

wenigen und zwar genau gekennzeichneten Ausnahmen bei anderen Oxy-säuren ebensowenig wie bei sonstigen Carbonsäuren der Fall ist, so dürfte in der Borsäuremethode ein ebenso einfaches, wie allgemein anwendbares Verfahren zur Constitutionsbestimmung von Oxy-säuren gegeben sein.

Foerster.

**Ueber die Beckmann'sche Siedepunktmethode zur Bestimmung des Moleculargewichtes**, von G. Baroni (*Gazz. chim.* 23, 1, 263—277). Es wurden die wässrigen Lösungen von Borsäure, von Chlor- und Bromkalium, von Chlornatrium und Chlorbaryum bei verschiedenen Concentrationen hinsichtlich der an ihnen zu beobachtenden Siedepunktserhöhungen untersucht. Dabei mussten, wenn die gefundenen Zahlen nicht einen unregelmässigen Verlauf zeigen sollten, stets die Barometerstände berücksichtigt und danach die Temperaturerhöhungen corrigirt werden. Dann zeigte sich, wie Aehnliches schon von Beckmann beobachtet wurde, dass bei Nichtelektrolyten wie bei Elektrolyten stets mit zunehmender Concentration das aus der Siedepunktserhöhung berechnete Moleculargewicht in gewisser regelmässiger Weise langsam abnahm. Zur Erkennung des Gesetzes dieser Erscheinungen reichte das vorliegende Beobachtungsmaterial noch nicht aus.

Foerster

**Ueber das Brechungsvermögen für einen Strahl von unendlicher Wellenlänge**, von R. Nasini (*Gazz. Chim.* 23, 1, 347—353). Es werden die neueren Arbeiten über die Bestimmung der dispersionsfreien Brechungsexponenten für unendlich lange Wellen und ihre stoechiometrischen Beziehungen besprochen und dabei die darauf bezüglichen Untersuchungen von Landolt und Jahn (*diese Berichte* 25, Ref. 840) in ihrer Bedeutung besonders gewürdigt.

Foerster.

---

## Organische Chemie.

**Ueber Pyrazine und Piperazine**, von C. Stoehr (*Journ. f. prakt. Chem.* 47, 439—522). Das Pyrazin,  $C_4H_4N_2$  (vergl. L. Wolff, *diese Berichte* 26, 721), wurde vom Verf. durch Destillation von Piperazin oder salzsaurem Piperazin über Zinkstaub hergestellt. Die Angaben über die Eigenschaften der Base und ihrer Salze stimmen nicht vollkommen mit denen Wolff's überein. Ueber das Dimethylpyrazin oder Dimethyldiazin,  $C_6H_8N_2$ , ist das Wesentlichste bereits in *diesen Berichte* 24, 4105 mitgetheilt worden; im Vorliegenden werden insbesondere noch ausführlichere Angaben über die Salze und Doppelsalze der Base ge-

macht. Identisch mit dem Dimethylpyrazin ist das durch Reduction von Isonitrosoaceton erhaltliche Ketin (vergl. auch *diese Berichte* 15 1059). Neben dem Dimethylpyrazin entsteht bei der Behandlung von Glycerin mit Ammoniaksalzen (*diese Berichte* 24, Ref. 268) auch 2.5-Dimethyl-3-äthylpyrazin, Siedep. 178—179°, dessen Salze und Doppelsalze beschrieben werden. Das Jodmethylat schmilzt, rasch erhitzt, unter Zersetzung bei 236°; hält man aber die Temperatur einige Zeit auf 228—230°, so verflüchtigt es sich vollkommen unter Zerfall in seine Bestandtheile. Aus den homologen Pyrazinen entstehen bei der Oxydation mit Permanganat und mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure Carbonsäuren, die vornehmlich in der Form ihrer Silber- und Kupfersalze isolirt worden sind. Mit den Pyridincarbon-säuren zeigen sie in ihrem Charakter insofern wenig Aehnlichkeit, als sie keine basischen Eigenschaften mehr besitzen. Allen gemeinsam ist die lockere Bindung des Carboxyls, welches sich am glattesten durch Erhitzen mit Eisessig unter Druck abspalten lässt. Die Säuren geben, da sie alle  $\alpha$ -Säuren sind, wie die  $\alpha$ -Pyridincarbon-säuren, mit Eisenvitriol gelbe, rothe bis blauviolette Färbungen. Pyrazinmono-carbonsäure,  $C_4H_3N_2 \cdot COOH + 1\frac{1}{2}aq$ , aus Dimethyläthylpyrazin erhalten, löst sich leicht in heissem, schwer in kaltem Wasser, ziemlich leicht in Alkohol, Aether, heissem Benzol und heissem Chloroform; sie schmilzt bei 177° und sublimirt zum Theil unzersetzt. Bei gemässigerer Oxydation entsteht aus dem Dimethyläthylpyrazin die 2.5-Dimethylpyrazin-3-carbonsäure, Schmp. 117°; aus dem Dimethylpyrazin die 2-Methylpyrazin-5-carbonsäure, Schmp. 200°. Bei energischerer Oxydation entsteht aus dem Dimethylpyrazin die Pyrazin-2.5-dicarbon-säure (*diese Berichte* 24, 4108). Die Pyrazintricarbon-säure ist durch Oxydation des Dimethyläthylpyrazins noch nicht in vollkommen reinem Zustand dargestellt worden, da sie sehr leicht Kohlensäure abspaltet. Bei der Reduction der Pyrazine mit Natrium und Alkohol entstehen die Piperazine fast ohne Zwischenproducte. Kräftige, zweisäurige Basen, sind sie durch ihre Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet; für sich leicht flüchtig, gehen sie aus wässriger Lösung nur schwierig über; sie sind leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol, unlöslich in Aether; sie bilden leicht Dinitrosamine, welche durch Zinkstaub und Essigsäure leicht in Dihydrazine übergeführt werden. Ebenso leicht wie die Nitrosogruppe können andere Säureradicale und Alkylradicale eingeführt werden. Eingehender werden sammt ihren Salzen und Doppelsalzen die folgenden Basen und ihre Derivate beschrieben:  $\alpha$ -2.5-Dimethylpiperazin, Schmp. 118°, Sdp. 162° unter 746 mm Druck; Dibenzoyldimethylpiperazin, Schmp. 225°; Dinitrosodimethylpiperazin, Schmp. 172°; Dimethylpiperazyldihydrazin, Schmp. 110—111°. Als geometrisch isomer oder als raumisomer mit

dem eben genannten Dimethylpiperazin wird das neben ihm entstehende  $\beta$ -Dimethylpiperazin aufgefasst. Sein Chlorhydrat findet sich in den Mutterlaugen vom Chlorhydrat jener Base.  $\beta$ -Dimethylpiperazin bildet eine blätterige, weisse Krystallmasse, Sdp. 161—162°. Die Verschiedenheit der Basen macht sich in den Salzen besonders bemerkbar und noch mehr in den Derivaten. Das Dinitrosamin der  $\beta$ -Base ist zum Unterschied von dem Isomeren in Alkohol sehr leicht löslich, es schmilzt bei 95—96°; auch die Dibenzoylverbindung, Schmp. 151—152°, löst sich leicht in Alkohol. — 2,5-Dimethyl-3-äthylpiperazin krystallisirt sogar aus Chloroform und Benzol mit Krystallwasser; schmilzt wasserhaltig bei 62° und siedet bei 173°. Das Wasser ist schwierig zu entfernen. Das Dinitrosamin krystallisirt aus Wasser in Nadeln, Schmp. 92°. — Die mitgetheilten krystallographischen Untersuchungen sind von Hrn. Dr. Fock ausgeführt worden.

Schotten.

**Studien über die verschiedenen Verfahren zur Bereitung eines weissen Weines und die Zusammensetzung eines röthlichen Weines**, von J. A. Müller (*Bull. soc. chim.* [3] 9, 10—13). Der theils aus ganzen Trauben, theils aus den Beeren allein auf verschiedene Art gekelterte Most wurde vergähren gelassen und die gewonnenen Weine genau analysirt.

Schertel.

**Ueber das Rotationsvermögen des Traubenmostes aus Algier**, von H. und A. Malbot (*Bull. soc. chim.* [3] 9, 70). Die Verf. glauben Ursache zu der Vermuthung zu haben, dass in den Trauben Algiers ausser der Saccharose und dem Invertzucker noch eine linksdrehende Verbindung existirt; dieselbe ist im Moste noch vorhanden, wenn die reducirende Glucose bereits verschwunden ist. Nach längerem Kochen mit Salzsäure vermag sie selbst reichlich alkalische Kupferlösung zu reduciren. Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Schertel.

**Ueber die Löslichkeiten**, von A. Etard (*Bull. soc. chim.* [3] 9, 82—87). Die Löslichkeitscurven von Naphtalin, Triphenylmethan, Diphenylamin und Phtalsäureanhydrid in Hexan, Kohlendisulfid und Chloroform werden mitgetheilt. Als Ausgangspunkte sind Temperaturen gewählt, welche den Schmelzpunkten der Lösungsmittel nahe liegen.

Schertel.

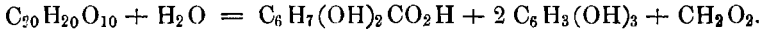
**Ueber die Formel der gewöhnlichen Weinsäure (Erwiderung gegen Friedel und Le Bel)**, von A. Colson (*Bull. soc. chim.* [3] 9, 89—90). Discussion der stereochemischen Formel der Weinsäure.

Schertel.

**Ueber einige Doppelsalze des Chinins**, von E. Grimaux, (*Bull. soc. chim.* [3] 7, 819—822). Genauere Beschreibung der in diesen Berichten 25, Ref. 859 erwähnten Verbindungen.

Schertel.

Ueber die **Ampelochroïnsäuren**, von A. Gautier (*Bull. soc. chim.* [3] 7, 823—829). In drei verschiedenen Roussillonweinsorten hat der Verf. (*diese Berichte* 12, Ref. 291) drei verschiedene, den Gerbstoffen verwandte Farbstoffe gefunden, welche er damals Oenolinsäuren nannte. Derjenige aus dem Weine von Gamay hatte die Zusammensetzung  $C_{20}H_{20}O_{10}$  und spaltete sich mit schmelzendem Kalihydrat unter Bildung von Tetrahydroprotocatechusäure nach der Gleichung:



Der Farbstoff des Carignanweines,  $C_{21}H_{20}O_{10}$ , lieferte die gleichen Spaltungsproducte, aber Essigsäure an Stelle der Ameisensäure. Neben der Tetrahydroprotocatechusäure wurden auch deren Spaltungsproducte, Dihydroprotocatechusäure, Protocatechusäure und freier Wasserstoff beobachtet. Ausser diesen Farbstoffen findet sich in den jungen Weinen noch ein farbloser Gerbstoff mit den Eigenschaften der Catechine, welcher in Berührung mit Luft sich oxydirt und den Farbstoff des Weines bildet. Um zu entscheiden, ob dieser chromogene Körper während der Reife in der Traubenhülle entstehe oder bereits fertig aus den Blättern in die Hülle der Frucht wandere, um dort durch Oxydation den Farbstoff zu bilden, wurden an mehreren Rebstöcken in der Gemarkung von Carignan von noch grünen aber der Reife nahen Trauben die Blätter entfernt. Die Trauben färbten sich nicht, blieben in ihrer Entwicklung stehen und viele Beeren waren trotz der trockenen Witterung schimmelig geworden. Die Blätter sind sonach zur Bildung des Farbstoffes nothwendig. Schnürt man die Blattstiele an Rebstöcken, welche der Reife nahe Trauben besitzen, stark ein, so werden die Blätter scharlachroth oder broncefarbig. Aus den rothen, getrockneten Blättern lassen sich mit warmem Wasser unter anderen Substanzen zwei Farbstoffe ausziehen, welche die Eigenschaften der Gerbstoffe besitzen und ihres Ursprunges und ihres sauren Charakters wegen Ampelochroïnsäuren genannt werden. —  $\alpha$ -Ampelochroïnsäure. Dieselbe ist in kaltem Wasser unlöslich und scheidet sich aus heisser, wässriger Lösung als cochenille-rothes, krystallisches Pulver aus, welches aus rechteckigen Täfelchen besteht. Dieselben sind reichlich löslich in heissem Wasser und kaltem Alkohol, unlöslich in Aether. Die Lösung röthet Lakmus schwach. Alkalien färben sie grünlich-braun und beschleunigen die Oxydation. Metallsalze werden durch die Säure gefällt, ebenso Gelatinelösung und Cinchoninacetat. Die  $\alpha$ -Ampelochroïnsäure verhält sich als zweibasische Säure und hat die Zusammensetzung  $C_{19}H_{16}O_{10}$ . —  $\beta$ -Ampelochroïnsäure löst sich in kaltem Wasser und giebt bei langsamer Verdunstung rothe Krystalle. Sie ist schwach sauer und von leicht adstringirendem Geschmack; Gelatine wird durch sie auch in der Wärme zum Gerinnen gebracht und Metallsalze ver-

schiedenfarbig gefällt. Bei 120° getrocknet, hat sie die Zusammensetzung  $C_{26}H_{24}O_{15}$ . —  $\gamma$ -Ampelochroïnsäure befindet sich in den ersten Niederschlägen, welche aus dem wässrigen Auszuge der Blätter durch Bleizucker gefällt werden. Sie ist eine schwache, in Wasser sehr leicht lösliche Säure mit den Eigenschaften eines Gerbstoffes und von der Zusammensetzung  $C_{17}H_{18}O_{10}$ . Durch langsame Verdunstung im Vacuum wird sie in unregelmässigen, spitzen Oktaedern erhalten. Als Pulver ist sie braunroth. — Vergleicht man die Zusammensetzung dieser Säuren mit den eingangs erwähnten Farbstoffen des Weines, so findet man dieselbe nicht identisch. Es muss also das im Blatt gebildete Chromogen nach seiner Wanderung in die Frucht mit kohlenstoffhaltigen Radicalen sich vereinigen. — Vermuthlich wird die herbstliche Färbung der Blätter nicht durch eine einzige Substanz, das Erythrophyll, bewirkt, sondern durch Farbstoffe, welche den oben beschriebenen verwandt sind. (Ueber vorstehende Arbeit siehe auch *diese Berichte* 25, Ref. 477).

Schertel.

Ueber einige gemischte Azoverbindungen, von G. Oddo und G. Ampola. (*Gazz. chim.* 23, 1, 257—263). Lässt man die wässrigen Lösungen von Natriumnitroäthan- und von  $\beta$ -Diazonaphtalinchlorid unter Eiskühlung auf einander wirken, so entsteht in theoretischer Ausbeute  $\beta$ -Naphthylazonitroäthan  $C_{10}H_7N:N$ .  $CH(CH_3)NO_2$ , welches aus Alkohol in rothen Blättchen vom Schmp. 145° krystallisirt und in wässrigen Alkalien noch löslich ist. Wird eine solche Lösung mit überschüssigem Kaliumnitrit versetzt, so fällt nach dem Ansäuern das aus Alkohol in dunkelrothen Nadeln (Schmp. 141°) anschliessende  $\beta$ -Naphthylazonitrosoäthan. Durch Einwirkung von Brom auf die alkalische Lösung des Naphthylazonitroäthans entsteht auch bei Anwendung von überschüssigem Brom  $\beta$ -Naphthylazomonobromnitroäthan, welches orangegelbe Nadeln und Blättchen vom Schmp. 168° bildet. Versuche, das noch freie Wasserstoffatom des Nitroäthanrestes durch Acetyl oder Aethyl zu ersetzen, schlugen fehl. Aehnlich dem  $\beta$ -Diazonaphtalinchlorid giebt auch, wenngleich in erheblich geringerer Ausbeute, die entsprechende  $\alpha$ -Verbindung mit Natriumnitroäthan das  $\alpha$ -Naphthylazonitroäthan, welches aus Alkohol in dunkelrothen Schüppchen vom Schmp. 105.5—106° krystallisirt. Reductionsversuche, welche an den genannten Verbindungen angestellt wurden, und welche interessante Ergebnisse versprechen, gaben bisher kein positives Resultat, werden aber fortgesetzt.

Foerster.

Untersuchungen über die Pyrazolverbindungen, von O. Severini (*Gazz. chim.* 23, 1, 284—286).

Ueber einige Derivate der Photosantonsäure, von S. Cannizzaro und P. Gucci (*Gazz. chim.* 23, 1, 286—294).

**Ueber einige Derivate der Phenylendiamine**, von P. Gucci (*Gazz. chim.* 23, 1, 295—300).

**Ueber die Oxydationsproducts der Santononsäuren, Diparaxylyl und Diphenyl**, von G. Grassi-Cristaldi (*Gazz. chim.* 23, 1, 306—308).

Ueber vorstehende Arbeiten wurde bereits aus den *Atti d. R. Acc. d. Lincei* referirt; siehe *diese Berichte* 25, Ref. 941—943 und 26, Ref. 92.

Foerster.

**Untersuchungen über die Camphergruppe VI**, von G. Oddo (*Gazz. chim.* 23, 1, 300—306). Isonitrosocampher (vergl. *diese Berichte* 26, Ref. 324) giebt einen in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, ausser in Wasser, leicht löslichen Aethyläther, welcher in Nadeln vom Schmp. 72—73° krystallisirt; der Methyläther konnte nur als Oel erhalten werden, welches unter 9 mm Druck bei 188—192° siedet. Beide Aether gaben beim Verseifen mit Alkalien wieder Isonitrosocampher; erwärmt man sie kurze Zeit mit Schwefelsäure, so entsteht das bei 241° schmelzende, von Angeli (*diese Berichte* 26, 58) aus Isonitrosocampher erhaltene Imid der Camphersäure. Erwärmt man Isonitrosocampher mit Acetylchlorid, nachdem die erste stürmische Reaction vorüber ist, so erhält man nach dem Verjagen des überschüssigen Acetylchlorids eine in Nadeln krystallisirende Substanz (Schmp. 172°), welche die Zusammensetzung  $C_{12}H_{15}NO_2$  hat, also als aus Acetylonitrosocampher durch Austritt von 1 Mol.  $H_2O$  entstanden zu denken ist. Beim Verseifen mit alkoholischem Kali entsteht daraus ein vom Isonitrosocampher verschiedener, bei 143—144° schmelzender Körper. Vergl. auch L. Claisen und O. Manasse, *diese Berichte* 26, Ref. 312.

Foerster.

**Ueber einige Säuren der Pyrazolreihe I und II**, von L. Albiano und O. Severini (*Gazz. chim.* 23, 1, 309—319 und 354—360). Referate über vorstehende Arbeiten siehe *diese Berichte* 25, Ref. 943 und 26, Ref. 245.

Foerster.

**Ueber Phenyläthylmethylpyrazol**, von L. Albiano (*Gazz. chim.* 23, 1, 323—332). Nach der Methode von L. Claisen (*diese Berichte* 22, 1016) wird Phenyläthylmethylpyrazol dadurch gewonnen, dass man zunächst aus Essigester und Diäthylketon mit Hilfe von Natrium Acetylpropionyläthan,  $CH_3COCH_2(CO)C_2H_5$ , bereitet, dieses Diketon in Gestalt seiner Kupferverbindung (Schmp. 192°) reinigt und es in ätherischer Lösung mit Phenylhydrazin reagiren lässt. Die so erhaltene Base ist ein aromatisch riechendes Oel, welches unter 75 mm Druck bei 150° siedet. Das Platinsalz (Schmp. 175°) krystallisirt aus Salzsäure in Blättchen mit 2 Mol.  $H_2O$ , welche nicht in vacuo über Schwefelsäure, sondern erst bei 100° entweichen. Beim Erhitzen bis etwa 200° geht eine Zersetzung vor sich, ähnlich der-

jenigen, wie sie bei allen Platinsalzen von Pyrazolbasen beobachtet ist (*diese Berichte* 26, Ref. 185 und 410); doch ist der Vorgang in diesem Falle kein so einfacher wie sonst. Er ist hier ein Oxydationsprocess, welcher durch den Luftsauerstoff veranlasst wird. Es wird dadurch ausser Salzsäure auch Formaldehyd abgespalten im Sinne folgender Gleichung:  $[C_3(C_2H_5)(CH_3)_2N_2C_6H_5, HCl]_2PtCl_4, 2H_2O + O_2 = 2H_2O + 4HCl + 2CH_2O + [C_3 \cdot (C_2H_5) \cdot (CH_3) \cdot N_2 \cdot C_6H_5]_2PtCl_2$ . Aus dem ursprünglichen Platinsalze verschwindet also eine ursprüngliche Methylgruppe beim Uebergange in die Dichlorplatopyrazolverbindung. Die letztere besitzt alle an solchen Körpern sonst beobachteten Eigenschaften. Sie ist ein gelbliches, in Wasser unlösliches Pulver und beim Erhitzen mit Königswasser giebt sie ein Dichlorplatomethyläthylphenyltrichlorpyrazol, welches ein krystallinisches, röthlichgelbes Pulver bildet. Es zeigt sich also, dass auch eine vollkommen substituirte Pyrazolbase ein Platinsalz giebt, welches in der Wärme in eine Dichlorplatopyrazolverbindung übergeht.

Foerster.

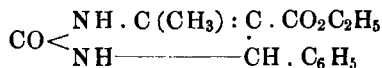
**Ueber die Spaltung der Phtalide durch Einwirkung kaustischer Alkalien**, von P. Gucci (*Gazz. chim.* 23, 1, 319—323). Ein Referat über diese Arbeit siehe *diese Berichte* 25, Ref. 943.

Foerster.

**Untersuchungen über die Camphergruppe. II**, von U. Alvisi (*Gazz. chim.* 23, 1, 332—341). Ein Referat über diese Arbeit siehe *diese Berichte* 26, Ref. 194.

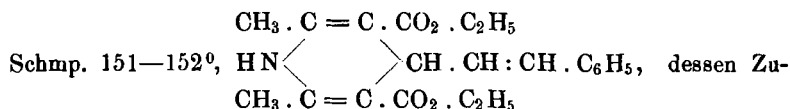
Foerster.

**Aldehydureidderivate des Acet- und Oxalessigäthers**, von P. Biginelli (*Gazz. chim.* 23, 1, 360—416). Die Arbeit enthält eine ausführliche, mannigfach erweiterte Darlegung der vom Verf. in *diesen Berichten* 24, 1317 und 2962 schon kurz mitgetheilten Versuche. Dem Benzuramidokrotonsäureäthyläther wird jetzt, entgegen früheren Angaben, die Constitutionsformel:



gegeben, und die anderen durch Condensation von Acetessigäther und Aldehydureiden entstehenden analogen Verbindungen, welche auch durchaus ähnliche Reactionen mit Alkalien und Säuren geben wie jener, können darnach leicht formulirt werden. Entsprechend der doppelten Bindung in obiger Verbindung kann dieselbe in alkoholischer Lösung durch Natriumamalgam zu Benzuramidobuttersäureäthyläther (Schmp. 229—230° unter Zersetzung) reducirt werden. Auch addirt der Körper, ebenso wie der Salicyluramidokrotonsäureäther, 2 Atome Brom; doch sind die entstehenden, krystallinischen Verbindungen sehr unbeständig, indem sie schon beim Liegen an der Luft Bromwasser-

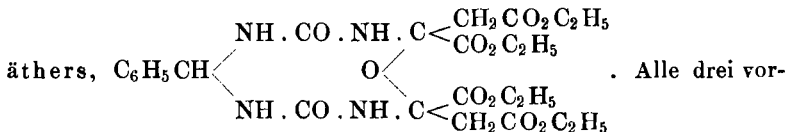
stoff abgeben. — Kocht man eine alkoholische Lösung von gleichen Molekülen Metanitrobenzaldehyd, Harnstoff und Acetessigäther nach Zusatz von etwas Salzsäure einige Zeit am Rückflusskühler, so entstehen gleichzeitig vier Verbindungen: Aus dem Reactionsproduct zieht kalter Alkohol Metanitrobenzylidenmonoureid,  $\text{CO}(\text{NH})_2 : \text{CH C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$ , aus; kocht man alsdann mit Alkohol aus, so hinterbleibt das schon von H. Schiff erhaltene Metanitrobenzylidendiureid,  $(\text{NH}_2\text{CONH})_2 : \text{CH C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$ . Aus der alkoholischen Lösung scheidet sich in grossen, strohgelben, monoklinen Prismen (Schmp. 231—232°) der Metanitrobenzuramidokrotonsäureäther ab, und aus der von diesem abfallenden Mutterlauge erhält man tafelförmige Krystalle des Metanitrobenzalacetessigäthers (Schmp. 112°). — Von Cinnamylureiden wurden bereits (a. a. O. 2965) 2 Verbindungen beschrieben; der dort ebenfalls erwähnte Körper vom Schmp. 115—116° ist das Cinnamylmonoureid. Kocht man Tricinnamyltetraureid mit Acetessigäther, so entsteht neben dem schon beschriebenen Cinnamuramidokrotonsäureäther (Schmp. 243—244°) eine kleine Menge von Benzylidendihydrocollidindicarbonsäureäther, gelbliche, monokline Prismen vom



standekommen nur durch eine vollkommene Spaltung des Ureids unter Abscheidung von Ammoniak erklärt werden kann. — Schmilzt man Furfurol mit überschüssigem Harnstoff oder kocht man eine sehr concentrirte Harnstofflösung mit Furfurol unter Zusatz einiger Tropfen Acetessigäther, so entsteht ein gelbliches, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlösliches Pulver (Schmp. 168—169°), welches die Zusammensetzung eines Difurfurtriureids hat. Dasselbe condensirt sich auf Zusatz von etwas Salzsäure in der Hitze mit Acetessigäther zu Furfuramidokrotonsäureäther, trikline Prismen vom Schmp. 208—209° — Methylenharnstoff giebt, wenn er mit Acetessigäther und etwas Alkohol 5—8 Stunden im Rohr auf 120—125° erhitzt wird, den in kleinen Nadelchen krystallisirenden Formuramidokrotonsäureäther, Schmp. 260—261°; der homologe Aceturamidokrotonsäureäther entsteht, wenn Acetessigäther, Acetaldehyd und Harnstoff 2—3 Stunden im Rohr auf 95—100° erwärmt werden, und bildet trikline Prismen vom Schmp. 195—196°. Glyoxal vereinigt sich beim Kochen mit Harnstoff und Acetessigäther in alkoholischer Lösung zu Acetylendiuramidokrotonsäureäther, welcher monokline Prismen vom Schmp. 139° bildet. Unter den zahlreichen Nebenproducten dieser Reaction liessen sich zwei Körper isoliren, an deren Bildung der Acetessigäther keinen Antheil hat: der eine ist der



von H. Schiff erhaltene Acetylenharnstoff (Glykoluril), der andere krystallisirt aus Wasser in Nadeln vom Schmp. 152—154°, und seine einfachste Formel wäre  $C_3H_2N_2O$ ; vielleicht ist dieselbe zu verdoppeln und der Körper als Diacetylendiharnstoff zu betrachten. Ebenso wie Acetessigäther verbindet sich auch Oxalessigäther mit Aldehydureiden. Wird derselbe mit Benzaldehyd und Harnstoff in absolut alkoholischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur oder in der Wärme digerirt, so erhält man Benzuramidoäpfelsäurediäthyläther, seidenglänzende Nadeln vom Schmp. 183°. Kocht man das Gemenge der drei reagirenden Stoffe zu lange, so entsteht eine syrupartige Substanz. Dieselbe wird dadurch gereinigt, dass man sie in möglichst wenig 10proc. Kalilauge in der Kälte löst, die Lösung mit Kohlensäure sättigt und vom ausgeschiedenen Harz abfiltrirt; alsdann krystallisirt Benzuramidofumarsäurediäthyläther in weissen Prismen vom Schmp. 176—177° aus. Unter Umständen scheidet sich der Körper auch als ein Pulver ab, welches beim Umkrystallisiren aus Alkohol in Prismen vom Schmp. 179—179.5° anschießt. Die vorbeschriebenen Aether lösen sich in kalter Kalilauge; beim Erwärmen der Lösung findet tiefgreifende Zersetzung statt. Wird der Benzuramidoäpfelsäureäther in der gerade nöthigen Menge Alkali gelöst, so wird Benzaldehyd abgespalten, und Kohlensäure fällt aus der Lösung einen in Prismen vom Schmp. 156—157° krystallisirenden Körper von der Zusammensetzung des Benzuramidodiäpfelsäuretetraäthyl-

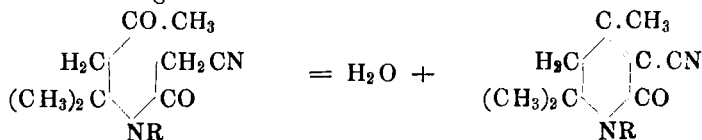


beschriebenen Aether geben, wenn sie in kalter Kalilauge gelöst werden und die Lösung mit Salzsäure gefällt wird, Benzuramidofumarsäuremonoäthyläther, welcher aus Alkohol in Prismen krystallisirt und bei 232° sich zersetzt. Der Körper giebt als Säure ein krystallisirtes Silber- und Kupfersalz; scheidet er sich aus ziemlich concentrirter Lösung ab, so entsteht häufig eine nadelförmige Modification, welche weniger löslich ist, als die stabilere, prismatische Form und sich erst bei 239—240° zersetzt. Durch Umkrystallisiren der Nadeln aus Alkohol entstehen zum Theil wieder Prismen. Der Benzuramidofumarsäuremonoäthyläther addirt trotz seiner doppelten Bindung, in Schwefelkohlenstoff suspendirt, kein Brom. Durch Natriumamalgam kann man ihn jedoch in Benzuramidobernsteinsäuremonoäthyläther überführen, welcher weit leichter löslich ist als der ursprüngliche Fumarsäureäther und aus Alkohol in Nadeln vom Schmp. 224—225° krystallisirt. — In complexer Weise condensiren sich Ketone mit Harnstoff und Aldehyden. Wird Aceton mit

Benzaldehyd, Harnstoff und wenig absolutem Alkohol gekocht und das Reactionsproduct mit Alkohol und Aether gewaschen, so hinterbleibt eine sehr zersetzliche Verbindung  $C_{19}H_{24}N_6O_4$  (Schmp. 186 bis 187°), welche die Reactionen der Uramidoäther giebt. Lässt man die drei reagirenden Körper bei Gegenwart von ein wenig Salzsäure mit einander mehrere Monate in Berührung, so entstehen drei Körper: Neben kleinen Mengen eines krystallinischen, violetten Pulvers bildet sich ein mit einem Mol. Krystallalkohol in durchsichtigen Nadeln vom Schmp. 270° krystallisirender Körper  $C_{27}H_{30}N_6O_4$  und eine gelbe, an feuchter Luft zersetzliche Substanz; beide geben nicht die Reactionen der Uramidoäther. Acetophenon, Benzaldehyd und Harnstoff reagiren in alkoholischer Lösung mit einander unter Bildung von Dibenzacetophenontetraureid,  $C_{26}H_{30}N_8O_4$ ; ein ähnliches Ureid scheint auch aus Aethylacetessigäther, Benzaldehyd und Harnstoff neben verschiedenen anderen Producten zu entstehen; der Körper hat die Zusammensetzung  $C_{26}H_{36}N_8O_6$  und zersetzt sich bei 181 bis 183°. Will man die Verbindung reinigen, so spaltet sie leicht Benzaldehyd und Harnstoff ab und geht in einen Körper  $C_{15}H_{18}N_4O_3$  über, welcher sich bei 190—191° zersetzt.

Foerster.

Eine neue Methode für Synthesen hydrirter Pyridinverbindungen, von J. Guareschi (*Atti d. R. Acc. delle Scienze di Torino* 28 [1893]). Diacetonamin reagirt nicht wie andere primäre Basen mit Cyanessigäther (vergl. diese Berichte 25, Ref. 326 u. 26, Ref. 92) unter Bildung von Cyanacetyldiacetonamin, sondern dieser Körper spaltet, sobald er entstanden ist, die Elemente des Wassers ab, und es schliesst sich dadurch ein Pyridinring nach folgender Gleichung, wobei der Allgemeinheit wegen ein monosubstituirtes Diacetonamin angenommen werden soll:



Es entstehen also substituirte Tetrahydro- $\alpha$ -pyridone, welche die Doppelbindung zwischen  $\beta$  und  $\gamma$  enthalten; sie sind somit verschieden von den Ladenburg'schen Tetrahydropyridinen und dem Leilmann'schen Piperidein, bei welchen sich die Doppelbindung zwischen  $\alpha$  und  $\beta$  bzw. N und  $\alpha$  befindet. Anstatt vom Diacetonamin, kann man vom Aceton oder auch vom Mesityloxyd ausgehen und diese Körper mit gasförmigem oder starkem, wässrigem Ammoniak behandeln und alsdann auf das dabei entstehende Reactionsproduct mit Cyanessigäther einwirken. Wendet man statt des Ammoniaks primäre Basen an, so erhält man N-substituirt Tetrahydropyridine. Zur Darstellung des einfachen  $\beta$ -Cyan- $\gamma$ -methyl- $\alpha$ -dimethyl- $\beta$ -di-

hydro- $\alpha$ -pyridons sättigt man 100 g Aceton unter Eiskühlung mit Ammoniakgas und fügt, ebenfalls unter Kühlung, 16 g Cyanessigäther hinzu; es scheidet sich dann die Verbindung in grossen Krystallen vom Schmp.  $194^{\circ}$ — $194.5^{\circ}$  ab, welche unter theilweiser Zersetzung bei höherer Temperatur in langen Nadeln sublimiren und auch aus Wasser und Alkohol krystallisiren. Sättigt man Aceton mit Methylamin und fügt Cyanessigäther und schliesslich Aether hinzu, so krystallisirt N-Methylcyantrimethyldihydropyridon aus (Schmp.  $142^{\circ}$ — $143.5^{\circ}$ ). Beide Verbindungen sind in wässriger Lösung neutral; sie reagiren nicht mit Brom, leicht aber mit Permanganat, doch wurden die Producte dieser und anderer Umsetzungen noch nicht näher untersucht. N-Benzylcyantrimethyldihydropyridon, welches ebenfalls durch Aether aus dem Reactionsproduct von Aceton, Benzylamin und Cyanessigäther gefällt wird, bildet seidenglänzende Nadeln vom Schmp.  $168^{\circ}$ — $169^{\circ}$  und gibt Nitroderivate und, in Chloroform gelöst, mit Brom ein Monobromsubstitutionsproduct. N-Allylcyantrimethyldihydropyridon entsteht analog den vorigen Verbindungen und bildet prismatische Krystalle vom Schmp.  $152^{\circ}$ — $153.5^{\circ}$ , welche in Wasser und Alkohol leicht, in Aether wenig löslich sind, und addirt in der Allylgruppe 2 Atome Brom. Ueber ihren Schmelzpunkt erhitzt, sublimirt die Verbindung vollständig.

Foerster.

### Analytische Chemie.

Ueber die Bestimmung der Acidität des Weines, welche dem Gehalte an fixen und flüchtigen Säuren entspricht, von J. A. Müller (*Bull. soc. chim.* [3] 7, 830). 10 ccm des Weines werden mit Barytwasser, von welchem 1 ccm 0.010 g Schwefelsäure sättigt, mit Hilfe von Phenolphthaleïn neutralisirt und so die Gesamtmenge freier Säuren einschliesslich der Kohlensäure bestimmt. Weitere 10 ccm des Weines werden in ein 100 ccm fassendes Kölbchen gebracht, welches man mittels der Luftpumpe evacuirt. Das Vacuum wird etwa 10 Minuten erhalten und der Rückstand wieder acidimetrisch titrirt, wodurch man den Säuregehalt des Weines mit Ausschluss der Kohlensäure erfährt. Weitere 10 ccm des Weines werden in einer Porcellanschale mit rundem Boden verdampft, indem man die Schale über einer kleinen freien Flamme hin und her bewegt, von Zeit zu Zeit auf die Oberfläche bläst und Sorge trägt, dass die Schale nie heisser wird, als die Hand ertragen kann. Ist der Rückstand noch teigig, aber ohne zu fiessen, so giebt man etwas Wasser zu, ver-