

(*Americ. Chem. Journ.* 15, 75—81). Die bei der Reaction entwickelten Gase wurden durch Schwefelsäure geleitet, die von derselben nicht absorbirten Antheile über Quecksilber aufgefangen. In der Schwefelsäure wurden mittels Nitrometer und durch Titriren mit Permanganat NO_2 und N_2O_3 bestimmt, die aufgesammelten Gase werden eudiometrisch untersucht. Aus Salpetersäure vom spec. Gew. 1.40 entwickelt Kupfer nur N_2O_3 und NO_2 im Verhältniss von 10 : 90; die Temperatur ist ohne Einfluss auf dieses Verhältniss. — Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Schertel.

Gemischte Halogendoppelsalze von Blei und Kalium, von H. Herty (*Americ. Chem. Journ.* 15, 81—104). Löst man Bromblei in einer wässrigen Lösung von Jodkalium, so wird nur Kaliumjodoplumbit, $\text{KPbJ}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, erhalten. Wird Bleijodid von Bromkaliumlösungen aufgenommen, so scheiden sich bei der Abkühlung nadel förmige Krystalle aus, welche aus isomorphen Mischungen von $\text{KPbJ}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{KPbBr}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in verschiedenen Verhältnissen bestehen. Daneben erhält man noch tafelförmige Krystalle, welche wasserfrei sind und einen Ueberschuss von Bleibromid enthalten.

Schertel.

Organische Chemie.

Zur Kenntniss der Terpene und der ätherischen Oele, von O. Wallach, 24. Abhdlg. ¹⁾ (*Lieb. Ann.* 275, 145—183.)

I. Oxydationsversuche innerhalb der Terpenreihe. Carvol und Dihydrocarveol werden beim Schütteln mit Chamäleon schnell oxydirt; fügt man zu der filtrirten Flüssigkeit Jod und Natronlauge, so scheidet sich sofort Jodoform aus; wendet man aber Brom statt des Jodes an, so entsteht reichlich Tetrabromkohlenstoff statt des erwarteten Bromoforms. Die weitere Prüfung dieser Reaction lehrte, dass auch andere Körper der Terpenreihe (Terpineol, Limonen u. s. w.), ferner solche, die der Terpenreihe nicht angehören, wie Dehydracetsäure, Mesitonsäure, Lävulin- und Acetessigsäure, Mesityloxyd und Aceton mit Brom und Natronlauge ebenfalls Tetrabromkohlenstoff liefern können, und zwar entsteht letzterer aus den ein Acetyl enthaltenden Körpern immer dann, wenn man die Zersetzung verlangsamt (durch Verdünnung), also dem Brom Gelegenheit

¹⁾ 23. Abhdlg.; s. diese Berichte 26, Ref. 438.

giebt, auf nascentes Bromoform (welches in concentrirten Lösungen sich abscheiden würde) einzuwirken, ehe dieses sich ausscheiden und der weiteren Reaction entziehen kann. In den Verbindungen dagegen, welche selbst in verhältnissmässig starken Lösungen mit Brom und Alkali Bromkohlenstoff liefern, wird man demnach kein fertig gebildetes Acetyl anzunehmen haben.

Die Oxydation des Terpeneols, $C_{10}H_{18}O$, mit Chamäleon (s. Bedingungen i. Orig.) lieferte eine bei $170-180^{\circ}$ [11 mm] siedende bei $121-122^{\circ}$ schmelzende Substanz, $C_{10}H_{20}O_3$, welche sich in warmem Wasser leicht löst und durch weitere Oxydation mit Chromsäure und Schwefelsäure in einen Körper, $C_{10}H_{16}O_3$, übergeht; letzterer krystallisirt aus Wasser, schmilzt bei $62-63^{\circ}$ und siedet gegen 330° ; im Hinblick auf G. Wagner's Beobachtungen über die Bildung von Glycolen bei der Oxydation ungesättigter Kohlenwasserstoffe dürfte der Körper $C_{10}H_{20}O_3$ ein Hydroxyterpin, $C_{10}H_{17}(OH)_3$, sein. —

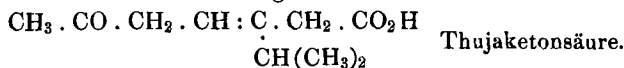
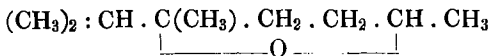
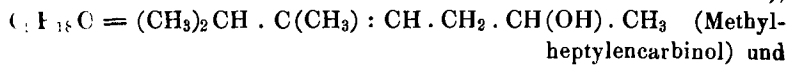
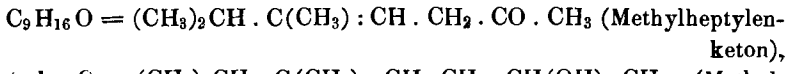
Die Oxydation des Hydrocarveols verlief ähnlich wie die des Terpeneols, ergab aber zunächst noch nicht krystallisirte Producte. Aus den Oxydationsproducten des Carvols konnten bisher isolirt werden: ein neutraler, wasserlöslicher Körper, $C_{10}H_{12}O_5$, vom Schmp. 129° und zwei Säuren vom Schmp. ca. 185° und ca. 100° .

II. Ueber die Beziehungen des Fenchons zum Campher. Verf. versucht zu zeigen, dass Fenchon und Campher, welche im gesammten chemischen Verhalten sich sehr ähneln (vgl. *diese Berichte* 25, Ref. 633), sich bei einer wichtigen Reaction wie Meta- und Para-Verbindung zu einander verhalten. Während nämlich Campher beim gelinden Erwärmen mit Phosphorsäureanhydrid in gewöhnliches Cymol (*p*-Methyl-*i*-propylbenzol) übergeht, erhielt Verf. aus Fenchon unter denselben Bedingungen Metaisocymol (Sdp. $175-176^{\circ}$, $d_{20} = 0.862$, $n_D = 1.49222$). Letzteres ergab bei der Oxydation mit Chamäleon eine mit Dampf flüchtige, ungesättigte Säure, $C_{10}H_{10}O_2$ (aus Aether in Prismen vom Schmp. 99°), und eine nicht flüchtige Säure, $C_{10}H_{12}O_3$ (aus Wasser in Blättchen vom Schmp. $123-124^{\circ}$), welche mit der aus Cymol erhältlichen Oxypropylbenzoësäure isomer ist; durch Oxydation des *m*-Isocymols mit Salpetersäure wurde *m*-Toluylsäure erhalten.

III. Ueber neue Derivate des Thujons. Ebenso wie die β -Säure — aber weniger glatt — giebt die α -Thujaketonsäure (*diese Berichte* 25, Ref. 862) bei der Destillation das Keton, $C_9H_{16}O$, vom Sdp. $182-185^{\circ}$; ausserdem lagert sie sich unter diesen Umständen theilweise in die β -Säure um. — Die Ueberführung des Thujaketons, $C_9H_{16}O$, in Hydropseudocumol, C_9H_{14} , lässt sich durch Erhitzen mit Chlorzink auf 100° bewerkstelligen. Das Hydropseudocumol (Sdp. ca. 160° , $d_{19} = 0.844$, $n_D = 1.47194$) wird durch Brom resp. Salpetersäure in Mono-, Tribrom- und Trinitropseudocumol vom Schmp. 72° resp. $222-225^{\circ}$ resp. 182° verwandelt. — Durch Alkohol

und Natrium wird das Keton, $C_9H_{16}O$, reducirt zu einem ungesättigten Alkohol, $C_9H_{17} \cdot OH$ (Sdp. 185—187°, $d_{21}^0 = 0.848$, $n_D = 1.4458$), welcher Brom addirt und durch Erhitzen mit Chlorzink oder verdünnter Schwefelsäure in einen isomeren gesättigten Körper, $C_9H_{18}O$ (Sdp. 149—151°, $d_{20}^0 = 0.847$, $n_D = 1.42693$), übergeht; letzterer ist unverkennbar dem Cineol ähnlich und wird wie dieses als Oxyd anzusprechen sein. — Alkohol und Oxyd, $C_8H_{16}O$: Verf. hat bereits früher das Thujaketon, $C_9H_{16}O$, als Methylheptylenketon betrachtet und es in Parallele gestellt mit dem aus Cineolsäure gewonnenen Methylhexylenketon, $C_8H_{14}O$: denn durch Wasseraustritt geht das eine in Hydro-*m*-xylol, das andere in Hydropsseudocumol über. Unter diesen Umständen war auf ein analoges Verhalten des niederen Homologen auch nach anderer Richtung zu rechnen: in der That wurde nun aus dem Keton, $C_8H_{14}O$, durch Alkohol und Natrium ein ungesättigter Alkohol, $C_8H_{15}OH$ (Sdp. 174—176°, $d = 0.85$, $n_D = 1.44889$), erhalten und dieser durch erwärmte, verdünnte Schwefelsäure in ein Oxyd, $C_8H_{16}O$ (Sdp. 127—129°, $d = 0.85$, $n_D = 1.4249$), umgelagert. —

Verf. formulirt die aus den Thujaketonsäuren erhältlichen Körper vorläufig wie folgt:



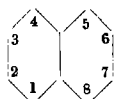
Letztere erscheint also als ungesättigte Säure, wengleich ein directer Beweis für ihre ungesättigte Natur noch aussteht. Semmler's Formeln für die aus Tanacetone (= Thujon) gewonnenen Thujaketonsäuren (*diese Berichte* 25, 3343) hält Verf. für unannehmbar. Die Frage nach der Constitution des Thujons betrachtet er als noch nicht erledigt, und theilt schliesslich folgende Beobachtungen mit, welche zur Klärung des Sachverhalts beitragen können. Thujon (in Ligroin) wird durch Brom in Thujontribromid, $C_{10}H_{13}OBr_3$, verwandelt, welches aus Essigester in Prismen anschießt, bei 121—122° unter Zerfall schmilzt und auch bei gewöhnlicher Temperatur langsam zerfällt. Aus Thujon und Chlorkalk- oder alkalischer Bromlösung wird eine mit der Camphersäure isomere, gesättigte, anscheinend zweibasische Säure, $C_{10}H_{16}O_4$, vom Schmp. 146—147° erhalten, welche im rhombischen System krystallisirt. —

In den um 220° siedenden Antheilen des Thujaöls ist eine Substanz vorhanden, welche ein inactives Oxim (Schmp. 93—94°) bildet und vermuthlich inactives Carvol darstellt.

Gabriel.

Die Constitution der isomeren Naphtalinderivate, von H. Erdmann.

III¹⁾. Allgemeines über Scheidung und Constitution der isomeren Naphtalinverbindungen, von H. Erdmann (*Lieb. Ann.* 275, 184—191). Die directe Scheidung indifferenten isomerer Naphtalinderivate muss im Allgemeinen als unmöglich gelten, und man ist für die quantitative Trennung auf ihre stark sauren Derivate die Sulfosäuren, angewiesen. Letztere bieten nämlich hinsichtlich ihrer Löslichkeit, ihrer Affinitätsconstanten und der Löslichkeit ihrer Salze in Wasser und besonders in Alkohol oder Holzgeist sehr wesentliche Unterschiede; ferner treiben die meisten Sulfosäuren Salzsäure und Schwefelsäure aus ihren Salzen aus; diese starken Säuren geben mit ein- und zweisäurigen, aromatischen Basen gut krystallisirte, in Wasser und Essigsäure schwer lösliche Salze, die sich zur Abscheidung der Säuren vortreflich eignen. (Abhdlg. XI.) Hierdurch ist ein Mittel geschaffen, um leichtlösliche Sulfosäuren — auch Sulfinsäuren (Abhdlg. XII) — von anorganischen Salzen zu trennen. — Naphtolsulfosäuren können als saure Alkalisalze, da diese meist in Mineralsäuren schwer löslich sind, abgeschieden werden. Zur Trennung der Sulfosäuren, welche keine sehr reactionsfähige Gruppe (OH, NH₂) enthalten, werden seit längerer Zeit die Chloride (X. SO₂Cl), weil sie gut krystallisiren und verschiedene Löslichkeit besitzen, herangezogen. — Nomenclatur; Verf. schlägt vor, neben den aus dem üblichen Schema

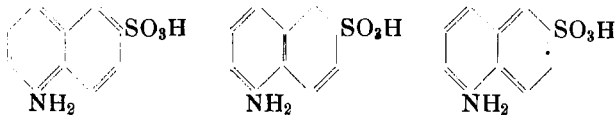


sich ergebenden Bezeichnungen für die Disubstitutionsproducte des Naphtalins auch folgende Vorsilben zu benutzen: 1.4 = Para; 1.5 = Ana, 1.8 = Peri, 1.2 = Ortho, 1.3 = Meta, 1.6 = Epi, 1.7 = Kata; 2.3 = Ortho²⁾, 2.6 = Amphi, 2.7 = Pros. — Constitution des Naphtalins: Wegen der Asymmetrie der Ortho-, Meta-, Epi- und Katastellung müssen diese 4 Reihen in je zwei Isomeren auftreten, wenn die beiden Substituenten von einander verschieden sind; sind beide Substituenten gleich, so fallen diese 8 Isomere paarweise zusammen. In der That zeigte sich, dass je zwei Kata- und Epinaphtylaminsulfosäuren existiren und paarweise zusammenfallen, wenn die Verschiedenheit der Substituenten aufhört (Abhdlg. VII). Die genaue Untersuchung der 1-Naphtylamin-6-sulfosäure (Abhdlg. VI und VIII) ergab, dass diese asymmetrische Säure in drei verschiede-

¹⁾ I und II s. diese Berichte 21, Ref. 730 f.

²⁾ Diese Reihe ist noch wenig bekannt, empfängt daher zunächst noch kein besonderes Präfix.

nen Formen auftritt, welche sich auch durch abweichenden Wassergehalt unterscheiden, und obgleich sie leicht in einander übergehen, doch in den Salzen der 1.6-Säure zum Theil anscheinend erhalten bleiben; ähnlich scheint sich die 1.7-Säure zu verhalten (Abhdlg. VIII): Die Naphtalinformel lässt in der That drei sehr ähnliche, stellungsgleiche, asymmetrische Disstitutionsproducte voraussehen, welche sich z. B. für die 1.6-Säure wie folgt gestalten werden:



IV. Die Sulfurirung des α -Naphtylamins, von H. Erdmann (*Lieb. Ann.* 275, 192—224). Die Untersuchung hat ergeben, dass durch Einwirkung überschüssiger, englischer Schwefelsäure auf α -Naphtylamin bei 130° rasch 1-Naphtylamin-4-sulfosäure (Naphthionsäure) entsteht, aber beim längeren Erhitzen auf 130° wieder bis auf einen kleinen Rest verschwindet: und zwar tritt in dem Maasse, als die 1.4-Säure verschwindet, die 1-Naphtylamin-5-sulfosäure als Hauptproduct auf, aber auch diese verschwindet wieder theilweise, sodass sich das Product schliesslich nicht unbeträchtlich mit der 1-Naphtylamin-6-sulfosäure anreichert. Aus dem experimentellen Theile der Abhandlung sei Folgendes angeführt. Die durch 22stündige Digestion von 400 g α -Naphtylamin mit 2 kg Schwefelsäure bei 125—130° erhaltenen Sulfosäuren werden in die Kalksalze verwandelt, vom Gyps abfiltrirt und auf 1½ L. eingedampft, worauf 1-naphtylamin-5-sulfosaurer Kalk $(C_{10}H_7NSO_3)_2Ca + 9 H_2O$ anschießt, den man durch Umkrystallisiren aus Wasser reinigt. Die Mutterlauge wird völlig eingetrocknet und mit absolutem Alkohol ausgekocht, wobei fast ausschliesslich eine weitere Menge des Kalksalzes der 1.5-Säure in Lösung geht; der alkoholunlösliche Rückstand giebt an Methylalkohol naphtylamindisulfosauren Kalk und alsdann an Wasser 1-naphtylamin-6-sulfosauren Kalk ab. Die aus letzterem mit Salzsäure abgeschiedene freie Säure krystallisirt in wasserfreien Würfeln resp. Blättern, oder in Tafeln, welche 2 Mol. H_2O enthalten; von 1000 Th. Wasser werden bei 16° 1, bei 100° 5—14 Th. Säure gelöst; sie liefert die Salze $ANa + H_2O$, $A_2Ca + 7 H_2O$ resp. $2 H_2O$, $A_2Mg + 12 H_2O$, $A_2Zn + 12 H_2O$, $A_2Cd + 4$ resp. $8 H_2O$; ihre Constitution wurde durch Ueberführung in 1.6-Dichlornaphtalin (Schmp. 43—46°) festgestellt. Noch eine Sulfosäure (ν -Naphtylaminsäure, Kalksalz + 5 H_2O) wurde beim Sulfoniren von technischem (nicht von reinem) α -Naphtylamin beobachtet: sie scheint ein Derivat des β -Naphtylamins zu sein. — Disulfosäuren des α -Naphtylamins. Bei Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf α -Naphtylamin nach

Dahl's Verfahren (D. R.-P. 41957) konnte Verf. die sog. Disulfosäure I überhaupt nicht, dagegen die Disulfosäure II (Kalksalz: $+ 5 \text{H}_2\text{O}$) und die Disulfosäure III (Kaliumsalz: $+ 2.5 \text{H}_2\text{O}$) beobachten. Nur die letztere Disulfosäure tritt auch bei der eingangs erwähnten Sulfurirung des α -Naphtylamins mit englischer Schwefelsäure in namhafter Menge auf. Ferner wurde aus der Mutterlauge der des ν -sauren Kalks (s. oben) eine wahrscheinliche, ebenfalls vom β -Naphtylamin derivirende Disulfosäure (ξ -Säure: Kalksalz $+ 5 \text{H}_2\text{O}$) beobachtet. — Nach dem Verf. ist die α -Naphtylamin- δ -sulfosäure von Hirsch (*diese Berichte* 21, 2370) unreine 1-Naphtylamin-6-sulfosäure gewesen.

V. Ueber das Verhalten von naphthionsaurem Kalium oder Natrium bei hoher Temperatur, von H. Erdmann (*Lieb. Ann.* 275, 225—230). Nach Landshoff und Meyer (D. R.-P. 56 563, 1890) entsteht beim Erhitzen von naphthionsaurem Alkali auf 200 bis 250° 1-Naphtylamin-2-sulfosäure. Verf. zeigt, dass hier keine glatte Umlagerung in die isomere Säure stattfindet, dass vielmehr, ähnlich wie bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Naphthionsäure, zunächst eine Abspaltung der Sulfogruppe und von Neuem Sulfurirung eintritt, wobei sich allmählich grosse Mengen der unter den obwaltenden Bedingungen beständigeren 1,2-Säure ansammeln können; daneben treten Disulfosäuren, Ammoniak und Dinaphtylamin auf. Die reine 1,2-Säure scheint — entgegen Cleve, *diese Berichte* 24, 3472 — wasserfrei zu krystallisieren und zeigte bei der Bestimmung der elektrolytischen Leitfähigkeit $K = 2.23$. Ihr Kalksalz ist wasserfrei und löst sich in 20 Th. Wasser von 100° .

VI. Die isomeren Monosulfosäuren des α -Nitronaphtalins, von H. Erdmann und C. Süvern (*Lieb. Ann.* 275, 230 bis 254). Durch Nitriren des α -Naphtalinsulfochlorids haben Verf. ein Gemenge von 1.5-Nitronaphtalinsulfochlorid und 1.8-Nitronaphtalinsulfochlorid erhalten und mittels Schwefelkohlenstoffs, in welchem ersteres löslich ist, von einander getrennt. Auf analogem Wege wurde aus β -Naphtalinsulfochlorid ein Gemisch der Chloride der 1.6-Nitronaphtalinsulfosäure (= Cleve's β -Säure) und der 1.7-Nitronaphtalinsulfosäure (= Cleve's θ -Säure) gewonnen und mittels Schwefelkohlenstoffs getrennt, welcher das 1.6-Säurechlorid auflöst. — 1.8-Nitronaphtalinsulfosäure krystallisirt mit $3\text{H}_2\text{O}$ und liefert die Salze $\text{AK} + 1$ resp. $2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, $\text{A} \cdot \text{NH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{A}_2\text{Ca} + 4\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, $\text{A}_2\text{Ba} + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, $\text{A}_2\text{Zn} + 9\text{H}_2\text{O}$, AAg ; ihr Chlorid zerfällt bei 161° unter Gasentwicklung. — 1-Nitronaphtalin-5-sulfosäure krystallisirt mit $4\text{H}_2\text{O}$, giebt die Salze $\text{AK} + \text{H}_2\text{O}$, $\text{A}_2\text{Ca} + 2\text{H}_2\text{O}$. Die wichtigsten Eigenschaften dieser und der anderen bekannten 1-Nitronaphtalinsulfosäuren sind aus folgender Tabelle ersichtlich:

Bezeichnung ¹⁾	1.3-	1.4-	1.5-	1.6-	1.7-	1.8-
Aeltere Bezeichnung	γ -		Laurent's Säure	β	ϑ	
Zur Scheidung dient	Ba-salz? Chlorid	K-salz Chlorid	Ca-salz	NH ₄ -salz	Chlorid	Chlorid
Wassergehalt der Säure	?	?	4 H ₂ O	?	?	3 H ₂ O
Löslichkeit	leicht	leicht	rel. schwer	leicht	rel. schwer	sehr leicht
	sämmtlich schwer löslich					
	Schmelzpunkte					
Chlorid	139.5	99	113	126	167	161
Amid	225	188	225	184	223	185
Me-ester	—	117	—	—	—	124
Ae-ester	114.5	93	101	114	106—7	113
Zugehörig. Dichlornaph- talin	61	67.5	107	48	62.5	83

Uebersicht über den Gang der Nitrirung bei den freien
Naphtalinsulfosäuren:

Ausgangsmaterial	I. Hauptproduct ¹⁾	II. Hauptproduct ¹⁾	Nebenproduct ¹⁾
α -Sulfosäure	1.8-	1.5-	1.4-
β -Sulfosäure	1.7-	1.6-	1.3-

VII. Ueber Epidichlornaphtalin (Schmp. 48°), Katadichlornaphtalin (Schmp. 62.5°) und Metadichlornaphtalin (Schmp. 61°), von H. Erdmann (*Lieb. Ann.* 275, 255 — 261). Die Kataverbindung wird zweckmässig aus der Diazoverbindung der 2.8-Naphtylaminsulfosäure bereitet, und liefert ein Nitrokatadichlornaphtalin vom Schmp. 138 — 139°. — Metadichlornaphtalin lässt sich aus 2.4-Dichlor-8-naphtylamin (s. Abhdlg. IX) oder nach Cleve (*diese Berichte* 20, 448) aus α -Naphtylamin bereiten und liefert ein Dinitroderivat vom Schmp. 240°. — Aus Epidichlornaphtalin entsteht nach Cleve ein Mononitroderivat vom Schmp. 119°.

VIII. Synopsis der Naphtylaminmonosulfosäuren, von H. Erdmann (*Lieb. Ann.* 275, 262 — 282).

I. α -Naphtylaminsulfosäuren.

Constitution ²⁾	1.2-	1.3-	1.4-	1.5-	1.6-	1.7-	1.8-
Wassergehalt	0	0	0	1 H ₂ O	2 H ₂ O od. wasserfrei	1 H ₂ O	1 H ₂ O
Löslichkeit in kaltem Wasser	1:225		1:4000	1:940	1:1000	1:220	1:4800
Verbrennungswärme pro 1 Mol. ³⁾	1258.1		1257.0	1255.2	1258.4	1259.5	1257.1
Leitfähigkeit	2.23		0.255	0.0240	0.0196	0.0227	0.00102

¹⁾ NO₂ bei 1. ²⁾ NO₂ bei 1. ³⁾ NH₂ bei 1. ³⁾ Bei constantem Druck.

Die 1-Naphtylamin-6-sulfosäure (durch Reduction der entsprechenden Nitrosäure, s. oben, bereitet) giebt die Salze $AK + H_2O$, $ANa + 4\frac{1}{2}H_2O$, $A_2Ca + 7H_2O$, $A_2Ba + H_2O$, $A_2Zn + 12H_2O$, $A_2Mg + 12H_2O$, $A_2Cd + 6H_2O$.

II. β -Naphtylaminsulfosäuren.

2-Naphtylamin-5-sulfosäure (Dahl'sche Säure, D. R.-P. 29084, 32271, 32276) giebt ein Natriumsalz $+ 5H_2O$, welches in Wasser mit Benzaldehyd eine krystallisirte Benzalverbindung C_7H_6 : $N \cdot C_{10}H_6SO_3Na + \frac{1}{2}H_2O$ liefert.

2-Naphtylamin-6-sulfosäure (Brönner'sche Säure) s. D. R.-P. 22547 und *diese Berichte* 16, 1931.

2-Naphtylamin-7-sulfosäure (δ -Säure, *F*-Säure), vergl. *diese Berichte* 21, 637.

2-Naphtylamin-8-sulfosäure (Badische Säure), s. D. R.-P. 20760 und *diese Berichte* 20, 2100 liefert ein wasserfreies Natriumsalz.

IX. Synthetische trisubstituirte Naphtalinderivate, von H. Erdmann und Ed. Schwechten (*Lieb. Ann.* 275, 283—291). Durch Destillation der früher (*diese Berichte* 24, Ref. 22) beschriebenen 2.4- resp. 2.5-Dichlorphenylparaconsäure haben Verf. 2.4-Dichlor-8-naphtol (Schmp. 132° ; Acetylproduct: Schmp. 110°) resp. 1.4-Dichlor-8-naphtol vom Schmp. $114—115^{\circ}$ (Acetylproduct: $144—145^{\circ}$) bereitet und aus 3.4-Dichlorphenylisocrotonsäure zwei Dichlor- α -naphtole vom Schmp. $149—150^{\circ}$ resp. $83—84^{\circ}$ erhalten, deren Acetylderivate bei $102—103^{\circ}$ resp. $71—72^{\circ}$ schmolzen. Wird 2.4-Dichlor- α -naphtol mit Ammoniak auf $150—200^{\circ}$ und schliesslich 300° erhitzt, so erhält man 2.4-Dichlor- α -naphtylamin (Schmp. $116—117^{\circ}$, Chlorhydrat: Schmp. $204—205^{\circ}$); in analoger Weise lässt sich 1.4-Dichlor-8-naphtylamin (Blättchen vom Schmp. $68—69^{\circ}$) bereiten.

X. Einige Derivate des 3-Aceto-1-naphtols, von H. Erdmann und F. Henke (*Lieb. Ann.* 275, 291—296). Zur Reinigung wird das Acetonaphtol in das Oxim (welches entgegen der früheren Angabe, *diese Berichte* 22, Ref. 814, nicht bei $173—174^{\circ}$ schmilzt, sondern ölig ist) übergeführt und daraus durch Salzsäure wieder abgeschieden. Es schmilzt bei $173—174^{\circ}$ und liefert 1) mit Benzaldehyd in alkoholischer Lösung eine Benzalverbindung $C_7H_5:CHCO C_{10}H_6 \cdot ONa + 5H_2O$, in dunklen Prismen, 2) mit Brom ein Mono- und Dibromderivat vom Schmp. 149° resp. 124 bis 125° und ein Penta(?)bromproduct, und 3) mit Salpetersäure Dinitroacetonaphtol vom Schmp. $145—146^{\circ}$. Der Essigester des Acetonaphtols (l. c.) liefert ein Pentabromderivat vom Schmp. 110 bis 111.5° .

XI. Verbindungen der substituirten Naphtalinsulfosäuren mit organischen Basen, von H. Erdmann und C. Süvern (*Lieb. Ann.* 275, 297—305). Die betreffenden Salze organischer Basen (Anilin, Benzidin, *o*-Tolidin) sind meist schwerlöslich und gut krystallinisch und eignen sich zur Isolirung der leicht löslichen Sulfosäuren. Einzelheiten s. i. Orig.

XII. Perinitronaphtalinsulfinsäure, wird nach H. Erdmann und C. Süvern (*Lieb. Ann.* 275, 305—309) durch Einwirkung von Alkalisulfid auf 1-Nitronaphtalin-8-sulfochlorid gewonnen. Sie liefert das Salz $(C_{10}H_6NO_2 \cdot SO_2)_2Ba + 6H_2O$. Gabriel.

Aromatische Organometallverbindungen, von G. Perrier (*Compt. rend.* 116, 1298—1300). Ausser mit den früher erwähnten Körpern (vgl. Perrier, *diese Berichte* 26, Ref. 492) verbindet sich Aluminiumchlorid mit Säurechloriden; so konnte in Schwefelkohlenstofflösung eine krystallisirte Verbindung mit Benzoylchlorid, $(C_6H_5COCl)_2Al_2Cl_6$, erhalten werden. Aus dieser Verbindung lassen sich durch Einwirkung von Kohlenwasserstoffen die vom Verf. und Louise beschriebenen metallorganischen Körper erhalten, nämlich mit Diphenyl: $(C_6H_5CO C_{12}H_9)_2Al_2Cl_6$, mit Reten: $(C_6H_5CO \cdot C_{18}H_{17})_2Al_2Cl_6$ und mit β -Naphtol: $(C_6H_5CO \cdot C_{10}H_7)_2Al_2Cl_6$. — Aehnlich dem Benzoylchlorid scheinen sich Phtalyl- und Butyrylchlorid gegen Chloraluminium zu verhalten. Gabriel.

Ueber Saponin und das der Kornrade im Besonderen, von R. Kobert (*Pharm. Post* 1892). Es werden die verschiedenen Saponinsubstanzen und ihr bisher beobachtetes Vorkommen aufgezählt; daran schliesst sich eine Uebersicht der zur Darstellung verschiedener Saponine eingeschlagenen Verfahren und schliesslich wird das Agrostemma-Sapotoxin der Kornrade seiner Darstellung und seiner chemischen und mikroskopischen Erkennbarkeit nach beschrieben. Bei Besprechung der physiologischen Wirkung des Agrostemma-Sapotoxins wendet sich Verf. sehr entschieden gegen einige Angaben von Kornauth und Arche, da nach seinen Erfahrungen Kornraden weder unter allen Umständen als Viehfutter zu empfehlen sind, noch aber für Menschen ein 40 pCt. Kornradenmehl enthaltendes Mehl unschädlich sei, wie jene angeben. Foerster.

Zur Kenntniss der Thrane, von W. Fahrion (*Chem. Ztg.* 17, 684). Von festen, gesättigten Fettsäuren findet sich in Thranen hauptsächlich Palmitinsäure neben wenig Stearinsäure (Fischtalg, Fischstearin). Von ungesättigten, flüssigen Säuren kommen Linol-, Linolen- und Isolinolensäure in Thranen nicht vor, dagegen ist charakteristisch die der Linolensäure isomere Jecorinsäure. Als neu konnte eine in verschiedenen Thranen in wechselnder Menge vorkommende Heptadecylensäure, Asellinsäure, $C_{17}H_{32}O_2$, nach der vom Verf. angege-

benen, modificirten Hazura'schen Methode (vergl. Ref. S. 554) nachgewiesen werden. Diese Säure giebt nämlich mit Permanganat eine Dioxyheptadecylsäure, welche aus Alkohol in perlmutterglänzenden Blättchen vom Schmp. 114—116° krystallisirt, und in Aether schwer, in Petroleumäther nicht löslich ist; ihr Baryumsalz löst sich in 2000 Th. kochenden Wassers. Foerster.

Beiträge zur Kenntniss der Kautschuksurrogate, von R. Henriques (*Chem. Ztg.* 17, 634—638). Als Kautschuksurrogate kommen Producte unter dem Namen »Faktis« in den Handel, und man unterscheidet weisse und braune Faktis. Die ersteren entstehen, wenn man ungesättigte, fette Oele, wie Rüböl, Cottonöl, Leinöl mit Chlorschwefel übergiesst. Von letzterem wird zur Erzeugung von Faktis weniger gebraucht, wenn Oele der genannten Art vorher oxydirt werden. Es wird dabei Schwefel und Chlor von den Oelen in dem Verhältniss aufgenommen, in welchem sie im Chlorschwefel vorhanden sind; nebenher entstehen auch Schwefelsäurederivate der Oelsäuren, ähnlich wie solche im Türkischrothöl angenommen werden. Braune Faktis enthalten Chlor nicht als wesentlichen Bestandtheil und sind schwefelreicher als weisse Faktis. Sie entstehen durch Kochen von Oelen, wie sie eben genannt wurden, mit viel Schwefel. Foerster.

Bemerkungen zur Darstellung von Benzidin, von E. Erdmann (*Zeitschr. f. angew. Chem.* 1893, 163—164). Die Bemerkungen des Verf. beziehen sich auf die Angaben von H. Teichmann (*diese Berichte* 26, Ref. 321) über die Herstellung von Benzidinsulfat. Es wurde als zweckmässig gefunden, in conc. Natroulauge zu arbeiten (auf 2 kg Nitrobenzol 6 l Natronlauge von 40° Bé, 2 l Wasser und 1 l Alkohol); alsdann wird bei langsamem Eintragen des Zinkstaubs (3.4 kg) so viel Wärme entwickelt, dass die Reaction von selbst vor sich geht, vorausgesetzt, dass man für gute Durchmischung der Reactionsmasse Sorge trägt. Auch empfiehlt es sich nicht, das rohe Reductionsproduct unmittelbar mit Salzsäure zu behandeln; es erschien besser, zunächst das Hydrazobenzol auskrystallisiren zu lassen, es mit gut abgekühlter Salzsäure vom Zink zu befreien und alsdann mit kochender Salzsäure die Umlagerung in Benzidin zu bewirken. Die Ausbeute an dieser Base beträgt nicht über 50 pCt. des angewendeten Nitrobenzols. Foerster.

Ueber die Elektrolyse des Natrium-*o*-äthylcamphorats, von J. Walker (*Journ. chem. Soc.* 1893, 1, 495—510). Das Natrium-*o*-äthylcamphorat liefert bei der Elektrolyse Kohlensäure und die Ester der campholytischen Säure, $C_8H_{13}.COOH$, und der camphothetischen Säure, $C_{16}H_{28}(COOH)_2$. Da die campholytische Säure nach dem Verhalten ihres Dibromides die doppelte Bindung zwischen der α - und β -Stellung hat, muss für die Camphersäure die Formel von V. Meyer und Ballo verworfen und diejenige

von Collie (*diese Berichte* 25, 1116) angenommen werden. Die aus ihrem bei 212—213° siedenden, rechtsdrehenden ($\alpha_D = +5.04$) Aethyl-ester abgeschiedene Campholytische Säure bildet ein bei 240—242° siedendes Oel; $\alpha_D = -5.0$; spec. Gew. 1.017; die Salze sind in Wasser leicht löslich. Die Säure verbindet sich leicht mit Brom zu einem bei 106—107° schmelzenden Dibromid. Dieses zerfällt unter der Einwirkung von kaltem Ammoniak oder kalter Soda, gemäss der Gleichung $C_8H_{13}Br_2 \cdot COONa = C_8H_{13}Br + CO_2 + NaBr$, unter Bildung eines terpeninöartig riechenden, für sich nicht unzersetzt flüchtigen, gebromten Kohlenwasserstoffs, $C_8H_{13}Br$, der sich mit weiteren Mengen Brom verbinden kann. Auch der Aethyl-ester der campholytischen Säure bildet ein Dibromid, welches in demselben Sinne zerlegt wird. — Der Diäthylester der camphothetischen Säure siedet unter 15 mm Druck bei 135—140°; $\alpha_D = +30.6$. Die camphothetische Säure bildet farblose Krystalle, Schmp. 132°. Sie ist mit Wasserdampf flüchtig und lässt sich auch unzersetzt destilliren. Ihre Salze sind in Wasser mässig löslich bis unlöslich; sie sind grösstentheils im krystallisirten Zustand erhalten worden.

Schotten.

Ueber inactive und active Glycerinsäureester, von P. Frankland und J. Mac Gregor (*Journ. chem. Soc.* 1893, 1, 511—538). Verf. beschreiben die Darstellung und die Eigenschaften der inactiven und activen Glycerinsäureester des Methyls, Aethyls, Normalpropyls, Isopropyls, Normalbutyls, primären Isobutyls und secundären Butyls. Ein Uebergang der activen Form in die inactive wurde auch dann nicht beobachtet, wenn die Darstellung durch Erhitzen der Säure mit Alkohol im Rohr auf 180° ausgeführt wurde. Sowohl in Berührung mit Wasser, als trocken, erleiden die Ester im Verlauf von Monaten eine theilweise Zersetzung. Die Ester siedend unter 14 mm Druck zwischen 120 und 130°. Die specifischen Gewichte sind dieselben für die inactive und die active Form; sie fallen mit steigendem Moleculargewicht; die Molecularvolumina nehmen für jede CH_2 -Gruppe regelmässig um 16—18 Einheiten zu. Das optische Drehungsvermögen steigt mit dem Moleculargewicht von -5.43 ° beim Methylester bis -21.75 ° beim Isobutylester für α_D . Die sich an die Versuchsergebnisse anschliessenden theoretischen Erörterungen S. im Original.

Schotten.

Ueber eine isomere Form des Benzylphenylbenzylthioharnstoffs, von A. Dixon (*Journ. chem. Soc.* 1893, 1, 538—540). Phenylsenfö und Dibenzylamin vereinigen sich zu einem bei 145—146° schmelzenden Phenyl-dibenzylthioharnstoff, während der aus Benzylsenfö und Benzylamin entstehende (*diese Berichte* 24, Ref. 856) bei 103° schmilzt. Der neue Harnstoff löst sich schwer in Aether, Schwefelkohlenstoff und siedendem Alkohol, leicht in Chloroform und

heissem Benzol; er ist unlöslich in Chlorwasserstoffsäure und in ätzenden Alkalien; löslich in concentrirter Schwefelsäure. Von alkalischer Bleilösung, von Alkali und Quecksilberoxyd und von ammoniakalischer Silberlösung wird er auch in der Wärme nicht entschwefelt, wenn sich auch im letzteren Fall allmählich ein Silber-
spiegel bildet. Von alkoholischem Ammoniak wird der Harnstoff bei 110° in seine Componenten gespalten, Dibenzylamin und Phenylsenföl,
bezw. Phenylharnstoff. Schotten.

Studien über die Terpene und verwandte Verbindungen.
Die Sulfonderivate des Camphers, von St. Kipping und W. J. Pope (*Journ. chem. Soc.* 1893, 1, 548—604). Camphersulfonchlorid $C_{10}H_{15}O \cdot SO_2Cl$, ist auf zwei Wegen hergestellt worden, einmal durch nur secundenlanges Behandeln von Campher mit 15 pCt. Anhydrid enthaltender rauchender Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur, zweitens durch Digeriren von Campher mit Chlorsulfonsäure ohne Lösungsmittel auf dem Wasserbad, in beiden Fällen Auf-giessen auf Eis, Ueberführen in das Calciumsalz und in das Natrium-salz und Behandeln des letzteren mit Phosphorpentachlorid. Bei diesem Verfahren entsteht gleichzeitig rechts- und linksdrehende Chlorid: aber es hat nicht festgestellt werden können, ob diese beiden eine wahre racemische Verbindung bilden können oder ob sie nur zusammen krystallisiren mit der Folge, dass eine derartige Ver-bindung beim Umkrystallisiren in ihre Componenten zerfällt. Durch häufiges Umkrystallisiren der nur schwach rechtsdrehenden, gegen 106° schmelzenden Verbindung aus Essigäther erhält man das rechts-drehende Camphersulfonchlorid in Form von Tetraëdern des orthorhombischen Systems $\alpha_D = +128.7^\circ$, Schmp. 137.5°. Das linksdrehende Chlorid konnte nicht rein gewonnen werden; es wurden nur bis zu $\alpha_D = -20.7^\circ$ drehende Krystalle erzielt. Rechtsdrehendes Camphersulfonamid, $C_{10}H_{15}O \cdot SO_2NH_2$, durch Schütteln des Chlorids mit concentrirtem, wässrigem Ammoniak hergestellt, fällt aus Essigester in Krystallen des tetragonalen Systems, Schmelz-p. 136—137°. $\alpha_D = +93.6^\circ$. Aus dem inactiven, bezw. nur schwach rechts-drehenden Chlorid erhält man ein inactives Camphersulfon-amid in Krystallen des monosymmetrischen Systems. Dieses Amid schmilzt zunächst gegen 136°, dann nach dem Erstarren bei 122—123° und nach einiger Zeit bei 132°; es scheint also dimorph zu sein. Die aus dem inactiven Chlorid hergestellte Champhersulfonsäure bildet zerfliessliche Krystalle, Schmp. 56—58°. Von ihr ist eine Anzahl krystallisirter Salze dargestellt worden. — Bromcampher-sulfonchlorid krystallisirt aus Chloroform in Octaëdern des ortho-rhombischen Systems, Schmp. 136—137°, $\alpha_D = +131^\circ$, Brom-camphersulfonamid krystallisirt aus Wasser in Nadeln, Schmp.

145°, $\alpha_D = +112.4^\circ$; Bromcamphersulfonsäure aus Wasser in tetragonalen Pyramiden, Schmp. 195—196°, $\alpha_D = +88.27^\circ$. Die Säure bildet mit Basen gut krystallisirte Salze, welche beschrieben werden. — Chlorcampher, Schmp. 93.5°, liefert ein Chlorcamphersulfonchlorid, welches aus Chloroform in Octaëdern des orthorhombischen Systems krystallisirt, Schmp. 123—124°, $\alpha_D = +110.5^\circ$. Chlorcamphersulfonamid krystallisirt aus Wasser in Nadeln, Schmp. 150°, $\alpha_D = +90.16^\circ$. Chlorcamphersulfonsäure, die gegen 125° schmilzt, scheint ein bei etwa 185° schmelzendes Anhydrid zu bilden. Mit Basen vereinigt sie sich zu gut krystallisirten Salzen.

Schotten.

Ueber Citraconfluoresceïn. II, von J. T. Hewitt (*Journ. chem. Soc.* 1893, 1, 677—684). Von dem Citraconfluoresceïn (*diese Berichte* 24, Ref. 763) wird das Dinatrium-, das Dikaliumsalz, der Dimethyläther, Diäthyläther, Diacetylcster, Dibenzoylcster beschrieben, sämmtlich amorph. In Eisessiglösung wird es von Brom in Tetrabromcitraconfluoresceïn, $C_{17}H_{10}Br_4O_5$, übergeführt; von Salpetersäure in Dinitrocitraconfluoresceïn, $C_{17}H_{10}(NO_2)_2O_5$, beides krystallinische Pulver.

Schotten.

Ueber Acetanhydrocitronensäure, von F. Klingemann (*Journ. chem. Soc.* 1893, 1, 699—700). Verf. constatirt, dass er die von Easterfield und Sell (*Journ. chem. Soc.* 1892) dargestellten Derivate schon früher beschrieben und bei seinen Versuchen zu meistens reineren, weil höher schmelzenden, Producten gelangt sei; vergl. *diese Berichte* 22, 983.

Schotten.

Ueber die Unveränderlichkeit des Rohrzuckers in wässriger Lösung bei den gewöhnlichen Temperaturen und über die Ursache der scheinbar freiwilligen Inversion unter dem Einfluss des Lichtes, von A. Béchamp (*Bull. soc. chim.* [3], 9, 21—27). In Glasröhren eingeschmolzene Zuckerlösungen, welche vor dem Zuschmelzen zum Sieden erhitzt sind, erleiden im Dunkeln nach Monaten keine Veränderung; waren sie während der Aufbewahrung dem Sonnenlichte ausgesetzt, so ist häufig theilweise Inversion zu beobachten, auch wenn vorher einige Tropfen Carbolsäurelösung zugesetzt waren. Jedesmal wenn Inversion eingetreten war, konnte man auch geringe Mengen von Mikroorganismen beobachten. Ferner trat die Inversion viel seltener in Lösungen von Candiszucker auf, als in Brodzucker.

Schertel.

Einwirkung des Phenylhydrazins auf das Anhydrid und die Ester der Camphersäure, von C. Friedel und A. Combes (*Bull. soc. chim.* [3], 9, 27—30). In der — unabhängig von Chaplin (*diese Berichte* 25, 2565) — von den Verf. beobachteten Bildung von Campherylphenylhydrazin (Schmp. 119°), seiner Umwandlung in Camphorimid und Benzol durch längeres Erhitzen auf 200° und seiner Verwandlung

in die Säure $C_{16}H_{22}N_2O_3$ durch Erwärmen mit wässrigen Alkalien sehen dieselben eine Stütze für die Ketonformel der Camphorsäure. Eine weitere wird in dem Verhalten des Phenylhydrazins gegen die Camphorsäureester gefunden. Diäthylcamphorsäureester bleibt auch bei mehrstündigem Kochen mit Phenylhydrazin unverändert. Monoäthylcamphorsäureester, durch directe Aetherificirung der Camphorsäure dargestellt, liefert das bei 119° schmelzende Hydrazid, $C_{16}H_{20}N_2O_2$; der durch theilweise Verseifung des Diäthylesters erhaltene Monoäthylester dagegen wird selbst durch langes Erwärmen mit Phenylhydrazin nicht verändert. Enthielte die Camphorsäure zwei Carboxylgruppen, so wäre es unverständlich, dass Phenylhydrazin nur auf die eine und nicht auch auf die andere einwirke. Schertel.

Ueber die Sulfonverbindungen des Camphers und ihre Derivate, Propylnitrophenol und Propylamidophenol, von P. Caze-neuve (*Bull. soc. chim.* [3] 9, 30—38). Der früher (vergl. *diese Berichte* 25, Ref. 378 und 502) als Amethylcamphonitroketon beschriebene Körper wird nun als Propylnitrophenol mit der Gruppe $.CNO_2$ $.COH.CH$. angesehen, weil alle Versuche, das angebliche Keton mit Hydroxylamin oder Phenylhydrazin zu verbinden, vergeblich waren, und ferner weil die Bildung von Salzen und Aethern, sowie die Eigenschaft, Wolle und Seide zu färben, den Körper den Nitrophenolen nahe bringt. — Propylamidophenol. Wird Propylnitrophenol mit Zinn und verdünnter Salzsäure behandelt, so wird es langsam in die Basis $C_9H_{10}(NH_2)OH$, HCl verwandelt. Dieselbe bildet in reinem Zustande eine scheinbar blättrige Krystallmasse, welche sich unter dem Mikroskop als feine, verfilzte Nadeln zu erkennen geben. Sie sind unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether und Benzol; ihr Schmelzpunkt liegt bei 122° , ihr Siedepunkt bei 260° (*diese Berichte* 26, Ref. 6). Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid weinroth gefärbt; das Chlorhydrat in wässriger Lösung giebt mit Eisenchlorid eine tief rothe Färbung. Dieses Verhalten ist beweisend für den Phenolcharakter. Mit Pikrinsäure verwandelt sich das Chlorhydrat der Base in eine schwer lösliche Verbindung, die in schönen Nadeln auftritt. Sulfat und Chlorhydrat sind krystallisch. Wird die Basis im Wasserstoffstrome über Zinkstaub geführt, welcher zur dunklen Rothgluth erhitzt ist, so erhält man einen Kohlenwasserstoff C_9H_{12} , welcher zwischen 150 und 157° siedet (Cumol siedet bei 152° , Propylbenzol bei 157°). Uebergiesst man Propylamidobenzol mit überschüssigem Essigsäureanhydrid, so erhält man grosse, farblose Krystalle der Monoacetylverbindung, $C_9H_{10}(NHC_2H_3O)OH$. Dieselbe löst sich in kalten, wässrigen Alkalien, aber nicht in Säuren; ihr Schmelzpunkt liegt bei 95 — 96° . Wird Propylamidobenzol mit Essigsäureanhydrid gekocht, so erhält man blendend weisse, feine Nadeln

des bei 138—139° schmelzenden Triacetylderivates, $C_9H_{10}[N(C_2H_3O)_2] \cdot O(C_2H_3O)$.

Schertel.

Ueber die Constitution des Camphers, von P. Cazeneuve (*Bull. soc. chim.* [3] 9, 38—45). Verf. sieht in den Ergebnissen seiner Untersuchungen (*diese Berichte* 23, Ref. 384 und 433; 24, Ref. 39 und 442; 25, Ref. 378 und 502) neue Stützen der von Kekulé gegebenen Constitutionsformel des Camphers. Doch glaubt er die von Haller vorgeschlagene Modification derselben vorziehen zu müssen, weil nach dieser die geringere Beständigkeit der einen Methylgruppe erklärlich wird.

Schertel.

Zur Geschichte des arabischen Gummis, von A. Béchamp (*Bull. soc. chim.* [3] 9, 45—51). Ueber die Anwesenheit eines fermentartigen Körpers im Senegal-Gummi und über die Einwirkung der Gummisäure auf Stärkekleister. Frühere Arbeiten des Verf. brachten den Nachweis, dass die löslichen Fermente, für welche er die Bezeichnung Zymase eingeführt hat, Producte lebender Zellen seien. Auch die Lösung des arabischen Gummis enthält eine stickstoffhaltige Substanz — nachweisbar durch Millon's Reagens und durch das Auftreten von Ammoniak nach Behandlung mit concentrirter Kalilauge — und in dieser ein lösliches Ferment. Stärkekleister wird bei 50° durch eine filtrirte Lösung von Senegalgummi rasch verflüssigt. In dem Augenblick, in welchem klare Lösung erfolgt ist, wird dieselbe von Jod gebläut; lässt man die Flüssigkeit dann noch längere Zeit in der Temperatur von 50° verweilen, so wird die Stärke in Dextrin und Glucose verwandelt. Bei 100° wird Stärke durch Gummilösung nicht verflüssigt. Rohrzucker wird durch das Ferment des Gummis invertirt. Die reine Gummisäure verflüssigt bei 50° den Stärkekleister nicht, weil bei der Darstellung derselben das Ferment zerstört wird, bei 100° jedoch in geschlossenem Gefässe wurde der Kleister langsam flüssig und übte dann bei Siedetemperatur eine schwach reducirende Wirkung auf die alkalische Kupferlösung aus.

Schertel.

Ueber ein neues Diureid der Oxalymalonsäure, von C. Matignon (*Bull. soc. chim.* [3] 9, 169—171). Löst man Alloxantin in der geringsten möglichen Menge concentrirter Schwefelsäure und verdünnt sodann mit dem gleichen Volumen Wasser, so erhält man einen gelben Niederschlag, welcher beim Kochen mit Wasser Barbitursäure liefert (Finck, *Lieb. Ann.* 132, 304). Dieser gelbe Niederschlag kann rein erhalten werden, wenn man die noch warme Lösung des Alloxantins in Schwefelsäure mit nur wenig Wasser versetzt; es scheiden sich dann langsam kleine, wohlgebildete Krystalle mit glänzenden Flächen aus, welche mit kaltem Wasser rein gewaschen werden können. Dieselben haben im Vacuum getrocknet die Zusammensetzung $C_7H_6N_4O_6$; bei 105° verlieren sie ein Mol. Wasser und gehen in $C_7H_4N_4O_5$ über. Unter Aufnahme von Wasser zersetzt sich dieser

Körper in Parabansäure und Barbitursäure. Die Bildung der neuen Verbindung, welche nach den Zersetzungsproducten als Diureid der Oxalylmalonsäure bezeichnet wird, aus Alloxantin vollzieht sich nach der Gleichung: $C_8H_6N_4O_8 \cdot 2H_2O = C_7H_4N_4O_5 \cdot H_2O + CO_2 + 2H_2O$ Doch beträgt die Ausbeute nur etwa 60 pCt. der theoretischen.

Schertel.

Die Additionsproducte von Benzo- und Toluchinon, von T. H. Clark (*Americ. Chem. Journ.* 14, 553—576). Diese Arbeit schliesst sich an frühere Untersuchungen von J. U. Nef (*diese Berichte* 23, Ref. 691 und 24, Ref. 963) an. Den Bromadditionsproducten des Chinons, welche von Nef beschrieben sind, entsprechen ein Dichlor- und ein Tetrachlorderivat. Chinondichlorid, $C_6H_4Cl_2O_2$, wird erhalten, wenn man Chinon in der sechsfachen Menge Chloroform löst und mit Chlor sättigt, während die Lösung in einer Kältemischung abgekühlt wird. Das Chlor wird rasch absorbirt und das Dichlorid als gelblichweisses, geschmackloses und fast geruchloses, krystallisches Pulver erhalten. Es schmilzt bei 146° und kann unzersetzt sublimirt werden. Aus Eisessig krystallisirt es in dünnen, durchsichtigen Tafeln. Erwärmt man die alkoholische Lösung nach Zusatz von Wasser, so spaltet sich Chlorwasserstoff ab und mittels Aether lässt sich Monochlorchinon ausziehen. — Chinontetrachlorid, $C_6H_4Cl_4O_2$, entsteht, wenn man einen raschen Chlorstrom in eine abgekühlte Lösung von 1 Theil Chinon in 40 Theilen trockenen Chloroforms einleitet. Es bildet rein weisse, mikroskopische Prismen, die in gewöhnlichen Lösungsmitteln fast unlöslich sind. Von heisser, rauchender Salpetersäure wird etwas gelöst und auf Zusatz von Wasser unverändert abgeschieden. Gewöhnlich schmilzt das Tetrachlorid mit Zersetzung bei etwa 226° , bisweilen sublimirt es auch, ohne zu schmelzen, bei 236° . Mit verdünntem Alkohol etwa 5 Minuten erwärmt, spaltet es sich in Paradichlorchinon und Metadichlorchinon. Mit Zinkstaub und Essigsäure wird es in reines Hydrochinon verwandelt. Chinondichloriddibromid entsteht, wenn die Lösung von Chinondichlorid in Chloroform mit der berechneten Menge Brom versetzt wird. Die weisse, krystallische Substanz schmilzt bei $202 - 203^\circ$ und vereinigt sich bei der Sublimation zu blättrigen Rosetten. Durch Erwärmen mit verdünntem Alkohol wird es theils zu Metachlorbromchinon, theils zu dem Chlorbromchinon von Levy und Schultz (*diese Berichte* 15, 656 umgewandelt). Beide Verbindungen wurden synthetisch dargestellt. Das Parabromchlorchinon wurde erhalten, als eine Lösung von Parachlorbromanilin in heisser, verdünnter Schwefelsäure mit Manganhyperoxyd versetzt und sofort im Dampfstrome abdestillirt wurde. Im Kühler scheidet sich ein schön gelber Körper aus, welcher bei 175° schmilzt und aus Chloroform in kleinen monoklinen Tafeln krystallisirt. Dieselben zeigen Pleochroismus (dunkelgelb und gelblich weiss). Zur

Darstellung des Metabromchlorchinons wurde Chlornitrophenol (Schmp. 111^o) in Essigsäure gebromt und das krystallische Product (Schmp. 139,5^o) mit Zinn und Salzsäure reducirt. Aus dem Metabromparamidophenol wurde Metachlorbromchinon vom Schmp. 114—115^o in schwefelgelben, faserigen Krystallen gewonnen.

Additionsproducte des Toluchinons. Toluchinon wird mit guter Ausbeute durch Oxydation des Orthotoluidins mit Manganhyperoxyd erhalten. Das Dibromid wird gewonnen, wenn man zu der Lösung des Toluchinons in trockenem Chloroform die berechnete Menge Brom fügt. Toluchinondibromid bildet lichtgelbe, flache Nadeln, welche bei 61—62^o schmelzen und durch Reduction mit Zinkstaub in Hydrotoluchinon übergehen. Toluchinondichlorid wird wie das Benzochinondichlorid dargestellt. Es bildet eine weisse, krystallische Masse, welche bei 135—136^o schmilzt und anscheinend unzersetzt sublimirt. Wird Toluchinondibromid in 85-procentigem Alkohol gelöst und erwärmt, so spaltet es sich in ein Gemenge von *m*- und *p*-Bromtoluchinon; entsprechend verhält sich das Dichlorid.

Die Einwirkung der Halogensäuren auf die Chinone. Leitet man trockenes Chlorwasserstoffgas in eine 5-procentige Lösung von Chinon in Chloroform, so scheidet sich anfangs Chinhydron aus; nach einiger Zeit aber ist Alles in eine weisse Masse von reinem Chlorhydrochinon (Schmp. 106^o) verwandelt. Chlorwasserstoff wirkt also auf Chinon nach der Gleichung $C_6H_4O_2 + 2HCl = C_6H_4(OH)_2 + Cl_2$. Das Hydrochinon vereinigt sich sofort mit unverändertem Chinon zu Chinhydron und dieses wird durch Chlorwasserstoff in 2 Mol. Hydrochinon gespalten, auf welche das freie Chlor einwirkt. Chinon vermag also aus Chlorwasserstoffsäure Chlor frei zu machen. Bromwasserstoffsäure wirkt dem Chlorwasserstoffe analog. Neben Bromhydrochinon tritt noch etwas Paradibromhydrochinon auf. Auf Toluchinon wirkt Chlorwasserstoff ebenso wie auf Chinon. — Mischt man Chinon und Chlorhydrochinon, so erfolgt eine langsame und complicirte Reaction. Durch Vermischen von Chlorchinon und Hydrochinon wird die Verbindung $C_6H_4(OH)_2 \cdot C_6H_3ClO_2$ in broncegelben, metallglänzenden Nadeln erhalten.

Schertel.

Die Zersetzung des chloressigsauren Silbers im Lichte von Ostwald's Affinitätstheorie, von J. H. Kastle (*Americ. Chem. Journ.* 14, 586—597). Die Zersetzung des chloressigsauren Silbers beim Erhitzen mit Wasser in Glycolsäure und Silberchlorid (vergl. Beckurts und Otto, *diese Berichte* 14, 576) vollzieht sich, wie die Versuche des Verf. zeigen, um so langsamer, je mehr Wasser zugegen ist. Die bei der Reaction entstehende Glycolsäure übt eine weit geringere, das Silberchlorid keine verzögernde Wirkung aus. Zur Erklärung des auffälligen Umstandes, dass mit der wachsenden Menge des zersetzenden Mittels die Geschwindigkeit der Zersetzung abnimmt,

wird auf Ostwald's Theorie der Affinität hingewiesen. Die Affinität der Chlorwasserstoffsäure erfährt durch Verdünnung so gut wie keine Steigerung mehr, während Monochloressigsäure in Zehntelnormallösung bereits fünfmal stärker ist als in Normallösung. Sie wirkt also mit wachsender Verdünnung stärker auf das Silber und setzt dem Angriffe des Chlors auf Silber Widerstand entgegen. Die Arbeit wird fortgesetzt.

Schertel.

Darstellung und Constitution des Paraanthracens, von C. E. Linebarger (*Americ. Chem. Journ.* 14, 597—602). Um Paraanthracen darzustellen, löst man Anthracen am vortheilhaftesten in Xylol und setzt es dem Sonnenlichte aus. Man erhält dann sehr wohlgebildete rhombische Täfelchen vom Schmp. 244°. Die Umwandlung in Paraanthracen geht in verschiedenen Lösungsmitteln vor sich, jedes übt einen bestimmenden Einfluss auf den Habitus der ausscheidenden Krystalle, wofür Beispiele angeführt werden. Ueber die Constitution des Paraanthracens, welches das doppelte Moleculargewicht des Anthracens hat, werden Vermuthungen aufgestellt.

Schertel.

Die Anwendung der Reaction von Friedel-Craft's zu Synthesen in der Anthracenreihe, von C. E. Linebarger (*Americ. Chem. Journ.* 14, 602—604). Nur erfolglose Versuche.

Schertel.

Die Jodquecksilberverbindungen organischer Basen, von A. B. Prescott (*Americ. Chem. Journ.* 14, 606—611). Die Jodquecksilberverbindungen der Alkaloide werden vom Verf. als Verbindungen vom Typus der Chloroplatinate und Chloraurate angesehen. Das Chinindoppelsalz hat die Zusammensetzung $(C_{20}H_{24}N_2O_2)_2(HJ)_3(HgJ_2)_3 H_2O$, für die Pyridinverbindung wird die Formel $C_5H_3N(HgJ_2)_2$, für die Chinolinverbindung $C_9H_7NHgJ_2$ aus den Analysen berechnet.

Schertel.

Trimethylxanthin und einige seiner Abkömmlinge, von M. Gomberg (*Americ. Chem. Journ.* 14, 611—619). Die Abhandlung führt eine Reihe von Versuchen zur Darstellung von Tetramethylxanthin vor, welche alle vergeblich waren. Beschrieben wird ein Jodocaffeïn $C_8H_9N_4O_2 \cdot J_5$, welches das Additionsproduct eines unbeständigen Jodocaffeïns mit 4 Atomen Jod zu sein scheint.

Schertel.

Ueber die Zersetzung der Diazoverbindungen. IV. Einwirkung von Aethylalkohol auf Paradiazotoluolsulfonsäure unter verschiedenem Drucke, von J. Remsen und P. J. Dashiell (*Americ. Chem. Journ.* 15, 105—125). Bei diesen Versuchen wurde theils die Stärke des Alkohols, theils der Druck, unter welchem die Reaction sich vollzog, abgeändert, und das Verhältniss der beiden Reactionproducte der Orthotoluolsulfonsäure und *p*-Aethoxytoluolsulfonsäure bestimmt. Die Gegenwart von wenig Wasser beein-

flusst die Zersetzung wenig; bei Gegenwart von mehr als 15 pCt. Wasser treten Nebenreactionen auf. Mit wachsendem Drucke und Temperatur nimmt die Bildung von *p*-Aethoxytoluolsulfonsäure zu.

Schertel.

Paräthoxytoluolsulfonsäure und einige ihrer Derivate, von P. J. Dashiell (*Americ. Chem. Journ.* 15, 126—129). Folgende Salze wurden dargestellt: $[\text{C}_7\text{H}_6 \cdot \text{OC}_2\text{H}_5\text{SO}_3]_2 \text{Ba} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, weisse, anscheinend monokline Blättchen. — $[\text{C}_7\text{H}_6 \cdot \text{OC}_2\text{H}_5 \cdot \text{SO}_3]_2 \text{Pb} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, farblose, glänzende, radial zu Büscheln vereinigte Blättchen. $[\text{C}_7\text{H}_6 \cdot \text{OC}_2\text{H}_5\text{SO}_3]_2 \text{Ca} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, glänzende, prismatische Krystalle. $[\text{C}_7\text{H}_6 \cdot \text{OC}_2\text{H}_5\text{SO}_3]_2 \text{Mg} \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, mehr als zolllange, schmale Tafeln mit Zwillingsstreifung. $[\text{C}_7\text{H}_6 \cdot \text{OC}_2\text{H}_5\text{SO}_3]_2 \text{Zn} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, wohlausgebildete dicke, durchsichtige, gestreifte Tafeln. $[\text{C}_7\text{H}_6 \cdot \text{OC}_2\text{H}_5\text{SO}_3]_2 \text{Cu} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, dicke, glänzende, blassgrüne Tafeln. $\text{C}_7\text{H}_6 \cdot \text{OC}_2\text{H}_5 \text{SO}_3 \text{K} \cdot \text{H}_2\text{O}$, weisse Blättchen. Das Natriumsalz wurde seiner Leichtlöslichkeit wegen nicht krystallisirt erhalten. — Das Chlorid der Säure ist ein leicht bewegliches Oel.

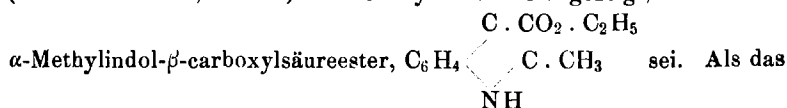
Schertel.

Ueber einige Derivate des Amids der Pyroschleimsäure, von C. E. Saunders (*Americ. Chem. Journ.* 15, 130—137). $\beta\delta$ -Dibrompyroschleimsäureamid löst sich in Brom auf und kann durch Abdampfen unverändert aus der Lösung wiedergewonnen werden. Uebergiesst man die Lösung des Amids (1 Mol.) in Brom (6 Mol.) mit kalter 5proc. Natronlauge und lässt längere Zeit in der Kälte stehen, während die alkalische Reaction durch zeitweiligen Zusatz von kleinen Theilen Natronlauge erhalten wird, so scheidet sich allmählich an der Oberfläche ein unlösliches Product in geringer Menge aus, welches man mit Wasserdampf destilliren kann und welches $\beta\delta$ -Dibromfurfuronitril ist. Dieselbe Substanz wird durch Entwässerung des Amids mit Phosphorpentachlorid erhalten. Das Nitril bildet farblose Blättchen von charakteristischem, angenehmen Geruche. Es ist fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether und heissem (besonders unter Druck auf 100° erhitzten) Alkohol. Es schmilzt bei 88°, siedet bei 225° und ist sublimirbar. Lässt man es mehrere Tage mit conc. Chlorwasserstoffsäure in einem warmen Raume stehen, so verwandelt es sich in $\beta\delta$ -Dibrompyroschleimsäureamid, wird es mit conc. Salzsäure im geschlossenen Rohre auf 100° erhitzt, so bildet sich viel $\beta\delta$ -Dibrompyroschleimsäure. — Neben dem Nitril entsteht nach dem zuerst erwähnten Verfahren nur noch Monobrommaleinsäure; das Amin, welches den Stickstoff direct an ein Kohlenstoffatom des Furfuranringes gebunden enthält, konnte nicht beobachtet werden. — Einwirkung von Brom auf Pyroschleimsäureamid. Trägt man gepulvertes Pyromucamid (1 Gew. Th.) in kleinen Portionen in 3.6 Theile Brom ein, welches unter 0° abgekühlt ist, so verdickt sich die Flüssigkeit. Man lässt den Bromüberschuss abrauchen und über-

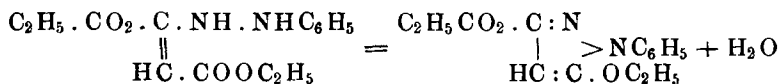
giesst den wohlgekühlten Rückstand mit kaltem Alkohol. Beim Stehen scheidet sich aus der dunklen Masse ein blassgelber Körper aus, welcher durch mehrfache Reinigung in kleinen farblosen, glitzernen, geruchlosen Krystallen erhalten wird, welche das Tetrabromid des Pyroschleimsäureamides darstellen. Dieselben schmelzen durch rasches Erhitzen bei 121° , bei langsamem Erhitzen unter 100° . Durch alkoholische Kalilauge wird das Tetrabromid in $\beta\gamma$ -Dibrompyroschleimsäure umgewandelt; die $\beta\delta$ -Modification tritt nicht auf. — Einwirkung von Bromwasser auf Pyromucamid. Bromwasser löst Pyromucamid zu einer farblosen Flüssigkeit. Versetzt man dieselbe mit einem Alkali, so entsteht eine tiefblaue, bisweilen purpurrothe Färbung. Die substituirten Amide der Pyroschleimsäure zeigen die Reaction nicht. Versetzt man die Lösung in Bromwasser mit Phenylhydrazin, so erhält man einen prächtig rothen Niederschlag von der Formel $C_{11}H_{11}N_3O_2$.

Schertel.

Die Condensationsproducte von Acetessigesterhydrazid und Oxalacetessigesterhydrazid, von Ch. Walker (*Americ. Chem. Journ.* 15, 576—586). Nef hat gezeigt, dass das Hydrazid des Acetessigesters durch Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure unter Verlust von Ammoniak in ein Indolderivat übergeführt wird (*diese Berichte* 25, Ref. 18). Durch Synthese wird gezeigt, dass dieses



Silbersalz der α -Methylindol- β -carboxylsäure (vergl. Ciamician und Magnanini, *diese Berichte* 21, 1925) mit Jodäthyl behandelt wurde, erhielt man farblose, bei 131° schmelzende Nadeln, welche mit Nef's Indolderivat identisch waren. — (1)-Phenyl-(5)-äthoxy-pyrazol-(3)-carboxylsäureester entsteht als Hauptproduct, wenn das Hydrazid des Oxalacetessigesters mit wasserentziehenden Agentien behandelt wird. Er bildet farblose, bei $83-84^{\circ}$ schmelzende Nadeln, welche unlöslich in Wasser, aber leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln sind. Die Bildung erfolgt nach der Gleichung:



— Phenyläthoxy-pyrazolcarboxylsäure, $HO_2C : N \begin{array}{l} | \\ >NC_6H_5, \text{ wird} \\ HC : COC_2H_5 \end{array}$

durch Verseifen des beschriebenen Esters mit alkoholischer Kalilauge gewonnen. Sie krystallisirt aus heissem Wasser in durchsichtigen Tafeln, welche bei $152-153^{\circ}$ schmelzen. Sie färbt sich nicht mit Eisenoxyd. Mit Salzsäure bildet sie ein krystallisches Hydrochlorid

welches durch Wasser zersetzt wird. Das Baryumsalz, $(C_{12}H_{11}N_2O_3)_2Ba \cdot 2H_2O$, bildet farblose Nadeln, welche bei $140-150^\circ$ das Wasser verlieren; das Calciumsalz, $(C_{12}H_{11}N_2O_3)_2Ca \cdot 4H_2O$, bildet rhombische

Tafeln. — Phenyloxy-pyrazol-carboxylsäure, $\begin{array}{c} HO_2.C:N \\ | \\ H.C:COH \end{array}$, $\begin{array}{c} | \\ >NC_6H_5, \end{array}$

Erhitzt man die vorher beschriebene Säure mit Salzsäure auf 150° , so entweicht beim Oeffnen der Röhren Chloräthyl. Die neue Säure bildet farblose Nadeln vom Schmp. $252-253^\circ$ (?); sie löst sich schwer auch in kochendem Wasser, die Lösung wird durch Eisenchlorid purpurbau gefärbt. Bei 205° verliert sie 1 Mol. Kohlensäure; es bleibt ein dunkelrothes Oel von schwach basischen Eigenschaften. Seine Lösung in alkoholischer Chlorwasserstoffsäure giebt mit Platinchlorid gelbe Tafeln eines Doppelsalzes, dessen Analyse für die Ver-

bindung die Zusammensetzung $\begin{array}{c} HC:N \\ | \\ HC:CO \end{array} C_2H_5$, (1)-Phenyl-(5)-äth-

oxy-pyrazol, ergab. — Die von Freer (*diese Berichte* 25, Ref. 509) aus Acetessigester und Phenylhydrazinhydrochlorid erhaltene ölige Verbindung, welche er als Isomeres des Phenylmethylpyrazolon beschreibt, ist nach dem Verf. (1)-Phenyl-(3)-methyl-(5)-äthoxy-pyrazol, $C_{12}H_{14}N_2O$, durch Austritt eines Moleküls Wasser aus den beiden Componenten entstanden.

Schertel.

Physiologische Chemie.

Untersuchung der Proteïnsubstanzen in den lichtbrechenden Medien des Auges. I., von C. Th. Mörner (*Zeitschr. f. physiol. Chem.* 18, 61—106). Die Krystalllinse des Auges vom erwachsenen Rinde enthält vier verschiedene Eiweisskörper: das unlösliche Albumoïd, α - und β -Krystallin und Albumin. Das Totaleiweiss gleich 100 gesetzt, beträgt die Menge der einzelnen Eiweisskörper: Albumoïd 48 pCt., β -Krystallin 32 pCt., α -Krystallin 19.5 pCt., Albumin 0.5 pCt. Die frische Linse enthält: 17 pCt. Albumoïd, 11 pCt. β -Krystallin, 6.8 pCt. α -Krystallin, 0.2 pCt. Albumin. Diese Proteïnkörper sind in der Linse nicht gleichmässig vertheilt; die Menge des Albumoïds nimmt von aussen nach innen, die Summe der 3 übrigen von innen nach aussen zu; von letzteren nimmt wiederum β -Krystallin von aussen nach innen, α -Krystallin in umgekehrter Richtung zu.