem die Eigenschaften ungesättigter Kohlenwasserstoffe. Die oben erwähnte höher siedende Fraction besteht aus Campholalkohol, $C_{10}H_{19}OH$, einer angenehm riechenden, bei 203° siedenden Flüssigkeit. Die bisher noch nicht mit aller Sicherheit entschiedene

Frage, ob die Campholensäure optisch activ sei, liess sich dadurch bejahend beantworten, dass an ganz reinem Campholenamid vom Schmp. 127 — 128° das Drehungsvermögen $[\alpha]_D = 3.87^\circ$ beobachtet wurde.

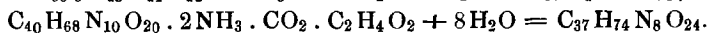
Foerster.

Physiologische Chemie.

Einfluss der Vertheilung der Dünger im Boden auf ihre Ausnutzung, von Th. Schlösing (*Compt. rend.* 115, 698—703, 768 bis 771). Unter den vom Verfasser innegehaltenen Versuchsbedingungen wurde der Dünger, wenn man ihn strichweise vertheilt hatte, besser ausgenutzt als bei inäuger Durchmischung mit dem Boden.

Gabriel.

Untersuchungen über die chemische Constitution der Peptone, von P. Schützenberger (*Compt. rend.* 115, 764 — 768). In Anschluss an seine früheren Beobachtungen (*diese Berichte* 25, Ref. 728) zeigt der Verfasser, dass man aus einer Lösung von Fibrinopepton durch allmählichen Zusatz von Alkohol etwa $\frac{4}{5}$ des Peptons niederschlagen kann: die einzelnen Fällungsfractionen erscheinen ihrer Zusammensetzung nach als homologe Verbindungen resp. Mischungen solcher: so hat die erste Fraction die Rohformel $C_{29}H_{51}N_8O_{13}$, während die durchschnittliche Formel der Fällungen durch $C_{31}H_{55}N_8O_{13}$ zu geben ist. Der alkohollösliche Antheil hat die Rohformel $C_{30}H_{57}N_8O_{13}$. Alle diese Fractionen werden, wie das Fibrinopepton selber, durch Baryt bei 180° in Ammoniak, Kohlensäure, Essigsäure und einen Rückstand zerlegt, welcher vacuumtrocken die Formel $m(C_9H_{18}N_2O_5)$ und bei 100° getrocknet die Zusammensetzung $m(C_9H_{18}N_2O_5)$ bis $m(C_9H_{18}N_2O_3)$ zeigt. Der feste Rückstand des durch Alkohol nicht fällbaren Antheils ist $m(C_9H_{20}N_2O_5)$. Berechnet man aus den Analysen die Zusammensetzung des durch Alkohol fällbaren Antheils, so ergibt sich die Formel $C_{78.5}H_{141}N_{21}O_{34}$. Die Zerlegung durch Baryt gestaltet sich dann wie folgt: $C_{78.5}H_{141}N_{21}O_{34} \cdot 5NH_3 \cdot 2.5CO_2 \cdot CH_3CO_2H + 13H_2O = C_{74}H_{148}N_{16}O_{40}$ d. i. $8(C_nH_{2n}O_5)$, wenn $n = 9.25$. Wird eine Lösung der Substanz $C_{78.5}H_{141}N_{21}O_{34}$ mit Phosphorwolframsäure versetzt, so fällt ein Körper $C_{28.5}H_{73}N_{11}O_{14}$ aus während eine Verbindung $C_{40}H_{68}N_{10}O_{20}$ in Lösung bleibt; diese beiden Substanzen erleiden durch Barythydrat folgende Spaltungen



Hiernach lässt sich also Fibrinopepton in zwei Verbindungen von verschiedenem Sauerstoffgehalt zerlegen: die sauerstoffreichere spielt der