

ungeheuren, den letzten 30 Jahrgängen der Jahresberichte für Chemie entnommenen Materials (1583 Gesteinsanalysen, 729 Wasseranalysen u. s. w.), bespricht der Verf. die relative Vertheilung des Calciums und Magnesiums in der festen und flüssigen Erdrinde, im pflanzlichen und thierischen Organismus. Die feste Rinde unserer Erde enthält vorwiegend Calcium, während in den Meteoriten, dank ihres Olivin-gehalts, das Magnesium prävalirt. Im Flusswasser überwiegt das Calcium, während das Wasser des Meeres, der meisten Mineralquellen, sowie einiger asiatischer Landseen vorherrschend Magnesium enthält. Die Pflanzen enthalten durchschnittlich mehr Calcium als Magnesium; in einigen maritimen Pflanzen, ferner Theilen der Zuckerrübe und Kartoffel, sowie in den Körnern der Getreidearten überwiegt jedoch das Magnesium. Im Thierreich ist wiederum das Calcium das vorherrschende Element. Die Einzelheiten aufzuzählen, würde hier zu weit führen. Es schliessen sich hieran Versuche über die Löslichkeit von Magnesiumcarbonat und Calciumcarbonat in Wasser und über die Einwirkung von Magnesiumchloridlösungen auf Calciumcarbonat, sowie von Calciumchloridlösungen auf Magnesiumcarbonat und Aehnliches. Gefälltes Magnesiumcarbonat $MgCO_3 + 3 H_2O$ wurde bei 26° mit Wasser behandelt; das Filtrat enthielt 0.0812 pCt. MgO. Magnesit löst sich bedeutend schwerer; gefunden wurden im Filtrat 0.0027 pCt. MgO. Die Lösung von gefälltem Calciumcarbonat enthielt 0.0005 pCt. CaO. Gegenwart von Chlornatrium steigert infolge doppelter Umsetzung die Löslichkeit der beiden Carbonate bedeutend. Behandelt man gefällten oder natürlichen kohlensauen Kalk mit Chlormagnesiumlösung, so tritt bei mittlerer Temperatur fast gar keine Umsetzung ein, während sich kohlensaure Magnesia (oder Magnesit) und Calciumchloridlösung, je nach der Concentration der Lösung in kürzerer oder längerer Zeit, vollständig in $MgCl_2$ und $CaCO_3$ umsetzen

Grosset.

Organische Chemie.

Verbindungen des Chinolins mit Silbersalzen, von Raoul Varet (*Compt. rend.* 116, 60 — 62). Verf. beschreibt die krystal-lisirten Doppelsalze $2 C_9H_7N \cdot AgCN$, $C_9H_7N \cdot AgCl$, $C_9H_7N \cdot AgBr$ und $C_9H_7N \cdot AgJ$; sie werden durch Einwirkung von Chinolin auf die betreffenden Silbersalze bereitet und sind beständiger als die entsprechenden Pyridinverbindungen (vergl. Varet, *diese Berichte* 24 303 c, 357 c).

Gabriel.

Symmetrischer Dipropylharnstoff und Dipropylthioharnstoff, von F. Chancel (*Compt. rend.* 116, 62 — 63). *s*-Dipropylharnstoff, aus Propylisocyanat und wässrigem Propylamin, schmilzt bei 104⁰ und kocht bei 255⁰. *s*-Dipropylthioharnstoff, aus Schwefelkohlenstoff und Propylamin, schmilzt bei 68⁰.

Gabriel.

Beitrag zur Kenntniss des Verhaltens der Camphersäure, von A. Haller (*Compt. rend.* 116, 121 — 123). Analog der Phtalsäure und Bernsteinsäure (*diese Berichte* 25, Ref. 724) verhält sich Camphersäure gegen Phenylcyanat: bei 150⁰ werden nämlich Camphersäureanhydrid und Diphenylharnstoff gebildet, welche sich bei 200⁰ in Kohlensäure und Camphersäuredianilid, C₈H₁₄(CONHC₆H₅)₂ umsetzen. Letzteres krystallisirt aus Alkohol in Nadeln vom Schmp. 221 bis 222⁰ und geht durch alkoholisches Kali in Campheranilsäure (quadratische Octäeder vom Schmp. 196⁰) über, welche mit der von Laurent aus Camphersäureanhydrid und Anilin bereiteten Campheranilsäure (Nadeln vom Schmp. 209⁰) isomer ist. — Camphersäuredi-*o*-toluid (Schmp. 218⁰) wird aus Ditolylharnstoff und Camphersäureanhydrid bei 220⁰ gewonnen. — Tetraphenylharnstoff wirkt bei 220—250⁰ auf das Anhydrid nicht ein. — Aus Benzoësäure [bezw. *o*-Toluylsäure] und Phenylcyanat werden Benzoësäure- [*o*-Toluylsäure-)anhydrid, Diphenylharnstoff und Benzoylanilid (Toluylanilid, Schmp. 123—124⁰) erhalten.

Gabriel.

Einwirkung der Alkalimetallalkoholate auf Camphersäureanhydrid und andere Anhydride, von P. Cazeneuve (*Compt. rend.* 116, 148—151). Durch Einwirkung von Natriumalkoholat auf Camphersäureanhydrid entstehen, wie Verf. bereits im April 1892 (*Bull. soc. chim.*) angezeigt hat und jetzt im Hinblick auf eine Notiz von James Walker (*Journ. Chem. Soc.* 1892, 1088) ausführlicher mittheilt, saure Orthoester der Camphersäure; dabei bilden sich zunächst durch einfache Anlagerung von Natriumalkylat Metallverbindungen, welche nach Friedel's Anschauungen (*diese Berichte* 25, Ref. 106), den Complex = C(ONa).COOR enthalten. Der Orthoäthylester siedet bei 200—210⁰ und 22 mm Druck (indem er grossentheils in das Anhydrid zurückgeht). Der entsprechende Methylester schmilzt bei 77⁰, der entsprechende Amylester kocht unter vermindertem Druck oberhalb 250⁰. — Dagegen werden Phtalsäure- und Bernsteinsäureanhydrid durch Natriumäthylat in neutrales phtal- und bernsteinsaures Natrium, Lactid in das Dinatriumsalz der Milchsäure und Cumarin in Natriumcumarin verwandelt.

Gabriel.

Ueber den Zerfall des Chloroforms bei Anwesenheit von Jod, von A. Besson (*Compt. rend.* 116, 102—103). Wenn man Chloroform, welches mit 1 pCt. Jod versetzt ist, in Dampfform über schwach glühenden Bimstein oder platinirten Bimstein leitet, so erhält man neben unverändertem Chloroform ein Product, welches 35 pCt.

(d. h. 20 pCt. des angewandten Chloroforms) C_2Cl_4 , 20 pCt. C_2Cl_6 , 15 pCt. CCl_4 , 10 pCt. C_6Cl_6 und 8 pCt. C_4Cl_6 enthält; der Rest besteht u. A. aus Jodverbindungen und etwas C_2HCl_5 . Diese Ausbeuten sind schwankend und variiren mit der Temperatur. Die Verbindung C_4Cl_6 siedet bei 210° unter geringer Zersetzung und Gelbfärbung, riecht unangenehm aromatisch und erstarrt nicht bei -35° . Gabriel.

Einige Aether des Homobrenzcatechins, $C_6H_3(CH_3)OH^{(1)}OH^{(2)}OH^{(4)}$, beschreibt H. Cousin (*Compt. rend.* 116, 104—106) wie folgt: Monomethyläther Sdp. $217-220^\circ$, $d_{20} = 1.1106$; Dimethyläther Sdp. $215-218^\circ$, $d_{20} = 1.06881$; Monoäthyläther Sdp. $226-227^\circ$, $d_{20} = 1.0928$; Diäthyläther Sdp. 228° , $d_{20} = 1.0303$; die beiden letzteren sieden unter theilweisem Zerfall; Methyläthyläther Sdp. $223-224^\circ$, $d_{20} = 1.032$; Diacetyläther siedet bei $263-264^\circ$ unter partieller Zersetzung. Gabriel.

Ueber die Hydrirung des 1-Phenyl-3, 5-dimethylpyrazols, von G. Marchetti (*Gazz. chim.* 22, 2, 351—359).

Ueber einige neue Pyrazolverbindungen, von G. Marchetti (*Gazz. chim.* 22, 2, 359—367).

Ueber die Hydrirung des 1-Phenyl-4-methyl-5-äthylpyrazols und des 1-Phenyl-3, 5-dimethylpyrazols, von G. Marchetti (*Gazz. chim.* 22, 2, 368—375).

Die Ergebnisse der vorstehenden Arbeiten wurden schon in den *Atti d. R. Acc. d. Lincei* zusammengestellt und danach in *diesen Berichten* referirt (25, Ref. 430, 744 u. 163). Foerster.

Phenylanilcyanamid und β -Diphenylsemithiocarbazid, von D. Tivoli (*Gazz. chim.* 22, 2, 379—386). Aehnlich dem Anilcyanamid (*diese Berichte* 25, Ref. 467) entsteht aus unsymmetrischem Diphenylhydrazin das Phenylanilcyanamid, $(C_6H_5)_2NNHCN$. Dasselbe kann aus Aether krystallisirt werden und schmilzt bei 97° ; beim Liegen an der Luft erleidet der Körper Zersetzung. Das Chlorhydrat wird durch Salzsäuregas aus der ätherischen Lösung der Base in feinen Nadelchen vom Schmp. 162° gefällt und wird durch Wasser in die freie Base und Salzsäure zerlegt; die Bildung eines Semicarbazids findet dabei nicht statt. Das Pikrat schießt aus einem Gemisch von Benzol und Alkohol in prächtig granatrothen Krystallen an, welche bei 172° unter Zersetzung schmelzen. Behandelt man salzsaures Phenylanilcyanamid in alkoholischer Lösung unter guter Abkühlung mit Schwefelammonium, so entsteht β -Diphenylsemithiocarbazid vom Schmp. 202° . Ueber das symmetrisch constituirte α -Diphenylsemithiocarbazid vergl. E. Fischer, *Lieb. Ann.* 190, 122.

Foerster.

Ueber die Herstellung des Zinkäthyls, von M. Fileti und Contalupo (*Gazz. chim.* 22, 2, 387—388). Die Verf. beobach-

teten, dass sich Zinkspähne und Aethyljodid bei gewöhnlicher Temperatur leicht und vollkommen zu Aethylzinkjodid, C_2H_5ZnJ , verbinden, falls eine bestimmte kleine Menge Zinkäthyl zugegen ist. Um Zinkäthyl in grösserer Menge herzustellen, verfahren sie so, dass sie in eine Reihe von trockenen, mit Kohlensäure gefüllten Kolben 80 g Zinkspähne und 100 g getrocknetes Jodäthyl nebst etwas Zinkäthyl brachten und das Ganze verschlossen eine Woche lang sich selbst überliessen. Es erscheint das Aethylzinkjodid in grossen Krystallen, welche nur noch im Kohlensäurestrom destillirt zu werden brauchen, um fast die theoretische Ausbeute an Zinkäthyl zu geben: aus 100 g C_2H_5J wurden 36—38 g $(C_2H_5)_2Zn$ erhalten. Bei einer Operation, bei welcher 2 g Zinkäthyl hinzugefügt wurden, war die Bildung des Aethylzinkjodids schon nach 48 Stunden vollendet.

Foerster.

Derivate der Homoterephtalsäure, von M. Fileti und E. Cairo (Gazz. chim. 22, 2, 389—394). Homoterephtalsäure (*diese Berichte* 24, Ref. 211), geht, wenn man sie bei 60—70° mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1.52 nitrit, in Mononitrohomoterephtalsäure, $C_6H_3.COOH.NO_2.CH_2COOH$, über, welche aus Wasser in gelben Tafeln vom Schmp. 222—223° krystallisirt erhalten wurde. Ihr Methylester bildet farblose Blättchen vom Schmp. 75—77°; seine alkoholische Lösung färbt sich durch starkes, wässriges Ammoniak schön violett. Dass die Nitrogruppe in der Säure die oben angegebene Stellung einnimmt, folgte zunächst daraus, dass sie bei 7stündigem Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 120° Metanitroparatoxylsäure (Schmp. 189°) giebt, deren Amid aus heissem Wasser in strohgelben Nadeln vom Schmp. 165—166° krystallisirt. Ferner geht die durch Reduction der Nitrohomoterephtalsäure mittels Schwefelammonium entstehende Amidosäure alsbald in ihr Lactam, die Oxindolcarbonsäure, $COOH.C_6H_3 < \begin{smallmatrix} CH_2 \\ N \\ H \end{smallmatrix} > CO$, über, welche aus heissem Wasser oder verdünntem Alkohol, worin sie noch am leichtesten löslich ist, in gelben Krystallen vom Schmp. 313° erhalten wurde. Ihr Ammoniumsalz ist in ammoniakalischem Wasser ziemlich schwer löslich und enthält 2 Mol. Wasser; das Baryumsalz (mit $3\frac{1}{2}$ Mol. Wasser) bildet gelbbraune Krystalle und giebt bei der Destillation mit Zinkstaub Indol.

Foerster.

Ueber die Stereoisomeren der Isopropylphenylglykolsäure, von M. Fileti (Gazz. chim. 22, 2, 395—408). Die Isopropylphenylglykolsäure (vergl. *diese Berichte* 24, Ref. 209) enthält ein asymmetrisches Kohlenstoffatom; die synthetisch gewonnene Säure ist eine racemische Verbindung und lässt sich mit Hilfe ihrer Chinin- und Cinchoninsalze in ihre optisch activen Componenten spalten. Zu diesem Zwecke löst man äquivalente Mengen von der Säure und von

Chinin in siedendem Alkohol und lässt nach Zusatz von warmem Wasser krystallisiren; durch systematische fractionirte Krystallisation scheidet man ein schwerer lösliches Salz vom Schmp. 204—205° ab, welches der lävoxyren Säure angehört. Aus den leichter löslichen Fractionen des Chininsalzes setzt man die Säure in Freiheit und verbindet diese nun in heisser wässriger Lösung mit Cinchonin; beim Erkalten scheiden sich glänzende Krystallnadeln aus, welche nach wenigen Krystallisationen rein sind (Schmp. 201°) und der dextrogyren Säure angehören. Wiederholt man mit den in den Mutterlaugen verbleibenden Substanzmengen diese Operationen, so gelingt es, die inactive Säure ziemlich vollständig in gleiche Theile der *d*- und *l*-Säure zu zerlegen. Dieselben schmelzen beide bei 153—154°, während der Schmelzpunkt der inactiven Säure bei 156—157° liegt; in Alkohol sind beide active Säuren gleich löslich, jedoch über doppelt so löslich als die inactive Säure, sodass die letztere unter Temperaturerhöhung sich alsbald ausscheidet, wenn man gleiche Mengen der gesättigten Lösungen der activen Säuren mit einander vermischt. Für die *d*-Säure wurde in alkoholischer Lösung bei 17° $[\alpha]_D = +134.9^\circ$, für die *l*-Säure $[\alpha]_D = -135.0^\circ$ beobachtet. Das Chininsalz der *l*-Säure (Schmp. 204 bis 205°) zeigt $[\alpha]_D = -118.4^\circ$, dasjenige der *d*-Säure (Schmp. 192 bis 193°) $[\alpha]_D = -79.4^\circ$; das Cinchoninsalz der *d*-Säure (Schmp. 201°) zeigt $[\alpha]_D = +136.8^\circ$, das der *l*-Säure (Schmp. 167°) $[\alpha]_D = +83.4^\circ$; das letztere krystallisirt schwer und hat die Neigung, gummiartig sich auszuscheiden. Durch 40stündiges Erhitzen mit Wasser auf 180—200° gehen die activen Säuren in die racemische Verbindung wieder über; dasselbe geschieht, wenn man durch starke Salzsäure und unter Vermeidung einer Temperaturerhöhung eine der activen Isopropylphenylglykolsäuren in Isopropylphenylchloroessigsäure überführt. Dass hierbei nicht etwa das an das asymmetrische Kohlenstoffatom getretene Chlor die optische Activität verhindert, folgt daraus, dass aus der inactiven chlorirten Säure durch Sodalösung bei gewöhnlicher Temperatur die inactive Glykolsäure entsteht. Schliesslich zeigen Versuche mit Codeïn und überschüssiger inactiver Isopropylphenylglykolsäure, dass unter geeigneten Versuchsbedingungen das Codeïn die gleiche Neigung besitzt, sich mit beiden activen Säuren zu verbinden.

Foerster.

Untersuchungen über das Trimethyltetrahydrochinolin, von A. Ferratini (*Gazz. chim.* 22, 2, 417—422). Das Jodmethylat des Trimethyltetrahydrochinolins (vergl. diese Berichte 25, Ref. 111) giebt bei der Destillation mit Kali Methylalkohol, und es wird Trimethyltetrahydrochinolin regenerirt. Es verhält sich also diese Base auch nach dieser Richtung ähnlich wie Tetrahydrochinolin und -chinaldin (vergl. diese Berichte 18, 2383 und 21, Ref. 15). Durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor wird Trimethyltetrahydrochinolin in Dimethyltetrahydrochinolin $C_6H_4 \cdot C_3(CH_3)_2(H_4)NH$ verwandelt;

das Nitronitrosamin dieser neuen Base krystallisirt aus Alkohol in goldgelben Blättern vom Schmp. 154—155°.

Foerster.

Untersuchungen über das Tetrahydroisochinolin, von A. Ferratini (*Gazz. chim.* 22, 2, 422—430). Tetrahydroisochinolin giebt mit Jodmethyl das Jodmethylat des Methyltetrahydroisochinolins, welches glänzende Blättchen vom Schmp. 189° bildet. Das entsprechende Chlorid ist zerfliesslich und giebt ein aus siedendem Wasser in Blättchen krystallisirendes Goldsalz vom Schmp. 184—185° und ein aus angesäuertem, heissem Wasser in Nadelchen anschliessendes Platinsalz, welches bei 228° unter Zersetzung schmilzt. Wird das Jodmethylat mit Kali destillirt, so geht eine flüssige, mit Wasserdämpfen flüchtige Base über, welche ein öliges, schwer krystallisirendes Goldsalz bildet und ein von dem Ausgangsmateriale verschiedenes Jodmethylat $C_{12}H_{18}NJ$ bildet. Dasselbe enthält also ein CH_2 mehr als das Jodmethylat des Methyltetrahydroisochinolins; es bildet gestreckte, rechtwinklige Tafeln, erweicht bei 191° und schmilzt bei 200—201°. In diesem Verhalten weicht also das Tetrahydroisochinolin vom Tetrahydrochinolin und dessen Homologen ab (vergl. das vorhergehende Referat).

Foerster.

Ueber die Condensation des Ameisensäure- und des Bernstein säureäthers, von F. Anderlini und E. Bovisi (*Gazz. chim.* 22, 2, 439—442 und *Atti d. R. Acc. d. Lincei Rend.* 1892, II. Sem., 253—255). Fügt man zu einer ätherischen Lösung von frisch bereitetem Natriumäthylat die nöthige Menge Ameisensäure- und Bernstein säureäther und überlässt das Ganze mehrere Tage sich selbst, so scheiden sich aus der gelb gewordenen Lösung Krystalle der Natriumverbindung des Succinylameisensäureäthers ab. Letzterer wird daraus durch Wasser zum grössten Theil in Freiheit gesetzt; die dabei entstehende alkalische Lösung wird angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung des gesammten rohen Aethers wird zur Reinigung zunächst mit wenig Pottasche entfärbt; auf Zusatz weiterer Pottasche bildet sich eine Verbindung dieses Salzes mit dem genannten Aether, welcher daraus leicht abgeschieden werden kann. Der Succinylameisensäureäther, $C_2H_5CO_2 \cdot CO \cdot CH_2CH_2CO_2C_2H_5$, ist eine unter 16 mm Druck bei 125—126° siedende Flüssigkeit, welche durch Eisenchlorid violett gefärbt und durch Hydroxylamin in ein öliges, diese Farbenreaction nicht mehr gebendes Product verwandelt wird.

Foerster.

Ueber das Acetylnitrocarbazon, von G. Mazzara und A. Leonardi (*Gazz. chim.* 22, 2, 443—444). Nitrocarbazon wird, wenn man es 8 Stunden mit viel überschüssigem Essigsäureanhydrid im Rohr auf 200—220° erhitzt, in Acetylnitrocarbazon verwandelt. Dasselbe krystallisirt aus 90procentiger Essigsäure oder aus Benzol in braun oder gelbgefärbten Prismen oder Nadeln vom Schmp.

237—238° (corr.). Der gleiche Körper scheidet sich aus, wenn man Acetylcarbazol, in Eisessig gelöst, mit Salpetersäure (spec. Gew. 1.46) auf etwa 80° erwärmt.

Foerster.

Ueber die Oxydationsproducte der Santononsäuren: Diparaxylyl und Diphenyl, von G. Grassi-Cristaldi (*Atti d. R. Acc. d. Lincei Rendot.* 1892, II. Sem. 255—257). In der vorliegenden Notiz wird vorläufig mitgetheilt, dass durch Oxydation der Santononsäure und der Isosantononsäure (*diese Berichte* 25, Ref. 938) Diparadimethylphtalsäure entsteht. Dies wird daraus geschlossen, dass als weitere Umsetzungsproducte dieser Säure Diphenyl und Diparaxylyl aufgefunden wurden.

Foerster.

Ueber die Cyanacetylamine und neue Oxamsäuren, von J. Guareschi (Sonderabdr. aus *Atti d. R. Acc. d. Scienze di Torino*, vol. 27). Cyanacetylamine (siehe *diese Berichte* 25, Ref. 326) werden durch gesättigte Permanganatlösung schon in der Kälte leicht oxydirt, indem unter Abspaltung von Blausäure die Gruppe $-\text{CH}_2\text{CN}$ in $-\text{COOH}$ verwandelt wird; es entstehen also auf diese Weise substituirte Oxamsäuren. Dieselben werden aus den oxydirten, alkalisch reagirenden Lösungen durch Säuren in Freiheit gesetzt und, falls es nöthig ist, mit Aether ausgeschüttelt und aus Wasser und Aether umkrystallisirt. Aus Dicyanacetyläthylendiamin entsteht Aethylenoxamsäure $(\text{CH}_2\text{NHCOCOOH})_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, glänzende Prismen, welche ihr Krystallwasser bei 100° abgeben und dann bei 202—202.5° schmelzen. Aethylenoxamsäureäther wurde schon von Hofmann erhalten (*diese Berichte* 5, 240). Cyanacetylbenzylamin giebt Benzyl-oxamsäure, rechtwinklige, dünne Lamellen vom Schmp. 128—129°. Wird Cyanacetylpiiperidin mit der gerade nöthigen Menge Permanganat oxydirt, so entsteht neben Oxamid hauptsächlich Piperidyl-oxamsäure; die Bildung von Oxamid unterbleibt, und die Ausbeute an der genannten Säure steigt bis zu 70 pCt. des angewandten Cyanacetylpiiperidins, wenn man einen geringen Ueberschuss an Permanganat anwendet und gelinde erwärmt. Die Säure ist bereits von Wallach und Lehmann (*diese Berichte*, 20, 104c.) beschrieben; statt des von diesen Forschern angegebenen Schmelzpunktes 128—129° beobachtete der Verf. 130—131°. Oxydirt man Cyanacetylpiiperidin mit überschüssigem Permanganat in der Wärme, so entsteht Oxalyl- δ -amidovaleriansäure, welche man mittels ihres Silbersalzes aus der oxydirten Lösung abscheidet. Die Säure krystallisirt mit 2 H₂O in glänzenden Prismen, welche bei 64° schmelzen, bei 90—95° ihr Wasser verlieren und alsdann den Schmp. 119—120° zeigen; sie bildet zwei Silbersalze, von denen das saure Salz aus heissem Wasser in rechtwinkligen Tafeln krystallisirt, während das neutrale Salz ein in Wasser wenig lösliches krystallinisches Pulver darstellt. Die Lösung des Ammoniumsalzes der Säure fällt Eisen-

chlorid und Bleiacetat, nicht aber Chlorbaryum und Kupferacetat. Beim Erhitzen auf 160—170° giebt die Säure H₂O, CO₂ und CO ab, und es bleibt ein Rückstand, welcher basische Eigenschaften besitzt. Die Bildung der Oxalyl- δ -amidovaleriansäure zeigt, dass sich das Oxalylpiperidin bei der Oxydation verhält wie Benzoylpiperidin (vergl. Schotten, *diese Berichte* 21, 2238). Im weiteren Verlauf der vorliegenden Untersuchung wurden die Cyanacetylverbindungen einiger secundärer Basen nach der früher (a. a. O.) beschriebenen Methode dargestellt und zu Oxamsäuren oxydirt. Cyanacetylmethylanilin entsteht bei 180° und krystallisirt aus Wasser und Alkohol in Tafeln vom Schmp. 86—87.5°. Methylphenyloxamsäure krystallisirt in Prismen + 1 H₂O, welche bei 82—83.5°, wasserfrei bei 120° schmelzen; das in Wasser lösliche Baryumsalz bildet seideglänzende Nadeln. Cyanacetyläthylanilin, Prismen vom Schmp. 50—51°, giebt Aethylphenyloxamsäure, welche mit 1 H₂O krystallisirt, Schmp. 60—60.5°, für die wasserfreie Säure 94—95°. Cyanacetylphenylamin bildet sich erst bei 220—230°, krystallisirt aus Alkohol in Prismen vom Schmp. 153—154°. Diphenyloxamsäure schießt aus wässrigem Aether in Nadeln mit 1 H₂O an. Dieselben schmelzen wasserfrei bei 141.5°. Neben dieser Säure entsteht bei der Oxydation von Cyanacetyldiphenylamin in untergeordneter Menge unsymmetrisches Diphenyloxamid, welches sich unmittelbar aus der noch alkalischen oxydirten Lösung bei einigem Stehen abscheidet und aus Wasser in Blättchen oder Nadeln vom Schmp. 169—170° krystallisirt.

Foerster.

Ueber das Triphenylpiperazin, von L. Garzino (*Sonderabdruck aus Atti d. R. Acc. d. Scienze di Torino* 27). Wie bereits mitgetheilt (*diese Berichte* 24, Ref. 956) entsteht aus Phenacylbromid und Aethylendiphenyldiamin neben Diphenacyläthylendiphenyldiamin auch Triphenyltetrahydropyrazin, $C_6H_5N \left\langle \begin{array}{l} CH_2 - CH_2 \\ CH = C. C_6H_5 \end{array} \right\rangle NC_6H_5$ ¹⁾, und letzteres ist das alleinige Product der Reaction, wenn bei derselben das Aethylendiphenyldiamin in mässigem Ueberschuss angewandt wird. Man mischt 35 g von letzterer Base (am besten erhalten durch Erhitzen von 1 Mol. Aethylenbromid mit 8 Mol. Anilin auf dem Wasserbade) mit 21 g Phenacylbromid und 17 g wasserfreiem Natriumacetat und erwärmt 15 Minuten im Wasserbade. Das rohe Reactionsproduct wird durch Verreiben mit Alkohol gereinigt, dann wiederholt in Benzol gelöst und mit Alkohol gefällt. Das Triphenyltetrahydropyrazin krystallisirt trimetrisch: a : b : c = 0.7657 : 1 : 1.8624. Durch Reduction mit Zinn und Salzsäure wird es in Aethylendiphenyldiamin und Acetophenon gespalten; durch Kochen mit Natrium und absolutem Alkohol aber geht es über in Triphenyl-

¹⁾ a. a. O. enthält diese Formel einen leicht ersichtlichen Druckfehler.

piperazin, welches aus der alkoholischen Lösung durch Wasser gefällt und durch Aufnehmen mit verdünnter Salzsäure, Fällen und Umkrystallisiren aus Spiritus in weissen Nadelchen vom Schmp. 101—102° mit einer Ausbeute von 30 pCt. erhalten wird. Die Lösungen der Base fluoresciren schwächer als diejenigen des Triphenyltetrahydropyrazins. Die reducirenden Eigenschaften des letzteren finden sich bei der neuen Base nicht mehr; hieraus und aus dem Umstande, dass sie mit Brom keine Additions- sondern eine Substitutionsverbindung giebt, folgt, dass die Base in der That ein Piperazinderivat ist. Ihr Platinsalz krystallisirt aus Alkohol und bildet gelbbraune, sehr kleine Nadelchen, welche sich bei 220° zersetzen; das Pikrat schmilzt bei 173—175°.

Foerster.

Abkömmlinge des α -Naphtylacetylen und des β -Naphtylacetylen, von J. A. Leroy (*Bull. soc. chim.* [3] 7, 644—649) (vergl. diese Berichte 24, Ref. 964). Wird die Kupferverbindung des α -Naphtylacetylen in alkoholischem Ammoniak suspendirt und mit Luft geschüttelt, so erhält man Dinaphtyldiacetylen, $C_{10}H_7C\equiv C-C\equiv C_{10}H_7$, (diese Berichte 25, Ref. 108). — Naphtylpropionsäure. α -Naphtylacetylen verbindet sich mit Natrium oder Kalium zu einem gelben Pulver, $C_{10}H_7C\equiv CNa$, aus welchem Wasser den Kohlenwasserstoff wieder herstellt. Behandelt man die Kaliumverbindung mit einem Strome trockener Kohlensäure, so erhält man das Kaliumsalz der Naphtylpropionsäure, $C_{10}H_7C\equiv CCO_2K$. Die freie Säure krystallisirt in weissen seideglänzenden Nadeln, ist auch in heissem Wasser sehr schwer löslich, leichter dagegen in Schwefelkohlenstoff, Alkohol und Aether. Bei 138—139° schmilzt sie mit Zersetzung, denn sie erstarrt nicht mehr bei der Abkühlung. Das Bariumsalz, $(C_{10}H_7O_2)_2Ba$, H_2O , bildet farblose Blättchen. Erhitzt man die Säure in geschlossenem Rohre auf 125°, so erhält man wieder α -Naphtylacetylen. Unter dem Einflusse von verdünnter Schwefelsäure verwandelt sich der Kohlenwasserstoff in α -Methylnaphtylketon. — Leitet man zu α -Aethylnaphthalin im Sonnenlichte Chlor, so wird dasselbe begierig aufgenommen. Ein Bichlorsubstitutionsproduct destillirt bei 185° unter 40 mm. Quecksilberdruck. Behandelt man dasselbe mit alkoholischem Kali bei 110°, so entsteht α -Naphtylacetylen, ein Beweis, dass das Chlor in die Seitenkette eingetreten ist. — Einwirkung von Phosphor-pentachlorid auf β -Methylnaphtylketon. Beide Körper wirken unter Entwicklung von Chlorwasserstoff und Bildung des ungesättigten Chlorides, $C_{10}H_7CCl=CH_2$, auf einander ein. Dasselbe ist frisch bereitet farblos und schmilzt bei 52—53°. Wird es mit alkoholischem Kali behandelt, so entsteht β -Naphtylacetylen, ein farbloser, krystallischer Körper, welcher bei 36° schmilzt, mit 4 At. Brom zu einer gut krystallisirenden Verbindung (Schmp. 80°) sich vereinigt, eine weisse Silberverbindung liefert und unter Wasseraufnahme wieder zu β -Methylnaphtylketon wird.

Schertel.

Untersuchungen über die Sulfonylphthaloleine. II. Dioxybenzoylbenzolsulfonsäure und Sulfonylfluorescein, von C. Blackshear (*Amer. Chem. Journ.* 14, 455—473). Das Hauptproduct der Einwirkung von Resorcin auf das saure Ammoniumsalz der *o*-Sulfonylbenzoesäure ist nach Remsen und Linn (*diese Berichte* 22, 499c) das Ammoniumsalz der Dioxybenzoylbenzolsulfonsäure, $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CO} \cdot C_6H_3(OH)_2 \\ \text{SO}_2 \text{ONH}_4 \end{matrix}$.

Das Studium der freien Säure und ihrer Derivate, welches die Entdecker nicht durchgeführt haben, ist vom Verf. aufgenommen worden. Zur Darstellung des Ammoniumsalzes lässt man Resorcin auf *o*-sulfonylbenzoesaures Ammonium bei 175—180° unter fortgesetztem Umrühren einwirken. Das Salz scheidet sich krystallisch aus und wird durch Umkrystallisiren aus Wasser rein erhalten. In concentrirter Lösung mit Bleiglätte gekocht, wird es in basische Bleisalze verwandelt und aus diesen die freie Säure gewonnen. Dieselbe bildet scheinbar monokline Krystalle mit 3 Mol. Wasser. Durch Einwirkung der Säure auf Bleicarbonat erhält man das normale Bleisalz, $(C_{13}H_5SO_6)_2Pb \cdot 7 H_2O$, in anscheinend rhomboëdrischen Formen. Das Silbersalz, $C_{13}H_5SO_6 \cdot Ag \cdot 2 H_2O$, bildet farblose, zu Strahlenbündel vereinigte Krystalle. Die Versuche, aus denselben mit Hülfe von Jodäthyl den Aether der Säure zu gewinnen, waren erfolglos. Phosphorpentachlorid vermag die Hydroxyle der Resorcingruppe in der Säure nicht durch Chlor zu ersetzen; es scheint sich bei der Reaction nur das Säurechlorid zu bilden. — Erwärmt man die Säure unter häufigem Umrühren mit einem grossen Ueberschuss von concentrirter Schwefelsäure auf etwa 195°, so scheidet sich aus der sehr dunklen Lösung eine stark gefärbte, feste Masse aus. Nachdem man etwa 2 Stunden die Temperatur auf 190° erhalten, lässt man erkalten, verdünnt mit Wasser und filtrirt; aus dem stark fluorescirenden Filtrate wurde das Baryumsalz der *o*-Sulfonylbenzoesäure gewonnen. Die ausgeschiedene feste Substanz enthielt vermuthlich Sulfonylfluorescein (siehe Remsen und Linn a. a. O.) und ein drittes in Kaliumhydroxyd unlösliches Reactionsproduct. Das Sulfonylfluorescein wird in besserer Ausbeute erhalten, wenn man bei Einwirkung von Schwefelsäure auf Dioxybenzoylbenzolsulfonsäure die Temperatur nur bis 160—180° steigen lässt.

Schertel.

Elektrolytische Synthese zweibasischer organischer Säuren, von Crum Brown und James Walker (*Chem. News* 66, 91). Elektrolysirt man eine concentrirte wässrige Lösung von Kaliumäthylmalonat zwischen Platinelektroden, so vollzieht sich folgende Reaction: $2(C_2H_5 \cdot O \cdot OC \cdot CH_2 \cdot COO) = C_2H_5 \cdot O \cdot OC \cdot CH_2CH_2 \cdot CO \cdot O \cdot C_2H_5 + 2 CO_2$; man erhält Bernsteinsäureäthylester. Ebenso gewinnt man aus Bernsteinsäure Adipinsäure, aus Adipinsäure Sebacinsäure, aus Sebacinsäure und Suberinsäure zwei neue Säuren: $(CH_2)_{12} \cdot (CO_2H)_2$

und $(\text{CH}_2)_{16} \cdot (\text{CO}_2\text{H})_2$. In gleicher Weise verhalten sich Säuren mit Seitenketten; aus Methylmalonsäure entstehen zwei symmetrische Dimethylbernsteinsäuren. Unter den Producten der Elektrolyse finden sich auch Aether von ungesättigten Säuren, z. B. Acrylsäureäther aus Kaliumäthylsuccinat: $2 (\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{OC} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{O}) = \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{OC} \cdot \text{CH}_2\text{CH}_2 \cdot \text{COOH} + \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{OC} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 + \text{CO}_2$. (Die Umsetzungsgleichung deckt sich in dieser Darstellung nicht mit dem Vorgange und erscheint unklar, weil bei der Elektrolyse des Kaliumsalzes durch secundäre Wirkung Wasserstoff frei werden muss). Schertel.

Ueber den Theer aus Espenrinde, von N. Pharmakowsky (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1892, 1, 423—439). Der durch trockne Destillation der Rinde von *populus tremula* gewonnene Theer besass bei 17° das spec. Gew. 0.956 und zeigte stark saure Reaction: 1 kg Theer erforderte zur Neutralisation etwa 30 g K_2CO_3 . Er enthielt 17 pCt. Phenole und ca. 2 pCt. Paraffin, ferner die niederen Fettsäuren bis zur Valeriansäure, Benzoësäure (etwa 0.5 pCt.), einen pyrrolartigen Körper etc. Der Rest bestand aus Kohlenwasserstoffen.

Grosset.

Ueber die Hydrirung von Benzol, von N. Kishner (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1892, 1, 451—454). Berthelot nimmt an, dass bei der Reduction von Benzol Zwischenproducte, C_6H_8 und C_6H_{10} , entstehen. Von Kishner wurde jedoch beim Erhitzen von 1 ccm Benzol mit 25 ccm Jodwasserstoffsäure ($d = 1.96-1.98$) auf $260-270^\circ$, abgesehen von Condensationsproducten, nur Hexahydrobenzol erhalten. Die Reduction des Hexahydrobenzols zu Hexan geht nur sehr schwierig von statten.

Grosset.

Ueber die Oxydation von β -Chlorcrotonsäure mit Kaliumpermanganat, von J. Kondakow (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1892, 1, 508—513). Bei vollständiger Oxydation mit einer einprocentigen Kaliumpermanganatlösung liefern β -Chlorcrotonsäure und β -Chlorisocrotonsäure dieselben Producte, nämlich Essigsäure und Oxalsäure. Bei unvollständiger Oxydation entsteht aus beiden Säuren ein noch nicht näher untersuchter Aldehyd; Acetaldehyd bildet sich jedenfalls nicht. Verf. schliesst, dass die Versuche keine Entscheidung treffen lassen, ob die beiden Säuren geometrisch isomer sind, oder ob die Isocrotonsäure als Vinylessigsäure zu betrachten ist. Grosset.

Ueber die Einwirkung von Mineralsäuren auf Dimethylallen, von J. Kondakow (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1892, 1, 513 bis 515). Bei der Einwirkung von rauchender Chlorwasserstoffsäure auf Dimethylallen entstehen die beiden Chlorderivate $(\text{CH}_3)_2\text{CCl} \cdot \text{CH} : \text{CH}_2$ und $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CCl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Cl}$. Dieses letztere, das β -Dimethyl-Trimethylenchlorid (3-Methyl-1, 3-Dichlorbutan) siedet nicht ganz unzersetzt bei $152-154^\circ$; beim Erwärmen mit Pott-

aschelösung geht es leicht in den entsprechenden Alkohol, das 3-Methyl-1, 3-Butandiol, $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2(\text{OH})$ über; dieses siedet bei $202 - 203^\circ$; sein spec. Gew. = 0.9951 bei 0° , 0.9892 bei 20° . Bei der Oxydation mit einer einprocentigen Kaliumpermanganatlösung entstehen β -Oxyvaleriansäure und wenig Glyoxylsäure.

Grosset.

Ueber die Elaïdinreaction, von A. Lidow (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1892, 1, 515—524). Wie bekannt, liefern die nicht trocknenden Oele beim Behandeln mit salpetriger Säure harte Massen, indem das in ihnen enthaltene Oleïn sich in festes Elaïdin verwandelt, während die trocknenden Oele scheinbar unverändert bleiben. Diese Unveränderlichkeit ist aber eben nur eine scheinbare, thatsächlich werden auch sie in ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften alterirt. Das spec. Gew. erhöht sich bedeutend (bei Leinöl z. B. von 0.932 auf 0.971), ebenso wächst die Viskosität und die Verseifungszahl, es fällt die Hehner'sche Zahl und die Jodzahl. Ferner enthalten sämtliche Oele nach der Behandlung mit salpetriger Säure Stickstoff, und zwar schwankte der Gehalt an N zwischen 1 und 2.5 pCt. Es erscheint wahrscheinlich, dass eine directe Addition der salpetrigen Säure an die ungesättigten Fettsäuren der Oele stattfindet. Durch Reductionsmittel werden die stickstoffhaltigen Säuren reducirt, dabei sind die Producte verschieden, je nachdem, welches Reductionsmittel angewandt wird. Die neuen Säuren enthalten ebenfalls noch Stickstoff, vermuthlich die Amidogruppe. Ein Versuch, analoge Verbindungen zu erhalten, durch Behandlung der freien Fettsäuren mit salpetriger Säure, führte zu keinem Resultat: Oleïnsäure blieb völlig unverändert.

Grosset.

Ueber die Löslichkeit des stearinsäuren und palmitinsäuren Bleies in Aether, von A. Lidow (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1892, 1, 524—526). Die Methode zur Bestimmung der Oleïnsäure in Gegenwart von Palmitinsäure und Stearinsäure durch Behandeln der Bleisalze mit absol. Aether erfordert eine Correction wegen der Löslichkeit des palmitinsäuren und stearinsäuren Bleies in Aether. Stearinsäures Blei schmilzt bei 125° ; 50 ccm der Lösung in absol. Aether enthalten bei Zimmertemperatur 0.0074 g Salz. 50 ccm der Lösung von palmitinsäurem Blei enthalten bei Zimmertemperatur 0.0092 g Salz.

Grosset.