

Organische Chemie.

Ueber Piperidinbasen der β -Reihe, von C. Stöhr (*Journ. f. prakt. Chem.* 48, 17—18). Als Nachtrag zu der Abhandlung in *diesen Berichten* 25, Ref. 157 wird mitgetheilt, dass das Platinsalz des β -Methylpyridins in Wasser ziemlich schwer löslich ist und daraus in rothen Prismen des rhombischen Systems krystallisirt, Schmp. 207°; ferner dass das Goldsalz des β -Aethylpiperidins sich aus verdünnten wässrigen Lösungen in tetragonalen Tafeln abscheidet. Schotten.

Doch noch einmal Hantzsch, von Ad. Claus (*Journ. f. prakt. Chem.* 48, 80—87.) bezieht sich auf *diese Berichte* 26, 931.

Schotten.

Ueber Derivate des *o*-Amidobenzamids, von H. Finger (*Journ. f. prakt. Chem.* 48, 92—94). *o*-Amidobenzäthylamid, aus Isatonsäure (Anthranilcarbonsäure) und wässriger Aethylendiaminlösung erhalten, krystallisirt aus Alkohol-Amylalkohol in Blättchen, Schmp. 245°; es hat basische Eigenschaften; in saurer Lösung mit Kaliumnitrit behandelt, geht es in Aethylenbenzazimid, Schmp. 216° über. Diese, in Alkalien unlösliche Substanz liefert, mit Salzsäure im Rohr auf 160° erhitzt, die bei 138° schmelzende Chlorbenzoesäure. *o*-Amidobenzhydrazid, durch Eintragen von Anthranilcarbonsäure in eine heisse Lösung von Hydrazinsulfat und Kalilauge dargestellt, krystallisirt aus Alkohol in Prismen, Schmp. 121°. Sein Verhalten zu Benzaldehyd und cyansaurem Kali wird noch untersucht; ebenso das Verhalten des *o*-Amidobenzthiamids, des Imidoäthers und des Amidins.

Schotten.

Ueber die Einwirkung von Diazobenzolimid auf Acetylen-dicarbon säuremethylester, von A. Michaël [vorl. Mitth.] (*Journ. f. prakt. Chem.* 48, 94—95). Ueberlässt man eine ätherische Lösung äquivalenter Mengen der genannten Substanzen längere Zeit der Wirkung des Sonnenlichtes, oder vortheilhafter, erhitzt man die Lösung im Rohr auf 100°, so verbinden sich die Substanzen zu einem Phenyltriazol-dicarbon säureester, Schmp. 126—127°, aus dem sich durch alkoholisches Kali die bei 149—150° schmelzende Säure abspalten lässt. Das Diazobenzolimid verbindet sich auch mit anderen Säureestern der Acetylenreihe, wobei allerdings je nach den Bedingungen stickstoffhaltige oder stickstofffreie Körper entstehen. Schotten.

Reduction von α -Diketonen, von F. Japp und F. Klingemann (*Journ. chem. Soc.* 1893, 1, 770—774). Bei mässigem Erwärmen mit Jodwasserstoffsäure wird Benzil zu Desoxybenzoïn, Phenanthrenchinon zu Phenanthron reducirt. Bei der Reduction von in Eisessig gelöstem

Phenanthrenchinon mit Phosphor und Jodwasserstoff entsteht Monoacetylphenanthrenchinol. Während sich das Diacetylphenanthrenchinol unter vermindertem Druck fast ohne Zersetzung destilliren lässt, zerfällt das Monoacetylphenanthrenchinol unter Bildung von Tetraphenylenfurfuran, $C_{28}H_{16}O$, Schmp. 296° und eines rothen bei 155° schmelzenden Körpers $C_{28}H_{18}O_3$, welcher auch bei der Reduction von Phenanthrenchinon mit Zink und alkoholischer Salzsäure und Destillation des Reactionsproductes entsteht. β -Naphtochinon wird von Jodwasserstoffsäure zu β -Naphtol reducirt.

Schotten.

Ueber die Einwirkung fetter Säuren auf Thioharnstoff und einige seiner Haloödderivate, von A. Dixon (*Journ. chem. Soc.* 1893, 1, 815—821). Bei der Einwirkung von Dichloressigsäure auf Thioharnstoff in warmer, wässriger oder verdünnt-alkoholischer Lösung entsteht Thiohydantoïnchlorhydrat, nicht aber ein Chlorsubstitutionsproduct. α -Brom- und α -Chlorpropionsäure wirken auf Thioharnstoff unter Bildung von Methylthiohydantoïn, Schmp. $205 - 206^{\circ}$. Dieses löst sich mässig leicht in heissem Wasser, wenig in heissem Alkohol, leicht in Salzsäure; es giebt den Schwefel an neutrale Silberlösung und an alkalische Bleilösung nicht ab. Anhaltend mit Barytwasser gekocht, zerfällt es in Ammoniak, Kohlensäure und Methylthioglykolsäure; mit Salzsäure gekocht in Ammoniak und β -Methyldioxythiazol oder Methylthiocarbimidglykolid.

Schotten.

Die Wechselwirkung zwischen Alkalicellulose und Schwefelkohlenstoff. Cellulose-Thiosulfocarbonat, von C. F. Cross, E. Bevan und C. Beadle (*Journ. Chem. Soc.* 1893, 1, 837—845). Vergl. diese Berichte 26, 1090.

Schotten.

Ueber gechlorte Phenylhydrazine, von J. T. Hewitt (*Journ. Chem. Soc.* 1893, 1, 868—873). Verf. beschreibt einige Salze des *o*- und *m*-Chlorphenylhydrazins. Weiter wurde aus *o*-Chlorphenylhydrazinhydrochlorid und cyansaurem Kali *m*-Chlorphenylsemicarbazid, Schmp. 155° , dargestellt; aus dem Hydrazin und Phenylsenfölk das *m*-Chlorphenylphenylthiosemicarbazid, Schmp. 138° ; durch Erhitzen des Hydrazins mit Biuret das *m*-Chlorphenylurazol, Schmp. 227° ; aus Hydrazin und Benzaldehyd das Benzaldehyd-*m*-chlorphenylhydrazon, Schmp. 133° ; durch Einwirkung von Brenztraubensäure auf eine wässrige Lösung des Chlorhydrats das Brenztraubensäure-*m*-chlorphenylhydrazon, Schmp. 163° ; ferner aus *p*-Chlorphenylhydrazin: *p*-Chlorphenylsemicarbazid, Schmp. 233° , Benzaldehyd-*p*-chlorphenylhydrazon, Schmp. 127° , Brenztraubensäure-*p*-chlorphenylhydrazon, Schmp. 199° , und dessen Aethyläther, Schmp. 138° .

Schotten.

Bildung von Pyridinderivaten aus ungesättigten Säuren: Dihydroxypyridine, von S. Ruhemann (*Journ. Chem. Soc.* 1893, 1, 874—883). Concentrirtes, wässriges Ammoniak führt schon bei

gewöhnlicher Temperatur den Methyl-dicarboxylglutaconsäureester in Methylmalonamid und Amidoäthylendicarbonsäureester über, Phenylhydrazin in Gegenwart von etwas Wasser in Methylmalonsäureester und das schon *diese Berichte* 26, Ref. 9 beschriebene Pyrazolonderivat. Der Methylglutaconsäureester wird von Ammoniak bei 100° in β -Methyl-*aa'*-dihydroxypyridin, Schmp. 190—191°, übergeführt. Eisenchlorid vereinigt zwei Moleküle des letzteren unter Wegnahme von zwei Atomen Wasserstoff. Beim Destilliren über Zinkstaub wird es zu β -Pikolin reducirt. Das aus Aethylglutaconsäureester und Ammoniak hergestellte Aethyl-dihydroxypyridin, Schmp. 175°, wird von Eisenchlorid in gleicher Weise oxydirt. Vergl. *diese Berichte* 26, 1559 und Ref. 318.

Schotten.

Synthese aromatischer Oxyketone, von M. Nencki (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1893, 1, 110—125). Nachdem Verf. die ersten Oxyketone durch Erwärmen von Phenolen und Säuren mit Chlorzink dargestellt hatte, fand er später ein besseres Kondensationsmittel im Phosphoroxchloride (*diese Berichte* 14, 677 und 15, 2908). Lässt man direct auf Phenole oder auf Oxyketone gleichzeitig Chlorzink und Phosphoroxchlorid einwirken, so treten in den Benzolkern an Stelle des Wasserstoffs noch weitere Säureradicale ein, und man erhält Diketone. Auf Verf.'s Veranlassung erhielt auf diese Weise Crépieux Resodiacetophenon und Gallodiacetophenon (*diese Berichte* 24, Ref. 770) und Vogelsanger Gallacetobenzophenon. Letzterer setzte der Lösung von 15 g Chlorzink in 40 g Eisessig 10 g Gallobenzophenon zu, erwärmte auf dem Wasserbade mit Rückflusskühler fast bis zu erfolgter Lösung des Ketons und tropfte dann vorsichtig 10 g Phosphoroxchlorid zu. Das beim Ausgießen in kaltes Wasser als Harz ausfallende Product wurde mit Wasser ausgewaschen und aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Die Elementaranalyse und Bestimmung des Moleculargewichts nach Raoult der bei 165° schmelzenden, farblosen, rhombischen Nadeln zeigten, dass hier der Ester, d. h. das Acetylgallacetobenzophenon, $C_{17}H_{16}O_6$, entstanden war, entsprechend der Gleichung: $C_6H_2(OH)_3CO C_6H_5 + 2 C_2H_4O_2 = C_6H(OH)_2 \cdot OCOCH_3 \cdot CO C_6H_5 \cdot COCH_3 + 2 H_2O$. Das Phenylhydrazon dieses Ketons entsteht durch Ersetzung nur eines Sauerstoffs desselben durch Phenylhydrazin. Es fällt aus alkoholischer Lösung in gelben, bei 248—249° schmelzenden Nadeln von der Zusammensetzung $C_{23}H_{20}O_5N_2$ aus. Die Verseifung ging besser in saurer Lösung (mit 20 Th. 70proc. Schwefelsäure auf 1 Th. Acetylgallacetobenzophenon) als in alkalischer vor sich, wobei unter Abspaltung von Essigsäure das Gallacetobenzophenon, $C_{15}H_{12}O_5 = C_6H(OH)_3 \cdot CO C_6H_5 \cdot COCH_3$, erhalten wurde. Beim Erwärmen mit Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung gab dieses das Phenylhydrazon,

$C_{27}H_{27}O_3N_4$, das unbeständige, gelbe Nadeln vom Schmp. 233—234° bildete. Gleich dem Galldiacetophenon ist auch das Gallacetobenzophenon ein Farbstoff, der mit Thonerdebeizen gelb färbt. Merkwürdiger Weise wird, wie Verf. bereits früher durch Crepieux (l. c.) am Gallacetophenon und Resacetophenon hat feststellen können, auch aus dem Acetylgallacetobenzophenon beim Einwirken von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat nur das Monoacetylderivat erhalten. Dagegen giebt das Gallobenzophenon bei derselben Einwirkung den zu erwartenden Triacetylestern, $C_{19}H_{16}O_7$. Es kann also in den Oxyketonen, in deren Benzolkern sich Acetyl befindet, die Anzahl der Hydroxyle durch Köchen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat nicht bestimmt werden. Nachdem es festgestellt war, dass durch gleichzeitiges Einwirken von Phosphoroxchlorid und Chlorzink auf Oxyketone Diketone entstehen, haben Frey und Horowitz denselben modus procedendi an Gemischen von Fettsäuren und aromatischen Kohlenwasserstoffen ausgeführt (*diese Berichte* 24, Ref. 266). Die weiteren Versuche des Verf. waren auf die Gewinnung der Oxyketone aus Phenolen und halogensubstituirten Fettsäuren gerichtet. Gleiche Theile Chloressigsäure, Phenol und Chlorzink wurden unter Umrühren etwa 10 Minuten lang in offenem Kolben auf 140° erwärmt und dann mit kaltem Wasser gefällt. Das ausgefallene Oel erstarrte zu farblosen Krystallen, die nach dem Krystallisiren aus verdünntem Alkohol sich nicht als ein Keton, sondern als der bei 44° schmelzende Ester $C_6H_5OCOCH_2Cl$ erwiesen, den bereits Prevost erhalten hatte (Beilstein, *Organ. Chem.* 2, 426). Derselbe Ester entsteht auch, wenn an Stelle von Chlorzink Phosphoroxchlorid angewandt wird. Dagegen wurde aus Pyrogallol bei der gleichen Behandlung mit Chloressigsäure und Phosphoroxchlorid Gallochloracetophenon, $C_6H_2(OH)_3COCH_2Cl$, erhalten, dessen lange, farblose Nadeln bei 167—168° schmolzen und sich in Alkohol, Aether und heissem Wasser leicht lösten, aber bei längerem Kochen der wässrigen Lösung Chlor abspalteten. Das entsprechende Phenylhydrazon, $C_{20}H_{20}O_3N_4$, bildet gelbe Krystalle vom Schmp. 197—198°. Beim Erwärmen mit Anilin in alkoholischer Lösung geht das Gallochloracetophenon fast quantitativ in das Anilid $C_{14}H_{13}O_4N$ über, das aus Alkohol in glänzenden, rhombischen Blättchen krystallisirt, die bei 132° schmelzen. Beim Kochen des Gallochloracetophenons mit Calciumcarbonat entsteht, unter Abspaltung des Chlors als Salzsäure, allem Anschein nach ein Anhydroglykogallol, $C_8H_6O_4$, das aus wässriger Lösung in kleinen, prismatischen, bei 224° schmelzenden Krystallen erscheint. Aus Pyrogallol und Bromessigsäure entsteht mit Phosphoroxchlorid Gallobromacetophenon vom Schmp. 159°. Jawein.

Synthese einiger Ketone und Ester aus Phenolen und halogensubstituirten Fettsäuren, von S. Dzierzowski (*Journ. d.*

russ. phys.-chem. Gesellsch. 1893 [1] 154—163). Man schmilzt Pyrokatechin und Chloressigsäure in molecularem Verhältniss auf dem Wasserbade und setzt die der letzteren gleiche Menge von Phosphoroxchlorid zu (s. Nencki, das vorhergehende Referat). Wenn nach erfolgtem, reichlichem Ausscheiden von Chlorwasserstoff der Kolbeninhalt braun und dick geworden ist, so gießt man ihn in das dreifache Volum Wasser. Beim Abkühlen krystallisirt das entstandene Chloracetopyrokatechin, $C_6H_3(OH)_2 \cdot CO \cdot CH_2Cl$, (dessen Ausbeute bis zu 80 pCt. der theoretischen steigt) in farblosen Prismen, die bei 173° schmelzen und ein Molekül bei 110° entweichenden Krystallisationswassers enthalten. Es besitzt stark saure Eigenschaften, giebt in wässriger Lösung mit Eisenchlorid eine grüne Färbung, die durch Sodazusatz purpurroth wird und reducirt Silber-, nicht aber Kupfersalze. Dasselbe Chloroketon wird auch aus Pyrokatechin und Chloracetylchlorid erhalten. Bei der Einwirkung des letzteren auf Pyrogallol entsteht in analoger Weise Chlorgallacetophenon. An Stelle des Phosphoroxchlorids lassen sich weder Zink- oder Aluminiumchlorid, noch Schwefelsäure anwenden, weil sie auch auf die entstehenden Ketone einwirken, wohl aber trocknes Chlorwasserstoffgas, wobei aber nur eine geringe Ausbeute erhalten wird. Das Chloracetopyrokatechin wird durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem, essigsaurem Natrium in seinen Essigester $C_6H_3(C_2H_3O)_2 \cdot CO \cdot CH_2Cl$ übergeführt, dessen schuppenförmige, glänzende Krystalle bei 95° schmelzen, und durch Zink und Salzsäure lässt es sich leicht mit theoretischer Ausbeute zu Acetopyrokatechin reduciren, das farblose, zu Kugeln gruppirte, prismatische Nadeln bildet und bei 116° schmilzt (Neitzel giebt den Schmp. $96—98^\circ$ an, *diese Berichte* 24, 2863). Beim Einwirken von Zinnchlorür auf das Chloracetopyrokatechin entsteht kein Diketon, sondern gleichfalls das Acetopyrokatechin, dem die Constitutionsformel $C_6H_3(OH)(OH)(CO \cdot CH_3) = 1:2:4$ zukommt, analog dem Acetovanillon (l. c.). Weiter stellte Verf. durch die gleiche Einwirkung des Phosphoroxchlorids auf Pyrokatechin und die entsprechenden substituirten Säuren die folgenden Ketone dar: Bromacetopyrokatechin — farblose, bei 167° schmelzende Nadeln; α -Chlorpropioypyrokatechin, $C_6H_3(OH)_2 \cdot CO \cdot CHCl \cdot CH_3$ — farblose Prismen vom Schmp. 120° ; α -Brompropioypyrokatechin — farblose, bei 141° schmelzende Nadeln und α -Brombutyropyrokatechin, gleich farblose prismatische Nadeln vom Schmp. 135° . Dagegen erhielt er beim Einwirken von Phosphoroxchlorid auf Guajakol und Chloressigsäure den Chloressigester des Guajakols, $C_6H_4(OCH_3)(O \cdot CO \cdot CH_2Cl)$, in farblosen, rhombischen Prismen, die bei 50° schmolzen und bei $258—259^\circ$ destillirten. Die alkoholische Lösung gab mit Eisenchlorid keine Färbung. In Alkalien löste sich der Ester nur beim Kochen

und zwar unter Zersetzung, denn Salzsäure fällt daraus reines Guajakol aus. Auf ganz analoge Weise wurde auch der Chlor-essigester des Hydrochinons, $C_6H_4(OCOCH_2Cl)_2$, erhalten, dessen farblose, fettglänzende Blättchen bei 123° schmolzen und bei 300° unter theilweiser Zersetzung destillirten. Als Resultat der Arbeiten von Verf. und Nencki ist also zu resumiren, dass bei der Kondensation von Phenolen mit halogensubstituirten Fettsäuren durch Phosphoroxychlorid aus Pyrokatechin und Pyrogallol — halogensubstituirte Ketone entstehen, aus Phenol, Hydrochinon und Guajakol dagegen — Ester der halogensubstituirten Säuren. Jawein.

Untersuchung einiger Derivate des Succinylbernsteinsäureesters, von N. Kishner (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1893 [1], 125—132). In der Voraussetzung, dass durch Ueberführung des Succinylbernsteinsäureesters in den Kohlenwasserstoff C_6H_{12} die Frage der Identität des Hexamethylens mit dem Hexahydrobenzol entschieden werden könnte, versuchte Verf. Succinylbernsteinsäure durch Erwärmen mit rauchender Jodwasserstoffsäure auf 225° zu reduciren, erhielt jedoch, als er den hierbei ausgeschiedenen Kohlenwasserstoff nach dem Auswaschen und Trocknen destillirte, nur zwischen 200 und 220° Uebergehendes. Gleichfalls nur Kondensationsproducte ergab die gleiche Reduction des Diketohexamethylens. Das Chlorid dieses letzteren wurde in zu geringer Menge erhalten, um damit weitere Reductionsversuche machen zu können. Die Einwirkung des Phosphor-pentachlorids auf das Diketohexamethylen geht in Chloroformlösung (wobei abzukühlen ist) unter fortwährender Ausscheidung von Chlorwasserstoff vor sich, aber aus dem zunächst entstehenden Oel erhält man nur eine geringe Menge der bei 125.5° schmelzenden, prismatischen Krystalle des Tetrachlorids $C_6H_8Cl_4$, dagegen hauptsächlich Paradichlorbenzol, $C_6H_4Cl_2$.

Zu analogen Schlüssen wie Nef (*Lieb. Ann.* 258, 261) gelangte Verf. bei seinen weiteren Versuchen. Wird das Natriumderivat des Succinylbernsteinsäureesters mit Chlorkohlensäureester gekocht, so erfolgt Substitution des Natriums durch die Carbäthoxylgruppe, und man erhält die Verbindung $C_{12}H_{14}O_6(CO_2C_2H_5)_2$ aus alkoholischer Lösung in schön ausgebildeten, farblosen Krystallen vom Schmp. 127° , die leicht löslich in Chloroform sind. Beim Kochen der alkoholischen Lösung entsteht ein rosafarbiger Niederschlag des Natriumderivats, das beim Einwirken von Säuren wieder in den Succinylbernsteinsäureester übergeht. Beim Einwirken von Phenylhydrazin entsteht das Pyrazolderivat, dessen gelbe Nadeln sich in Alkalieu mit röthlicher Farbe lösen. Wird die Verbindung mit Brom in Schwefelkohlenstofflösung behandelt, so findet eine reichliche Ausscheidung von Bromwasserstoff statt und die durch den Verlust von zwei Wasserstoffatomen entstandene Verbindung $C_{12}H_{12}O_6(CO_2C_2H_5)_2$ kry-

stallisirt aus Alkohol in langen, bei 129° schmelzenden Nadeln. Dieselbe ist ein Chinonhydrodicarbonsäurederivat, wie aus allen ihren Reactionen und der leichten Synthese aus dem Natriumderivat des Chinonhydrodicarbonsäureesters (durch Kochen mit überschüssigem Chlorkohlensäureester) hervorgeht.

Jawein.

Ueber die Zersetzungsproducte der trocknen Destillation des Jalappins, von E. Klimenko und J. Bandalin (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1893 [1], 136—142). Bei der trocknen Destillation des Jalappins wird eine dicke, rothbraune Flüssigkeit von brenzlichem Geruch erhalten, deren Menge am grössten ist (= 285 g aus 600 g), wenn nicht mehr als 20 g Jalappin auf einmal genommen werden. Die Fractionirung dieser Flüssigkeit ergab die folgenden drei Antheile. Einen wässrigen, constant bei $102 - 103^{\circ}$ siedenden, der sich als das Hydrat der Essigsäure $C_2H_4O_2 + 9 H_2O$ herausstellte. Sodann einen zwischen 170 und 220° übergehenden, braungefärbten Antheil, aus dem nach der Behandlung mit Sodalösung und dem Zersetzen des Natriumsalzes durch Salzsäure Tiglinsäure erhalten wurde, und einen über 220° siedenden, der schon im Kühler und in der Vorlage krystallinisch erstarrte und sich nach der gleichen Behandlung erst mit kohlensaurem Natrium, dann Salzsäure und dem Extrahiren mit Aether, als Palmitinsäure erwies.

Jawein.

Ueber die Zusammensetzung russischer Brauer-Gerste, von W. Tistschenko (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1893 [1], 163—170). Der Stickstoffgehalt der Gerste aus den verschiedenen Gegenden Russlands zeigt scharfe Unterschiede, dagegen ist er ziemlich constant für denselben Ort in verschiedenen Jahren. Verf. unterscheidet drei Grenztypen russischer Gerste: 1. Polnische, die im trockenen Zustande 10—11 pCt. Eiweissstoffe ($N \times 6.25$) enthält und am meisten geschätzt wird. 2. Czaricinsche mit 13—15 pCt. und 3. Tscheremissche, die kleinste und leichteste Sorte, mit 12 pCt. Eiweissstoffen.

Jawein.

Weitere Mittheilung über Sesamin, von J. F. Tocher (*Pharm. Journ. and Trans.* 52, 700 [No. 1183]). Wird Sesamöl mit 90procentiger Essigsäure oder Alkohol geschüttelt, so wird neben Spuren von Oel ein krystallinischer Körper gelöst, welchen der Verf. Sesamin genannt hat. Derselbe wird rein erhalten, wenn man das Lösungsmittel auf dem Wasserbade verjagt, das dem Rückstande anhaftende Oel durch Kalilauge verseift, das Sesamin absetzen lässt, wiederholt mit heissem Wasser wäscht und aus Alkohol umkrystallisirt. Die reine Substanz schmilzt bei 118° . Die Analyse führt zur Formel $C_{18}H_{18}O_5$. Sesamin hat das spec. Gew. 1.305. 100 Th. kochenden Alkohols lösen 8.07 Gewichtstheile. Es ist ferner löslich in Aether, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff. Von alkoholischer Kali-

lauge wird es nicht angegriffen und zeigt überhaupt keine sauren Eigenschaften. Starke Salpetersäure löst Sesamin; eines der Oxydationsproducte ist Pikrinsäure. In Berührung mit Salpeterschwefelsäure nimmt Sesamin erst eine grüne und dann eine schön rothe Färbung an. Es ist dieses die von Behrens beobachtete, charakteristische Reaction des Sesamöls, welche also eigentlich dem Sesamin angehört. Das Oel enthält nur 0.04—0.06 pCt. Sesamin. Schertel.

Die Alkaloïde von Aconitum napellus, von W. R. Dunstan (*Pharm Journ. and Trans.* 52, 765 [No. 1186]). Das Neue in diesem Vortrage wird in diesen Berichten 26, Ref. 494 gefunden.

Schertel.

Beobachtungen über die Zersetzung des Chloroforms, von D. Brown (*Pharm. Journ. and Trans.* 52, 792 [No. 1187]). Chloroform erleidet im Sonnenlichte bei Gegenwart von Sauerstoff eine Zersetzung, bei welcher Chlor, Chlorkohlenoxyd, Wasser und Salzsäure und vermuthlich auch ein Chlorkohlenstoff entstehen. Die beginnende Zersetzung ist mit Jodzink und Stärkelösung am besten zu erkennen. Später tritt der Geruch von Chlorkohlenoxyd auf.

Schertel.

Xanthalin, ein neues Alkaloïd des Opiums, von T. und A. Smith & Co. (*Pharm. Journ. and Trans.* 52, 793 [No. 1187]). Das Alkaloïd findet man in den Mutterlaugen, welche nach Krystallisation der rohen Chlorhydrate von Morphinum und Codeïn bleiben, und wird aus denselben mit Narcotin und Papaverin durch Verdünnung und sorgfältige Neutralisation niedergeschlagen. Der Niederschlag wird durch Waschen mit verdünnter Natronlauge und heissem Wasser und darauf folgender Behandlung mit schwachem Weingeist gereinigt. Die zurückbleibenden Krystalle werden in kochendem Wasser gelöst, welchem soviel Salzsäure zugesetzt ist, dass drei Viertel der Masse in Lösung gehen. Mit dieser Lösung wird das letzte Viertel einige Zeit zum Sieden erhitzt. Der unlösliche Rückstand wird filtrirt, mit heissem Wasser und Weingeist gewaschen, dann in verdünnter Salzsäure gelöst und noch heiss filtrirt. War die Lösung concentrirt, so wird sie als schwammige Masse erstarren, welche nach Entfernung der dunklen Mutterlauge dem Narceïn gleicht, aber eine leuchtend gelbe Farbe besitzt. Durch Umkrystallisiren aus verdünnter Salzsäure und Waschen mit starkem Weingeist wird das Salz rein erhalten. Durch Kochen mit Wasser wird es zersetzt und das Alkaloïd abgeschieden; dasselbe bleibt auch als weisses Pulver zurück, wenn das Chlorhydrat einige Stunden auf 150° erhitzt wird. Der Schmelzpunkt des Alkaloïdes, welchem der gelben Farbe der Salze wegen der Name Xanthalin ($\xi\alpha\nu\theta\acute{o}\varsigma$ = gelb und $\acute{\alpha}\lambda\varsigma$ = Salz) gegeben wurde, liegt bei 206°. Die Analysen führen zur Formel $C_{37}H_{36}N_2O_9$. Aus heisser alkoholischer Lösung wird die Basis durch ein Alkali als

weisses, krystallisches Pulver gefällt, welches in Wasser und Alkalien unlöslich, in kochendem Weingeist schwer löslich ist, von Benzol reichlicher, sehr reichlich von Chloroform aufgenommen wird. Das Chlorhydrat bildet voluminöse, gelbe Nadeln von der Zusammensetzung $C_{37}H_{36}N_2O_9 \cdot 2 HCl + 4 H_2O$. — In concentrirter Schwefelsäure löst sich Xanthalin mit tief orangerother Farbe wie Thebaïn. Es wird aber ohne Erwärmung nicht zersetzt. Beim Stehen oder rascher auf Zusatz von Wasser verändert sich das dunkle Orange in Blassgelb, und Xanthalinsulfat krystallisirt in gelben Nadeln aus. — Auch von Salpetersäure wird Xanthalin in der Kälte ohne Zersetzung gelöst. Lösungen in einem grossen Ueberschuss von verdünnter Salpetersäure können sogar bis zum Sieden erhitzt werden. Das Nitrat bildet schöne, glänzende, orangegelbe Nadeln.

Schertel.

Hydroxanthalin, von T. und H. Smith & Co. (*Pharm. Journ. and Trans.* 52, 794 [No. 1187]). Wird die heisse Lösung von Xanthalinsulfat, welche einen Ueberschuss von freier Säure enthält mit Zinkgranalien versetzt, so entsteht eine heftige Reaction, durch welche die gelbe Farbe verschwindet. Die abgekühlte Lösung erstarrt zu einer weissen Krystallmasse, welche das Sulfat einer neuen Base, des Hydroxanthalins in Verbindung mit Zink enthält. Dampf man die Masse zur Trockne ein und behandelt den Rückstand mit kochendem Alkohol, so wird das Sulfat reichlich gelöst und beim Abkühlen krystallisch ausgeschieden. Aus der wässrigen Lösung des Sulfats wird die Basis als harzartiger Körper gefällt, welcher aus Alkohol in weissen, harten Krystallen gewonnen wird. Dieselben schmelzen bei 137° , sind wasserfrei und haben die Formel $C_{37}H_{38}N_2O_9$. Hydroxanthalin bildet farblose, leichtlösliche und gut krystallisirende Salze. Die geringste Spur des Alkaloides giebt mit concentrirter Schwefelsäure sofort eine tiefviolette Lösung, welche auf Zusatz von Wasser verschwindet, aber durch Zugabe von mehr Säure wieder hervorgerufen wird.

Schertel.

Weitere Mittheilungen über Gnoskopin, von T. und H. Smith & Co. (*Pharm. Journ. and Trans.* 52, 794 [No. 1187]). Dieses bereits im Jahre 1878 entdeckte Alkaloid (*Pharm. Journ. and Trans.* [3] 9, 82) ist, wie die Analysen reinen Materiales ergeben haben, isomer mit Narcotin, $C_{22}H_{23}NO_7$. Es schmilzt bei 228° (Narcotin bei 178°). Ferner unterscheidet es sich von Narcotin durch die weit geringere Löslichkeit in kochendem Alkohol, aus welchem es sich beim Erkalten fast vollständig in langen Nadeln ausscheidet und durch die Eigenschaften des Chlorhydrats, welches aus schwach angesäuertem, wässriger Lösung in flachen, farblosen, glasglänzenden Prismen krystallisirt, während Narcotinchlorhydrat harte Krusten weisser, nadelförmiger Krystalle bildet. Gnoskopinchlorhydrat, $C_{22}H_{23}NO_7 \cdot HCl + 3 H_2O$, verliert sein Krystallwasser an der Luft; bei 120° schwellen die

Krystalle auf und das Alkaloid bleibt schwammig zurück. Mit Schwefelsäure und Salpetersäure geben Gnoskopin und Narcotin die gleichen Reactionen und bei der Behandlung mit Schwefelsäure und Braunstein die gleichen Producte. Wird Narcotin mit Eisessig im geschlossenen Rohre einige Stunden auf 130° erhitzt, so wird es theilweise in Gnoskopin umgewandelt.

Schertel.

Ueber die Darstellung von Essigsäure aus den Kohlenhydraten, von C. F. Cross und E. J. Bevan (*Journ. Soc. Chem. Ind.* 11, 966—969). Die Quantität Essigsäure, welche bei der Behandlung der Kohlenhydrate mit einem in dem Minimum von Wasser gelösten Alkali bei verschiedenen Temperaturen entsteht, wurde bestimmt. Aus Rohrzucker erhielt man bei $100 - 110^{\circ}$ unter Anwendung von Kaliumcarbonat 7.5 pCt., aus Hydrocellulose 14 pCt. Essigsäure, bei $120 - 150^{\circ}$ lieferte Rohrzucker 9 pCt., Hydrocellulose 11 pCt., Jute 37 pCt. und Holzwolle 18 pCt. Essigsäure; unter Anwendung von Kaliumhydroxyd gab Zucker bei 150° 46 pCt., Hydrocellulose 19.5 pCt., Jute 15 pCt. und Holzwolle 18 pCt. Essigsäure. Bei $200 - 250^{\circ}$ gaben die genannten Kohlenhydrate zwischen 28 pCt. (Fichtenholz) und 37 pCt. (Jute) Essigsäure. Nimmt man an, dass diesen Verbindungen eine Gruppe COCH_2 (auf C_6) gemeinsam ist, und dass diese die Essigsäure bildende sei, dann ist die zu erwartende Ausbeute ungefähr 33 pCt. Die Menge Oxalsäure, welche durch achtstündiges Erhitzen mit Alkali in geschlossenem Gefässe entstand, betrug 12.5 pCt. aus Rohrzucker, 41.7 pCt. aus Hydrocellulose, 53.3 pCt. aus Jute, 58 pCt. aus Buchenholz. Setzt man der Mischung ein Oxydationsmittel zu, z. B. rothes Blutlaugensalz oder Eisenoxydhydrat, so erhöht sich die Ausbeute an Essigsäure beträchtlich. Als eine Mischung von Rohrzucker mit Kali und Kalisalpeter und etwas Wasser einige Stunden auf 130° und dann noch auf $200 - 250^{\circ}$ erhitzt wurde, erhielt man 40 pCt. des Zuckers an Essigsäure und 2.5 pCt. Cyanwasserstoffsäure. Als die Mischung rasch auf $140 - 150^{\circ}$ erhitzt worden war, fand Verpuffung statt.

Schertel.

Eine Reaction der Lignocellulosen und die Theorie des Färbens, von C. F. Cross und E. J. Bevan (*Journ. Soc. Chem. Ind.* 12, 104—106). Vergl. diese Berichte 26, Ref. 378.

Schertel.

Ueber die Oxydation der Baumwolle in alkalischen Bädern, von K. O. Weber (*Journ. Soc. Chem. Ind.* 12, 118—119). Durch Versuche wird zu erweisen gesucht, dass Baumwolle durch die in der Färberei gebrauchten alkalischen Bäder, wenn der Luftzutritt gestattet ist, weit stärker angegriffen wird als bei Abschluss der Luft. Kaliumhydroxyd und Kaliumcarbonat wirken weit energischer als die Natriumverbindungen.

Schertel.

Die Ursache der rothen Färbung des Phenols, von Charles A. Kohn und A. F. Fryer (*Journ. Soc. Chem. Ind.* 12, 107—112).

Das sogenannte absolute Phenol des Handels sowie die aus demselben durch einmalige bis fünfzehnmahlige Destillation oder durch Sublimation daraus gewonnenen Producte und ein aus Gaultheriaöl durch Erhitzen mit Wasser auf 200° dargestelltes Phenol wurden der Einwirkung von Ammoniak und Kaliumhydroxydlösungen verschiedener Concentration, von Wasserstoffhyperoxyd und der vereinten Wirkung von Wasserstoffhyperoxyd und der alkalischen Lösungen ausgesetzt. Mit stärkerem Ammoniak erhielt man stets eine blaue Färbung (Phipson's Blau), mit den übrigen je nach der Dauer der Berührung gelbe bis tiefrothe oder tiefbraune Lösungen. Die Gegenwart gewisser Metalle, besonders des Kupfers, beschleunigt den Eintritt der Färbung. Bei Ausschluss der Luft und Feuchtigkeit färbt sich Phenol im Lichte nicht, ebenso wenig bei Berührung mit trockener Luft; Feuchtigkeit bei Ausschluss von Luft verändert Phenol auch nicht, durch feuchte Luft aber wird die Färbung hervorgerufen. Die Röthung kann nach diesen Versuchen nicht einer Verunreinigung beigemessen werden. Das Ergebniss ist im Einklang mit dem von H a n k ó (*diese Berichte* 25, Ref. 386) gewonnenen.

Schertel.

Zusammensetzung des dem Petroleum ähnlichen Bitumen aus japanischer Kohle, von Watson Smith und J. C. Chorley (*Journ. Soc. Chem. Ind.* 12, 221). Aus der Kohle der Miike-Gruben in Japan kann man mit Benzol etwa 10 pCt. Bitumen ausziehen, welches bei etwa 95° zu sieden beginnt. Es enthält Spuren von Pyridin oder Chinolin, sehr geringe Mengen Phenole und aromatischer Kohlenwasserstoffe.

Schertel.

Einige Versuche zur Darstellung roher Carbonsäure, von George E. Davis (*Journ. Soc. Chem. Ind.* 12, 233—236). Man bestimmte die Menge Aetznatron, welche zur Lösung des »light oil« der Theerdestillationen erforderlich ist, und behandelte dann das Oel 3 Mal nach einander mit je einem Drittel der ermittelten Menge Lauge von 20° Tw. Das bei jeder Behandlung gewonnene rohe carbolsaure Natron wurde für sich weiter verarbeitet. Das Natron löst zuerst die Phenole, später die Kresole. Aus den beiden ersten Portionen gewinnt man krystallisirbare Producte, aus der letzten nicht, weshalb dieselbe zu Desinfectionspulvern verwendet wird. Anstatt des Aetznatrons kann man sich auch nach dem Verfahren von West-Knight und Gall der Mischung von Kalkmilch mit Natriumsulfat bedienen. Das Natriumsulfat wird von der Kalkmilch allein so gut wie nicht angegriffen. In Gegenwart von Phenolen oder Kresolen findet jedoch eine Umsetzung statt, indem sich Calciumsulfat und carbolsaures Natrium bilden. Da letzteres mit Schwefelsäure zerlegt wird, so kehrt das Natriumsulfat wieder in den Process zurück.

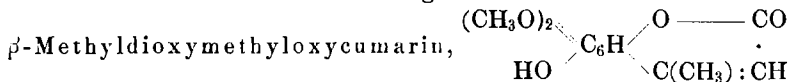
Schertel.

Ueber die Reinigung des käuflichen Alkohols, von J. Charter Bell (*Journ. Soc. Chem. Ind.* 12, 236). Der käufliche Alkohol ent-

bält häufig Unreinigkeiten, welche verursachen, dass er durch ätzende Alkalien braun gefärbt wird. Diese Beimengungen werden nach folgendem Verfahren entfernt. 500 ccm Alkohol von 85—90 pCt. werden in einer Flasche von 1 L Inhalt mit 25 g Kali in Stücken versetzt; wenn dieselben sich gelöst haben, giebt man etwa 250 g Schweinefett oder ein verseifbares Oel hinzu, verbindet die Flasche mit einem aufrechten Kühler und stellt sie in heisses Wasser, um das Kali zu verseifen. Darauf destillirt man etwa 450 ccm ab, welche auch nach mehrtägiger Berührung mit Kali keine Färbung zeigen. Der grosse Ueberschuss an Fett ist nothwendig.

Schertel.

Ueber ein Isomeres des Fraxetins und Derivate desselben, von P. Biginelli (*Atti d. R. Acc. d. Lincei. Rendct.* 1893, I. Sem. 307 bis 311). Ein Derivat eines Isomeren des Fraxetins, welches selbst ja ein Cumarinderivat ist (*diese Berichte* 24, Ref. 955), wird erhalten, wenn man zu einer erwärmten Lösung von 10 g Dimethoxyhydrochinon (vergl. W. Will, *diese Berichte* 21, Ref. 609) in 50 g Acetessigäther vorsichtig 80 g Schwefelsäure hinzufügt und das Reactionsgemisch nach 2 Stunden in kaltes Wasser giesst. Das sich ausscheidende



wird aus Alkohol oder Benzol krystallisirt und bildet rhombische Tafeln vom Schmp. 191 -- 191.5°. Beim Methyliren mit Jodmethyl und Kali wird nur ein kleiner Theil β -Methyltrioxy-methylcumarin erhalten, welches aus Alkohol in monoklinen Prismen ($a:b:c = 0.9187:1:1.2551$, $\beta = 84^\circ 19'$) vom Schmp. 113—113.5°, aus Wasser in Nadeln vom Schmp. 116—117° krystallisirt. Der grösste Theil dieser Verbindung vereinigt sich mit Jodkalium zu der Doppelverbindung: $(\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_5)_2\text{KJ}$, welches aus absolutem Alkohol in monoklinen Prismen ($a:b:c = 0.5942:1:0.3658$, $\beta = 85^\circ 48'$) krystallisirt und durch heisses Wasser in ihre Componenten zerlegt wird.

Foerster.

Ueber ein Isomeres des Fraxetins und Derivate desselben. II., von P. Biginelli (*Atti d. R. Acc. d. Lincei. Rendct.* 1893, I. Sem. 361 bis 366). Wird β -Methyltrimethoxycumarin (vergl. das vorbergehende Referat) mit einem geringen Ueberschuss von Jodwasserstoffsäure erwärmt, so entsteht β -Methyltrioxy-cumarin, welches aus Alkohol in Schüppchen vom Schmp. 244—246° krystallisirt. Wendet man bei seiner Darstellung einen zu grossen Ueberschuss von Jodwasserstoffsäure an, so entweicht Kohlensäure, und es entsteht eine complicirt zusammengesetzte Verbindung $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_9$, welche aus Alkohol in glänzenden, triklinen Tafeln ($a:b:c = 0.483:1:0.622$, $\alpha = 95^\circ 13'$, $\beta = 107.14$, $\gamma = 101.41$) vom Schmp. 253—254° krystallisirt. Zur Ueberführung der genannten Cumarinverbindungen in Oxyzimmtsäurederivate werden 5 g β -Methyltrioxy-methylcumarin mit 15 g einer

24-procentigen, absolut methylalkoholischen Kalilösung zur Trockne verdampft, der auf 115—120° erhitzte Rückstand mit möglichst wenig Methylalkohol aufgenommen und diese Lösung mit 9 g Jodmethyl 2 Tage auf 90—100° erhitzt. Aus dem Reactionsproduct werden die beiden entstandenen isomeren β -Methyltetraoxymethyläther abgeschieden; ihre Trennung erfolgt durch fractionirte Krystallisation aus Petroleumäther (Sdp. 34—38°). Der eine Aether schmilzt bei 77.5—78° und bildet glänzende, monokline Prismen ($a:b:c = 0.6045:1:0.4590$, $\beta = 56.29$), der andere schmilzt bei 67—68° und bildet lange Nadeln. Die dem ersteren Aether entsprechende β -Methyltetramethoxymethylsäure (Schmp. 148 bis 149°) krystallisirt aus Spiritus in monoklinen Prismen ($a:b:c = 1.7223:1:2.3075$, $\beta = 57^{\circ}23'$), die dem zweiten Aether entsprechende Säure (Schmp. 132—133°) bildet trikline Prismen ($a:b:c = 0.7217:1:0.8834$, $\alpha = 100^{\circ}37'$, $\beta = 101^{\circ}29'$, $\gamma = 61^{\circ}15'$). Bei der Verseifung der genannten Aether entstehen beim Ansäuern stets gewisse Mengen auch der isomeren, ihnen nicht entsprechenden Säuren, indem dieselben durch Mineralsäuren zum Theil in einander umgelagert werden können.

Foerster.

Ueber einige Reactionen ungesättigter Verbindungen, von A. Angeli (*Atti d. R. Acc. d. Lincei. Rndct.* 1893, I. Sem. 319—324). Die Umwandlung von Allylgruppen in der Seitenkette von Benzolderivaten in Propenylgruppen lässt sich bequemer als durch alkoholisches Kali durch trockenes Natriumäthylat bewerkstelligen, wenn man eine Allylverbindung (es wurde mit Safrol gearbeitet) mit 5 pCt. desselben mischt und alsdann einige Stunden auf 200° erhitzt. Die früher (*diese Berichte* 24, 3994) für Propenylverbindungen als charakteristisch gefundene grosse Verbindungsfähigkeit mit salpetriger Säure geht auch — unter bestimmten Bedingungen — den Allylverbindungen und anderen ungesättigten Substanzen nicht völlig ab. So erhält man, wenn man in eine ätherische Lösung von Safrol salpetrige Säure einleitet, eine krystallinische Substanz (Schmp. 130° unter Zersetzung) von der der Formel $C_{10}H_{10}N_2O_5$ entsprechenden Zusammensetzung. Diese Substanz ist in Kalilauge unlöslich; kocht man sie aber mit Alkohol, so geht sie in eine isomere Verbindung über, welche aus Benzol in farblosen Nadelchen vom Schmp. 93° krystallisirt und in Kalilauge löslich ist. Aehnlich verbindet sich Sorbinsäure in ätherischer Lösung mit salpetriger Säure; es entstehen weisse Nadelchen (vom Schmp. 110°), welche der Formel $C_6H_8O_2 \cdot N_2O_3$ entsprechend zusammengesetzt sind. Auch aus Stilben konnte ein krystallisirtes Additionsproduct (Schmp. 132°) erhalten werden, während dies bei Crotonsäure und Diallyl nicht gelang.

Foerster.

Ueber die Umwandlung des Acetylacetons in Pyrrolderivate, von C. U. Zanetti (*Atti d. R. Acc. d. Lincei. Rndct.* 1893, I. Sem. 324

bis 327). Aehnlich wie nach Knorr (*diese Berichte* 20, Ref. 57) ein Gemisch von Acetessigäther und Nitrosoacetessigäther durch Zinkstaub in $\alpha\beta'$ -Dimethyl- $\alpha\beta$ -pyrroldicarbonsäure übergeführt wird, so kann man auch aus Acetylaceton und Nitrosoacetylaceton zu $\alpha\beta'$ -Dimethyl- $\alpha\beta$ -diacetylpyrrol gelangen, wenn man 10 g Acetylaceton in 60 ccm 90-procentiger Essigsäure löst, gut mit Eis kühlt, 4,3 g KNO_2 in 10 ccm Wasser und alsdann in kleinen Antheilen allmählich 25 g Zinkstaub einträgt, die Masse eine Stunde sich selbst überlässt, mit Wasser verdünnt, die filtrirte Lösung mit Soda nahezu neutralisirt und die dabei ausgeschiedene Substanz aus einem Gemisch von Essigäther und Petroleumäther umkrystallisirt. Der Körper bildet flache Nadelchen vom Schmp. 136° und besitzt schwach basische Eigenschaften (vergl. *diese Berichte* 26, 1713), indem er aus stark salzsaurer Lösung durch Goldchlorid gefällt wird. Das entstehende Goldsalz zerfällt in feuchtem Zustande an der Luft rasch, hält sich aber ziemlich gut, wenn es trocken ist. Durch Benzaldehyd und Kali entsteht nach der Dennstedt'schen Methode aus dem beschriebenen Diacetylpyrrol $\alpha\beta'$ -Dimethyl- $\alpha\beta$ -cinnamylpyrrol, welches aus Alkohol oder Eisessig in Nadelchen vom Schmp. $215-216^\circ$ krystallisirt. Das Nitrosoacetylaceton, welches bei dem oben beschriebenen Vorgange in der Lösung vorhanden war, wird rein dargestellt, indem man Acetylaceton in möglichst wenig 12-procentiger Kalilauge löst, Kaliumnitrit unter Kühlung hinzufügt, alsdann in verdünnte Schwefelsäure (1:5) giesst und mit Aether ausschüttelt. Es krystallisirt aus einem Gemenge von Essigäther und Petroläther in langen, perlmutterglänzenden Nadeln vom Schmp. 75° und ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln ausser in Ligroin leicht löslich.

Foerster.

Einfluss der Halogene auf den optischen Werth der doppelten Bindungen, von G. Carrara (*Atti d. R. Acc. d. Lincei. Rndct.* 1893, I. Sem. 353—358). Vinylbromid und α -Isobrompropylen, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{CHBr}$, zeigen dasselbe Verhalten hinsichtlich ihres Brechungsvermögens, wie es von Gladstone (*diese Berichte* 24, Ref. 763) und von Weegmann (*diese Berichte* 21, Ref. 341 und 390) an Di- und Tribromäthylen, sowie an Perchloräthylen beobachtet worden ist, indem die Molecularrefraction dieser Verbindungen nach der n - wie der n^2 -Formel geringer gefunden wird, als sie nach der Rechnung sein müsste, wenn der optische Werth der doppelten Bindungen in den genannten Verbindungen der sonst allgemein angenommene wäre. Es scheint also, als wenn Halogene, welche an doppelt gebundene Kohlenstoffatome gekettet sind, den optischen Werth der Doppelbindung vermindern.

Foerster.

Einwirkung von Jod auf Acetondicarbonsäure, von A. Angeli und E. Levi (*Atti d. R. Acc. d. Lincei. Rndct.* 1893, I. Sem. 366—369). Lässt man auf 1 g Acetondicarbonsäure 1 g Jodsäure,

gelöst in 15 g Wasser, bei gewöhnlicher Temperatur einwirken und trägt Sorge, dass die Lösung sich nicht erwärmt, so scheidet sich ein reichlicher, gelber Niederschlag ab, welcher, aus Eisessig krystallisirt, in schönen, gelben Nadeln vom Schmp. 142° anschiesst. Der Körper ist Tetrajodaceton, und zwar sehr wahrscheinlich das symmetrische; er ist, ausser in Wasser, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln löslich, besonders leicht in Aceton. Die Entstehung dieses Körpers ist analog derjenigen von Dijodessigsäure unter der Einwirkung von Jodsäure auf Malonsäure (*diese Berichte* 26, 595). Foerster.

Ueber die Reduction des Santonins. Vorläufige Mittheilung, von A. Andreocci (*Atti d. R. Acc. d. Lincei. Rndct.* 1893, I. Sem. 376). Bequemer als durch Jodwasserstoff und Phosphor gelangt man vom Santonin zur santonigen Säure, wenn man dasselbe in der Kälte in einer Lösung von Zinnchlorür in concentrirter Salzsäure bei Gegenwart von metallischem Zinn auflöst: es scheidet sich alsbald die santonige Säure im Zustande der Reinheit, und zwar vollständig, aus. Erhitzt man jedoch das Santonin mit Zinnchlorür und Zinn in salzsaurer Lösung am Rückflusskühler, so entsteht neben santoniger Säure ein flüssiger, bei 247° siedender Kohlenwasserstoff von der Formel $C_{14}H_{22}$ oder $C_{15}H_{24}$. Foerster.

Einige Versuche über Pyrazolverbindungen, von L. Albiano und G. Marchetti (*Atti d. R. Acc. d. Lincei. Rndct.* 1893, I. Sem. 398—403.) Behandelt man 3, 5-Dimethylpyrazol nach der Schotten-Baumann'schen Methode mit Natron und Benzoylchlorid, so entsteht ähnlich wie aus Pyrazol (Buchner und Fritsch, *diese Berichte* 26, Ref. 283) ein öliges Reactionsproduct, offenbar 3, 5-Dimethylbenzoylpyrazol, welches in Berührung mit der alkalischen Lösung rasch verseift wird. Lässt man ätherisches Benzoylchlorid auf das genannte Pyrazol 5—6 Stunden bei 250 — 260° einwirken, macht das mit Wasser versetzte Reactionsproduct schwach alkalisch und zieht mit Aether aus, so erhält man 3, 5-Dimethyl-4, N-Dibenzoylpyrazol, welches aus Alkohol in kleinen Prismen vom Schmp. 124 bis 125.5° krystallisirt. Durch eine alkoholische Lösung von Natriumäthylat wird die am Stickstoff haftende Benzoylgruppe abgespalten, und es entsteht das aus Spiritus mit 2 Mol. H_2O in langen Nadeln krystallisirende 3, 5-Dimethyl-4-benzoylpyrazol vom Schmp. 59° — 60° . Dass in der That in dieser Verbindung der Imidwasserstoff frei ist, folgt aus der Bildung einer Silberverbindung. Obgleich durch die Benzoylgruppe in das Dimethylbenzoylpyrazol eine CO-Gruppe eingeführt ist, reagirt dasselbe weder mit Hydroxylamin noch mit Phenylhydrazin, insofern sie, wie manche ähnliche, von Hantzsch (*diese Berichte* 23, 2772) untersuchte Substanzen, in den Orthostellungen zur Benzoylgruppe Alkylgruppen als Substituenten hat. Das gleiche ist der Fall, wenn diese letzteren Phenylgruppen

sind; denn auch das durch Benzoylirung bei 250°—260° aus 1-Phenyl-3, 5-diphenylpyrazol entstehende 1-Phenyl-3, 5-diphenyl-4-benzoylpyrazol, welches aus Alkohol in Nadeln vom Schmp. 172° bis 173° krystallisirt, reagirt nicht als eine Ketonverbindung. Dass in obigen Körpern die Benzoylgruppe an Stelle 4 steht, folgt aus den Versuchen von O. Severini mit einem Acetylpyrazol (*diese Berichte* 25, Ref. 164), und konnte auch noch besonders dadurch erwiesen werden, dass 1-Phenyl-4-methyl-5-äthylpyrazol auch bei 280° nicht mit Benzoylchlorid reagirt. — Versuche, in den Pyrazolkern noch ein Kohlenstoffatom einzuführen oder ihn durch Reduction zu öffnen, schlugen fehl.

Foerster.

Ueber das polymere Thiophosgen, von G. Carrara (*Atti d. R. Acc. d. Lincei. Rndct.* 1893, I. Sem. 421—425). Durch die kryoskopische Moleculargewichtsbestimmung wird die von Rathke (*diese Berichte* 21, 2538) für das unter dem Einfluss des Sonnenlichtes aus Thiophosgen entstehende Polymere aufgestellte Formel $(\text{CSCl}_2)_2$ bestätigt. Das Brechungsvermögen dieses Polymeren wird neben dem des einfachen Thiophosgens und des Perchlormethylmercaptans bestimmt. Wenn die Rathke'sche Constitutionsformel für polymeres Thiophosgen $\text{S} = \text{C}(\text{Cl}) - \text{S} - \text{CCl}_3$ richtig wäre, so müsste das molekulare Brechungsvermögen von Thiophosgen gleich der Summe der molekularen Brechungsvermögen von Thiophosgen und Perchlormethylmercaptan vermindert um die doppelte Atombrechung des Chlors sein. Es wurde jedoch erheblich niedriger gefunden, und dies könnte auf eine ringförmige Constitution des polymeren Thiophosgens hinweisen, da z. B. im Thiophen der Schwefel eine geringere Atombrechung besitzt als in den Sulfiden.

Foerster.

Ueber die Einwirkung der aromatischen Orthodiamine auf einige Anhydride zweibasischer Säuren, von F. Anderlini (*Atti d. R. Acc. d. Lincei. Rndct.* 1893, I. Sem. 425—433). Lässt man in der Kälte gleiche Moleküle eines aromatischen Orthodiamins und des Anhydrids einer zweibasischen Säure in benzolischer Lösung auf einander wirken, so werden zunächst Additionsproducte gefällt, welche durch Säuren oder Alkalien leicht wieder gespalten werden. Sie sind in Benzol unlöslich, in Alkohol und Wasser meist leicht löslich, zum Theil sogar zerfliesslich. Werden sie mit Alkohol oder mit Benzol gekocht, so werden zwei Moleküle Wasser abgespalten, und es entstehen Condensationsproducte vom Schema $\text{R} \left\langle \begin{array}{l} \text{NH} \cdot \text{CO} \\ \text{NH} \cdot \text{CO} \end{array} \right\rangle \text{R}'$. Dieselben sind meist gut krystallisirt, schmelzen unter Zersetzung und geben mit Essigsäureanhydrid krystallisirbare Verbindungen. Unter den Additionsverbindungen, welche dargestellt wurden, bildet diejenige aus *o*-Phenylendiamin und Maleinsäureanhydrid gelbe Krystalle vom Schmp. 124°—125° und sind diejenigen aus Phtalsäureanhydrid und

o-Phenylen- sowie *o*-Toluyldiamin krystallinisch; das erstere schmilzt bei 144^o—145^o. Von den Condensationsproducten wurden diejenigen aus *o*-Phenylendiamin mit Bernsteinsäureanhydrid (Schmp. 237^o) und mit Phtalsäureanhydrid (Schmp. 278^o) und aus *o*-Toluyldiamin mit Bernsteinsäureanhydrid (Schmp. 185^o—186^o) und mit Phtalsäureanhydrid dargestellt. Die Additionsverbindungen von Maleïnsäureanhydrid mit *o*-Phenylen- und *o*-Toluyldiamin geben beim Kochen mit Alkohol keine einfache Condensation im Sinne des obigen Schemas, sondern eine complexere. (Vergl. auch *diese Berichte* 25, Ref. 945 und 26, 324.)

Foerster.

Merkurammoniumbasen, welche sich vom Dimethylanilin ableiten, von L. Pesci (*Atti d. R. Acc. d. Lincei. Rendct.* 1893, I. Sem. 433—440). Vermischt man alkoholische Lösungen von Quecksilberacetat und Dimethylamin, so scheiden sich alsbald dünne Nadeln eines Merkurammoniumacetates (Schmp. 162^o) aus, welches beim Behandeln mit geeigneten Chloriden in ein entsprechendes, aus Alkohol in sechsseitigen Blättern krystallisirendes Chlorid und unter dem Einflusse kaustischen Kalis in ein in mikroskopischen Prismen krystallisirendes Hydrat übergeht. Dem letzteren kommt die Constitutions-

formel: $\text{Hg} \begin{cases} \text{C}_6 \text{H}_4 \text{N} (\text{CH}_3)_2 \text{OH} \\ > \text{Hg} \\ \text{C}_6 \text{H}_4 \text{N} (\text{CH}_3)_2 \text{OH} \end{cases}$ zu, wie aus folgenden Reactionen

hervorgeht: Löst man das Hydrat in Methylalkohol und fügt Jodmethyl hinzu, überlässt die Lösung 24 Stunden sich selbst und kocht dann am Rückflusskühler, so entsteht ein Reactionsproduct, welches durch Schwefelbaryum in Quecksilbersulfid und eine krystallisirte Substanz verwandelt wird. Letztere wird aus kochendem Wasser umkrystallisirt und ist das Merkuriodiphenylenhexamethyldiammoniumjodid, $\text{Hg} [\text{C}_6 \text{H}_4 \text{N} (\text{CH}_3)_2 \text{J}]_2$; dasselbe hat alle Eigenschaften des Jodids einer quarternären Base, insofern es durch Silberoxyd in ein Hydrat übergeht, welches die Kohlensäure der Luft anzieht; das entsprechende Chlorid bildet dünne Nadeln und ein Quecksilberchloriddoppelsalz vom Schmp. 225^o. Das rohe Reactionsproduct war das Quecksilberjodiddoppelsalz obigen Jodids. Wird dieses Jodid auf dem Wasserbade mit einer 50-procentigen Lösung von Schwefelnatrium behandelt, so wird Quecksilber als Sulfid abgespalten, und es krystallisirt Trimethylphenylammoniumjodid aus. Lässt man auf das ursprüngliche, in Wasser suspendirte Hydrat eine mässig verdünnte Schwefelnatriumlösung einwirken, so erhält man ein Reactionsproduct, aus welchem siedendes Benzol das von Schenk und Michaelis (*diese Berichte* 21, 1501) dargestellte Paramerkuriodimethylanilin extrahirt. Da ferner das Merkuriodiphenylenhexamethyldiammoniumchlorid beim Behandeln mit 4 At. Brom in alkoholischer

Lösung in Parabromtrimethylphenylammoniumchlorid übergeht, dessen Platinsalz aus siedendem Wasser in durchsichtigen Nadeln krystallisirt, und dessen entsprechendes Jodid von Wurster und Beran (*diese Berichte* 12, 1820) schon dargestellt wurde, so folgt, dass in obigem Hydrat das die beiden Benzolkerne verknüpfende Quecksilberatom zu den Stickstoffatomen in Parastellung steht, dass in ihm also, entsprechend obiger Formel, ein Paramerkuriodiphenyltetramethylmerkuriodiammoniumhydrat vorliegt. Nach dieser Erkenntniss erfordert auch die Constitution des Merkuriophenylamins und des Merkurioethylphenylammoniums (*diese Berichte* 25, Ref 642 und 909) neue Untersuchungen.

Foerster.

Ueber die Hydrirung der substituirten 1-Phenylpyrazole, von G. Marchetti (*Gazz. chim.* 23, 1, 425—430)

Einwirkung des Acetylacetons auf Bromaceton in Gegenwart von Natriumalkoholat, von G. Magnanini (*Gazz. chim.* 23, 1, 462—469).

Synthesen von Homologen des 1-Phenylpyrazols, von S. Balbiano und G. Marchetti (*Gazz. chim.* 23, 1, 485—492). Ueber die vorliegenden Arbeiten wurde bereits aus den *Atti d. R. Acc. d. Lincei. Rendet.* in *diesen Berichten* 26, Ref. 246, 411 und 327 referirt.

Foerster.

Ueber die Homoterephtalsäure, von M. Fileti und G. Baldracco (*Gazz. chim.* 23, 1, 433—436). Vergl. *diese Berichte* 26, Ref. 409.

Foerster.

Ueber das sogenannte Leukotin und das Cotogenin, von G. Ciamician und P. Silber (*Gazz. chim.* 23, 1, 469—483). Die Arbeit ist eine ausführlichere Mittheilung über die Versuche, welche von den Verff. in *diesen Berichten* 26, 777 kurz zusammengefasst wurden.

Foerster.

Ueber einige isomere Thetine, von G. Carrara (*Gazz. chim.* 23, 1, 493—509).

Ueber die Platopyrazolverbindungen, von L. Balbiano (*Gazz. chim.* 23, 1, 524—529).

Ueber die Einwirkung des Phenylhydrazins auf Aethylenchlorhydrin, von U. Alvisi (*Gazz. chim.* 23, 1, 529—535). Referate über vorstehende Arbeiten siehe *diese Berichte* 26, Ref. 409—411.

Foerster.

Ueber die Isoeugenolglycolsäure und die Eugenolzimmtsäure, von M. Denozza (*Gazz. chim.* 23, 1, 553—559). Eugenolglycolsäure geht beim Kochen mit alkoholischem Kali in Isoeugenolglycolsäure über, welche von dem unveränderten Ausgangsmaterial durch fractionirte Lösung und Krystallisation aus Wasser getrennt wird. Sie krystallisirt in Nadeln vom Schmp. 116° und löst sich in 172 Th. Wasser, während die Eugenolglycolsäure dazu 856

braucht. Die Isoeugenolglycolsäure entsteht auch aus Isoeugenol (Tiemann, *diese Berichte* 24, 2870) mittels Natron und Monochloressigsäure. Ihr Ba-Salz krystallisirt mit 2 H₂O; ihr Methyläther schmilzt bei 90°, ihr Amid bei 213°, und beim Nitriren entsteht ein bei 105° schmelzendes, krystallinisches Nitroproduct. Bei der Bearbeitung dieser Säure wurde die Beobachtung gemacht, dass Diisoeugenol bequemer als nach der von Tiemann angegebenen Methode (a. a. O. S. 2875) durch Behandlung von Isoeugenol mit Säuren dargestellt werden kann. — Wird eugenolglycolsäures Natrium mit Benzaldehyd und Essigsäureanhydrid erhitzt, das Reactionsproduct in die Natriumsalze verwandelt, und werden diese zunächst mit heissem Wasser und alsdann mit Aether extrahirt, so hinterbleibt das in Wasser unlösliche eugenolzimmtsäure Natrium, aus welchem die Eugenolzimmtsäure leicht gewonnen wird. Dieselbe bildet dicke, trikline Prismen, welche in Wasser und Essigsäure unlöslich sind (Schmp. 142°). Ihr Ba-Salz krystallisirt aus Spiritus mit 1/2 Mol. Wasser, das Na-Salz enthält kein Krystallwasser.

Foerster.

Bemerkung über die Arbeit von E. Buchner: Ueber die 3, 5-Pyrazoldicarbonsäure, von G. Marchetti (*Gazz. chim.* 23, 1, 567—569). Der Verf. (*diese Berichte* 25, Ref. 744) sowohl wie E. Buchner und A. Papendick (*diese Berichte* 26, Ref. 283) haben eine 3, 5-Pyrazoldicarbonsäure beschrieben; ihre Angaben weichen jedoch hinsichtlich des Wassergehaltes des Baryumsalzes dieser Säure von einander ab. Dieser Umstand erklärt sich dadurch, dass das genannte Baryum Salz bald 4 Mol., bald 1 Mol. Wasser enthält, je nachdem es bei gewöhnlicher Temperatur oder in der Hitze gefällt wird.

Foerster.

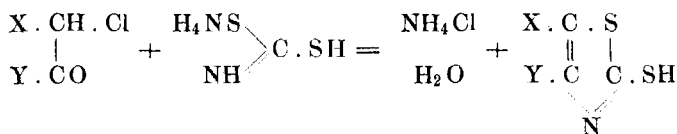
Ueber ein Keton, welches sich vom Dihydrocollidindicarbonsäureäther ableitet, von F. Garelli (*Gazz. chim.* 23, 1, 569 bis 575). Bei der Behandlung des Dihydrocollidindicarbonsäureäthers mit Salzsäure entsteht, wie Hantzsch schon fand, neben dem Dihydrocollidin eine ketonartige Substanz von der Formel C₈H₁₂O. Hantzsch giebt an, dass ihr auch noch ein Körper von der Zusammensetzung C₈H₁₄O₂ beigemischt sei, doch zeigte sich, dass bei nochmaliger Behandlung jener Verbindung mit Salzsäure der Körper C₈H₁₂O rein und vom Sdp. 208° erhalten wird. Dieses Keton lässt sich mit Benzaldehyd zu der Verbindung C₁₅H₁₆O (Schmp. 99°) condensiren; es gelingt dies am besten, wenn man beide Substanzen bei Gegenwart von Alkali und ziemlich viel Wasser bei gewöhnlicher Temperatur auf einander wirken lässt. Die neue Verbindung besitzt noch ketonartige Eigenschaften, indem sie ein in gelben Nadeln vom Schmp. 180° krystallisirendes Hydrazon und ein Oxim vom Schmp. 133—134° giebt. Letzteres, aus einem Gemenge von Benzol und

[42*]

Petroleumäther krystallisirt, besitzt nicht die gewöhnlichen Eigenschaften eines Oxims, insofern es in kaustischen Alkalien unlöslich ist und keine Acetylverbindung giebt. Es hat daher vielleicht eine Constitution analog derjenigen, welche Stockhammer und Gattermann den von ihnen dargestellten Oximen zuschreiben (*diese Berichte* 25, 3536).

Foerster.

Synthese von Merkaptothiazolen, von A. Miolati (*Gazz. chim.* 23, 1, 575—580). Merkaptanderivate von Thiazolen entstehen, wenn man α -halogenirte Ketone mit sulfocarbaminsaurem Ammonium behandelt, nach der Gleichung:



Chloracetessigäther verbindet sich in dieser Weise unter Erwärmung mit sulfocarbaminsaurem Ammonium zu Methylmerkaptothiazolcarbonsäureäthyläther, welchen man reinigt, indem man ihn wiederholt in wenig Eisessig löst, mit Wasser fällt und schliesslich aus Alkohol krystallisirt; er bildet weisse Nadelchen vom Schmp. 141°. Die Methylmerkaptothiazolcarbonsäure ist in Wasser unlöslich, löslich aber in Alkohol und Aether und schmilzt bei 211—212°. Um Chloraceton oder Bromacetophenon mit sulfocarbaminsaurem Ammonium zu condensiren, kocht man eine alkoholische Lösung dieser Substanzen mehrere Stunden am Rückflusskühler, verjagt den Alkohol, nimmt den Rückstand mit Aether auf und leitet in die ätherische Lösung Salzsäuregas, um auch gewisse noch nicht umgewandelte Zwischenproducte, vielleicht $\text{RCOCH}_2\text{SCSNH}_2$, zu den Thiazolverbindungen zu condensiren. So wurden Methylmerkaptothiazol (Schmp. 89—90°) und Phenylmerkaptothiazol dargestellt, welches letztere monoklin krystallisirt und bei 168° schmilzt.

Foerster.

Die saure Reaction von Zeichenpapier verschiedener Herstellung, von W. N. Hartley (*Proc. Chem. Soc.* 1892, 19—22). Eine Reihe von Zeichenpapieren verschiedener Herkunft zeigten durchweg eine schwache, von freier Schwefelsäure herrührende, saure Reaction, welche, wie Verf. glaubt, nur darauf zurückgeführt werden kann, dass dem Papier von seiner Herstellung her hartnäckig Spuren von Säure anhaften.

Foerster.

Die saure Reaction von Zeichenpapieren, von C. Beadle (*Proc. Chem. Soc.* 1892, 34). Der Verf. tritt der Ansicht von Hartley (vgl. das vorhergehende Referat) entgegen, da es seiner Erfahrung widerspricht, dass der Papierstoff nach dem Waschen noch Säure zurückbehalten könne. Die saure Reaction der Zeichenpapiere gegen

Lakmus wird vielmehr nach Ansicht des Verf. durch die Anwesenheit des beim Leimen des Papiers zugesetzten Alauns zu erklären sein.

Foerster.

Ueber die in **Flammen** sich abspielenden **Reactionen** enthält ein Briefwechsel zwischen G. G. Stokes und H. E. Armstrong in den *Proc. Chem. Soc.* 1892, 22—27 einen interessanten Meinungs-
tausch. Während Stokes im Wesentlichen die von Smithells auf-
gestellten Ansichten (*diese Berichte* 25, Ref. 563) theilt und die rein
chemischen, mit Hülfe der von ihnen selbst entwickelten Wärmemengen
sich abspielenden Reactionen von solchen unterschieden wissen will,
welche ohne stete äussere Wärmezufuhr nicht weiter verlaufen
können, so glaubt Armstrong, dass man die in der Flamme vor
sich gehenden Prozesse nicht auf so einfache Weise darzulegen ver-
möge. Dieselben seien vielmehr höchst complicirter Natur, indem
gleichzeitig eine ganze Reihe umkehrbarer Reactionen neben und
durch einander verlaufen, und vorübergehend die verschiedenartigsten
Gleichgewichtszustände zwischen den Atomen sich herstellen; aus den
zu beobachtenden Endproducten sei daher ein Schluss auf den Reac-
tionsmechanismus nicht ohne Weiteres zulässig. Ferner komme der
bisher noch zu wenig beachtete Einfluss der mit den Gasen in Be-
rührung stehenden Oberflächen in Betracht, welcher zuerst von
Victor Meyer bei dessen Versuchen über die Wasserbildung in
seiner Bedeutung erkannt wurde. Diese Oberflächenwirkung aber
darf nicht als nur durch die lebendige Kraft der erhitzten Theile der
Oberfläche hervorgebracht angesehen werden, sondern es finden offen-
bar eigenartige Wechselwirkungen zwischen Gas und der damit in
Berührung befindlichen Oberfläche des festen Körpers statt. So nimmt
glühendes Silber aus Sauerstoffverbindungen Sauerstoff auf, während
glühendes Kupfer, trotz seiner viel grösseren Verwandtschaft zum
Sauerstoff, Wasser nicht zu zersetzen vermag. Aehnliche Wirkungen,
wie hier von Oberflächen fester Körper ausgehen, dürften auch den
Oberflächen glühender Gase, wie wir solche in Flammen kennen,
zuzuschreiben sein. Auf Grund solcher Betrachtungen kann Arm-
strong nicht zugeben, dass, nachdem sich gezeigt, dass der Wasser-
stoff bei der Verbrennung von Kohlenwasserstoffen nicht zuerst oxydirt
wird, man dadurch nun zu dem Schluss berechtigt sei, der Kohlen-
stoff sei der verbrennlichere Bestandtheil der Kohlenwasserstoffgase;
die ganze Frage lasse eine so einfache Auffassung nicht zu. Foerster.

Der **Ursprung des Acetylens in Flammen**, von V. B. Lewes
(*Proc. Chem. Soc.* 1892, 47—48). Um zu entscheiden, ob das in
Leuchtgasflammen entstehende Acetylen (*diese Berichte* 25, Ref. 563)
der dort herrschenden hohen Temperatur oder einer unvollständigen
Oxydation von gesättigten Kohlenwasserstoffen seine Entstehung verdankt,
wurde Metban für sich oder gemischt mit anderen Gasen durch ein

auf etwa 1100° erhitztes Platinrohr geleitet. Aus Methan allein entstanden so 3.2 pCt. ungesättigte Kohlenwasserstoffe und 1.8 pCt. Aethylen; bei Zumischung anderer Gase wurden auf 100 Theile Methan folgende Mengen an ungesättigten Kohlenwasserstoffen bezw. Acetylen gefunden:

Zugemischt:	3 pCt. Sauerstoff	15 pCt. Luft	50 pCt. Kohlenoxyd	60 pCt. Wasserstoff
Ungesättigte Kohlenwasserstoffe . . .	2.0	2.0	1.0	1.47
Acetylen	1.426	0,656	0.887	0.473

Auch bei Aethan wird die Menge des aus dem reinen Gase durch starke Hitze entstehenden Acetylens jedenfalls nicht vermehrt, wenn dem Aethan Luft (bis 25 pCt.) beigemischt ist. Daraus folgert Verf., dass die Bildung des Acetylens aus Kohlenwasserstoffen lediglich durch hohe Temperaturen bedingt ist (vgl. hierzu das vorhergehende Referat).

Foerster.

Ueber die Herstellung von Glycolsäure, von H. G. Colman (*Proc. Chem. Soc.* 1892, 72). Glycolsäure stellt man rasch und in einer Ausbeute von 85 pCt. der theoretischen folgendermaassen dar: Es wird eine concentrirte Lösung von monochloressigsäurem Kali 24—30 Stunden am Rückflusskühler gekocht; die dadurch erhaltene Lösung von Glycolsäure wird unter vermindertem Druck destillirt, wobei die Temperatur nicht über 70° ansteigen darf. Den Rückstand übergiesst man mit viel Aceton, welches die Glycolsäure aufnimmt. Man filtrirt vom ungelösten Chlorkalium ab und erhält, nachdem die Lösung concentrirt wurde, die Glycolsäure in gut ausgebildeten Krystallen, welche dem rhombischen System angehören, $a : b : c = 0.774 : 1 : 0.368$. Da Groth fand, dass die aus wässriger Lösung krystallisirte Glycolsäure monosymmetrisch ist, so scheint die Glycolsäure dimorph zu sein. Zur Darstellung von Glycolsäureanilid erhitzt man zunächst die Glycolsäure für sich einige Zeit auf 240° , kocht dann den Rückstand mit Anilin und krystallisirt aus Wasser um. Versuche, dem Glycolsäureanilid, $C_6H_5NH \cdot CO \cdot CH_2OH$, durch Phosphorpentoxyd die Elemente des Wassers zu entziehen und es dadurch in Oxindol zu verwandeln, führten nur zu dem krystallisirten Phosphat, $PO(OCH_2 \cdot CO \cdot NHC_6H_5)_3$.

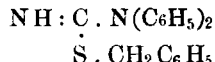
Foerster.

Sulfonsäurederivate von Anisol und Phenetol, von G. T. Moody (*Proc. Chem. Soc.* 1892, 90—91). Wird Anisol mit seinem gleichen Volumen Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur geschüttelt, so geht es nur zum Theil in eine Sulfosäure über; zum anderen Theil entsteht eine durch Wasser zersetzliche Zwischenverbindung wie beim Sulfoniren von Phenol. Bei 80° erfolgt vollständige Sulfonirung, und es entsteht, ebenso wie bei gewöhnlicher Temperatur, ausschliesslich Paraanisolsulfosäure, deren Kalksalz mit $4 H_2O$ in

langen, glänzenden Nadeln krystallisirt; das Sulfochlorid (Schmp. 40.5⁰) bildet gestreckte, hexagonale Platten, das Amid schmilzt bei 108⁰. Auch Phenetol giebt, gleichgültig, ob es bei gewöhnlicher oder bei erhöhter Temperatur sulfonirt wird, nur Paraphenetolsulfosäure; das Sulfochlorid krystallisirt in monosymmetrischen Tafeln (Schmp. 39⁰), und das Amid bildet Nadeln vom Schmp. 150⁰; das Natriumsalz der Säure krystallisirt wasserfrei in Nadeln. Die vorliegenden Versuche bestätigen also die Angaben von Kekulé und von Opl und Lippmann (*diese Berichte* 2, 311) nicht, welche aus Anisol und Phenetol nicht ausschliesslich die Parasulfosäuren erhielten.

Foerster.

Zur Chemie der Thioharnstoffe. II, von E. A. Werner (*Proc. Chem. Soc.* 1892, 95—97). Die vorliegende, vorläufige Mittheilung ist veranlasst durch die Arbeit von Bertram (*diese Berichte* 25, 48) über Monophenylthioharnstoff und daraus durch Alkylhaloide entstehende Imidocarbaminthiosäureester, da sich der Verf. in Verfolgung seiner früheren Versuche (*diese Berichte* 23, Ref. 498) mit der Einwirkung von Alkylhaloïden auf unsymmetrische disubstituirte und trisubstituirte Thioharnstoffe beschäftigt hat. Unsymmetrischer Diphenylthioharnstoff, aus Diphenylaminthiocyanat, bildet kleine Nadeln vom Schmp. 198⁰ und wird durch ammoniakalisches Silbernitrat sofort entschweifelt. Das entstehende Diphenylcyanamid, $CN.N(C_6H_5)_2$, isomer mit Diphenylcarbodiimid, $C(N:C_6H_5)_2$, bildet grosse Prismen vom Schmp. 73—74⁰. Der unsymmetrische Diphenylthioharnstoff vereinigt sich mit Benzylchlorid zu einem bei 182—183⁰ schmelzenden Chlorid; die entsprechende freie Base



schmilzt bei 125⁰. Benzylidiphenylthioharnstoff (Schmp. 103⁰) wurde aus Phenylsenföl und Benzylanilin gewonnen; seine alkoholische Lösung wird durch ammoniakalisches Silbernitrat nicht entschweifelt; es entsteht vielmehr die charakteristische Silberverbindung $(C_6H_5)(CH_2.C_6H_5).N.CS.N.Ag.C_6H_5$ (Schmp. 93⁰). Das durch Einwirkung von Benzylchlorid entstehende Additionsproduct krystallisirt langsam; die entsprechende Base ist eine viskose Flüssigkeit von grünlicher Fluorescenz. Aus Benzylanilinthiocyanat (Schmp. 138⁰) entsteht unsymmetrischer Benzylphenylthioharnstoff (Schmp. 136.5⁰), welcher augenblicklich durch ammoniakalisches Silbernitrat entschweifelt wird.

Foerster.

Ueber die Bildung eines Kohlenwasserstoffs, $C_{18}H_{12}$, aus Phenylpropionsäure, von F. St. Kipping (*Proc. Chem. Journ.* 1892, 107—109). Wird Phenylpropionsäure mit Phosphorpentoxyd erhitzt, so entsteht ein braunrothes, harziges Reactionsproduct, aus welchem bisher dreierlei Substanzen isolirt werden konnten: nämlich zunächst ein Kohlenwasserstoff, $C_{18}H_{12}$, welcher in den gewöhnlichen Lösungs-

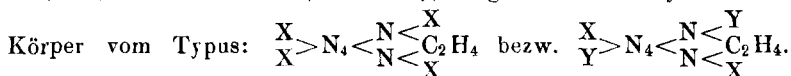
mitteln unlöslich und nur in siedendem Xylol löslich ist, daraus in hellgelben Platten anschießt und bei 250° noch nicht schmilzt. Mit Chromsäuremischung geht er in das tiefgelbe Chinon $C_{18}H_{10}O_2$ über, für welches ein Lösungsmittel bisher noch nicht gefunden wurde; durch Brom entsteht das aus Xylol in mikroskopischen Nadeln krystallisirende Dibromid, $C_{18}H_{10}Br_2$. Die zweite, neben dem Kohlenwasserstoff dargestellte Verbindung entsteht in sehr geringer Menge; sie hat Keton- oder Aldehydnatur und wurde in Gestalt ihres nadelförmigen Hydrazons (Schmp. 127—128°) isolirt. Sie ist vermuthlich das Ketohydrinden $C_6H_4 < \begin{smallmatrix} CH_2 \\ CO \end{smallmatrix} > CH_2$. In dritter Linie wurde neben den beiden genannten Verbindungen ein organisches Derivat der Phosphorsäure aufgefunden.

Foerster.

Metallderivate des Acetylen, von R. T. Plimpton (*Proc. Chem. Soc.* 1892, 109—111). Die Silberverbindung des Acetylen fällt aus verdünnter ammoniakalischer Silbernitratlösung hellgelb aus; die aus stärkeren Lösungen sich abscheidende gelbe, käsig Substanz hat die Neigung, weiß und weniger voluminös zu werden. In beiden Fällen reißt der Niederschlag leicht Silberoxyd mit nieder. Reiner entsteht er, wenn man Acetylen in eine Silberacetatlösung leitet, welche dadurch vollständig zersetzt wird. Die Analysen des so gewonnenen und über Schwefelsäure getrockneten Acetylen-silbers führen zu Werthen, welche zwischen den für die Formeln $C_2Ag_2 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ und $C_2Ag_2 \cdot \frac{1}{3}H_2O$ berechneten liegen. Aus wässriger, zehntelnormaler Silbernitratlösung setzt Acetylen $\frac{4}{5}$ der darin vorhandenen Salpetersäure in Freiheit, während auch der ausfallende Niederschlag salpetersäurehaltig ist; in noch viel höherem Maasse ist dies für die aus alkoholischer Silbernitratlösung durch Acetylen ausfallenden Niederschläge der Fall. Die Zusammensetzung der aus Silbernitratlösungen entstehenden Fällungen wurde als zwischen den Formeln $3C_2Ag_2$, $2AgNO_3$, Aq und C_2Ag_2 , $2AgNO_3$, Aq liegend gefunden; der letzteren Formel entspricht der aus alkoholischer Lösung erhaltene Niederschlag. Aus einer Silbersulfatlösung, welche 0.2 g Ag_2SO_4 in 100 ccm enthielt, wurde durch Acetylen die Verbindung $2C_2Ag_2$, Ag_2SO_4 , Aq niedergeschlagen. — Aus Mercuriacetatlösung fällt Acetylen einen weissen, gegen Ende der Fällung grau werdenden Niederschlag, welcher, mit Alkohol gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet, der Formel $3HgO$, $2C_2H_2$ entspricht und weder explosiv ist, noch durch Salzsäure unter Abscheidung von Acetylen zersetzt wird. Anders verhält sich Merkuroacetat. Wird dieses frisch bereitet und in Wasser suspendirt, so geht es durch eingeleitetes Acetylen in eine graue Substanz über, welche beim Erhitzen detonirt, und aus welcher durch Salzsäure Acetylen in Freiheit gesetzt wird. Durch Einwirkung von Jod entsteht aus diesem Körper, wie aus Acetylen-silber, Dijodacetylen.

Foerster.

Aethylderivate von Diazoamidoverbindungen, von R. Meldola und F. W. Streatfield (*Proc. Chem. Soc.* 1892, 119—120). Aehnlich wie Alkylhaloide bei Gegenwart von Alkali substituierend auf Diazoamidoverbindungen einwirken (vergl. *diese Berichte* 21, Ref. 714; 22, Ref. 739 und 23, Ref. 590), so giebt auch Aethylenbromid



Es wird vorläufig mitgetheilt, dass bei der Einwirkung von Aethylenbromid auf Diazoamidoparatoluol dunkelgelbe Nadeln vom Schmp. 116 bis 117°, aus Aethylenbromid und Diazoamidoparabrombenzol gelbgrüne Nadeln vom Schmp. 147° erhalten wurden, und dass die aus Metantranilin und Parabromanilin entstehende gemischte Diazoamidoverbindung durch Aethylenbromid in bräunliche Nadeln vom Schmp. 152° verwandelt wird. Diese neuen Verbindungen sind sehr stabil, werden aber durch särke Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt, indem wahrscheinlich substituirte Aethyldiamine entstehen.

Foerster.

Beiträge zu einem internationalen Nomenclaturprincip. Nomenclatur ringförmiger Verbindungen, von H. E. Armstrong (*Proc. Chem. Soc.* 1892, 127—131). Nach kurzer Kritisirung einiger Besthlüsse der Genfer Nomenclaturconferenz macht der Verf. einige Vorschläge zur Benennung ringförmiger Verbindungen. Die Namen aller ungesättigten, ringförmigen Verbindungen sollen darnach auf »phen«, die der gesättigten auf »phau« endigen, wobei die Zahl der Ringglieder durch ein Präfix anzugeben wäre. Das Benzol würde dann Hexaphen, oder zweckmäßiger einfach Phen zu nennen sein, das Hexamethylen Hexaphau, das Trimethylen Triphau. Als weitere Beispiele für die Anwendung des vorgeschlagenen Nomenclaturprincips können folgende dienen: Pyridon wäre 1.4-Imidoketophen, Chinon 1.4-Diketophen, Anthrachinon Dipheno-1.4-diketophen, Thiophen Thiopentaphen, Indol Phenazopentaphen, γ -Butyrolacton 1.2-Oxyketopentaphau zu nennen.

Foerster.

Eine Methode zur Bestimmung der NH₂-Gruppen in gewissen organischen Basen, von R. Meldola und E. M. Hawkins (*Proc. Chem. Soc.* 1892, 133—134). Die üblichen Methoden zur Bestimmung der Anzahl der NH₂-Gruppen in organischen Basen geben nicht immer befriedigende Resultate. Unter solchen Umständen empfiehlt es sich gelegentlich, zu dem genannten Zwecke die zu untersuchenden Basen in Azoimide überzuführen, deren hoher Stickstoffgehalt sehr geeignet ist, einen Schluss auf die Anzahl der vorhandenen NH₂-Gruppen zuzulassen. In diesem Sinne wurde das *p*-Diamidoazobenzol untersucht, welches durch Diazotirung von *p*-Nitranilin, Combinirung mit β -Naphtholdisulfosäure und Reduction des erhaltenen

Farbstoffs mit Soda und Traubenzucker dargestellt wurde. Das Tetrazoperbromid bildet ein orangefarbenes, krystallinisches Pulver, welches durch mehrstündige Behandlung mit verdünntem Ammoniak in das Didiazoimid übergeht. Dasselbe (Schmp. 142°) krystallisirt aus Alkohol in silberglänzenden Blättchen, besonders schön aus heissem Eisessig.

Foerster.

Die Existenz zweier Acetaldoxime. II. Mittheilung, von W. R. Dunstan und T. S. Dymond (*Proc. Chem. Soc.* 1892, 135—137). Die Verf. haben die beiden von ihnen aufgefundenen Acetaldoxime vom Schmp. 46.5 und 13° (vergl. *diese Berichte* 25, Ref. 676) weiter untersucht. Dabei zeigte sich, dass die bei 13° erstarrende Substanz nicht einheitlich war, indem der fest gewordene Antheil das α -Acetaldoxim vom Schmp. 46.5 war; man muss also die früher beschriebene, sogen. β -Modification als eine Lösung von α -Acetaldoxim in der β -Verbindung auffassen. Sobald man versucht, die letztere rein darzustellen, lagert sich stets ein Theil in die α -Verbindung um, indem die bei 13° erstarrende Mischung entsteht. Wird ein viel von der β -Verbindung enthaltendes Acetaldoxim mit Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid behandelt, so bildet sich Acetonitril, eine Beobachtung, welche für das flüssige Acetaldoxim nicht neu ist. Wird aber α -Acetaldoxim bei guter Abkühlung in Essigsäureanhydrid langsam eingetragen und die Flüssigkeit nach einigen Stunden in eine schwache Alkalilösung gegossen, so scheidet sich eine nicht krystallisirbare Flüssigkeit ab, welche offenbar die Acetylverbindung des α -Acetaldoxims ist. Es liegen also bei den Acetaldoximen ganz ähnliche Verhältnisse vor, wie bei den Benzaldoximen, nur dass hier die beiden Isomeren viel beständiger sind.

Foerster.

Die Dissociationsconstanten organischer Säuren, von J. Walker (*Proc. Chem. Soc.* 1892, 137). Die Einführung einer Alkylgruppe in die Kohlenstoffkette der Pimelinsäure hat geringen Einfluss auf die Stärke der Säure. Schliesst man eine Kohlenstoffkette, indem man also zu Polymethylenderivaten übergeht, so ist eine solche Veränderung von keiner nennenswerthen Aenderung in der Dissociationsconstanten begleitet. Die Constanten von Tricarballysäure, Aconitsäure und Citronensäure bilden eine ähnliche Reihe wie diejenigen von Bernsteinsäure, Fumarsäure und Aepfelsäure, nur sind jene entsprechend der grösseren Zahl vorhandener Carboxylgruppen erheblich höher als diese. Ferner zeigte sich, dass die Gruppe $\cdot\text{COOCH}_3$ einen etwas ausgeprägter sauren Charakter besitzt als $\cdot\text{COOC}_2\text{H}_5$.

Foerster.

Ueber eine Untersuchung der Producte, welche bei der trockenen Destillation von Kleie mit Kalk erhalten werden, ist eine vorläufige Mittheilung von W. F. Laycock und F. Klingemann (*Proc. Chem. Soc.* 1892, 138) gemacht worden.

Foerster.

Die Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Acetorthotoluidid und Acetparatoluidid, von W. P. Wynne (*Proc. Chem. Soc.* 1892, 139—140, *Journ. Chem. Soc.* 1892, 1042—1082). Wird Acetorthotoluidid in Schwefelkohlenstoff suspendirt, so entsteht unter der Einwirkung von Sulfurylchlorid fast ausschliesslich 1, 2, 5-Metachloracetorthotoluidid. Das entsprechende 1, 2, 5-Dichlortoluol (Sdp. 200° bei 700 mm Druck) wird rein erhalten aus dem gereinigten Kaliumsalz der 1, 2, 5-Dichlortoluolsulfosäure. Bei der Sulfonirung mit 10 pCt. Anhydrid enthaltender Schwefelsäure bei 70—100° giebt 1, 2, 5-Dichlortoluol nur eine Sulfosäure, deren Baryumsalz mit 1H₂O, deren Kalium- und Natriumsalz mit 1½H₂O krystallisiren, und deren Chlorid breite Tafeln vom Schmp. 43° giebt. — Wird Acetparatoluidid mit dem gleichen Gewicht Sulfurylchlorid in Schwefelkohlenstoff behandelt, so entsteht hauptsächlich 1, 3, 4-Metachloracetparatoluidid neben kleinen Mengen 1, 3, 4, 5-Dichloracetparatoluidid und höher chlorirten Producten. Führt man das rohe Reactionsproduct in die entsprechenden Chlortoluidine und diese nach der Sandmeyer'schen Methode in Chlortoluole über, so kann man in dieser Gestalt die einzelnen Verbindungen des Reactionsproductes theils durch Destillation, theils durch Sulfonirung von einander trennen. Parachlortoluol nämlich lässt sich schon durch Behandeln mit reiner Schwefelsäure sulfoniren, während 1, 3, 4-Dichlortoluol erst durch eine 5 pCt. Anhydrid enthaltende Schwefelsäure, 1, 3, 4, 5-Trichlortoluol dagegen erst durch eine solche mit 10 pCt. Anhydrid sulfonirt wird. Beide geben hierbei nur je eine Sulfosäure, 1, 3, 4-Dichlortoluolsulfosäure giebt ein Ba-Salz + 2H₂O, ein K- bzw. Na-Salz + H₂O und ein Chlorid vom Schmp. 82°. 1, 3, 4, 5-Trichlortoluolsulfosäure ist durch ein Ba-salz mit 1H₂O, ein K- und Na-salz mit je ½H₂O und ein Chlorid vom Schmp. 88° charakterisirt. Aus den gereinigten Kalisalzen dieser Säuren wurden 1, 3, 4-Dichlortoluol (Sdp. 207° bei 764 mm Druck) und 1, 3, 4, 5-Trichlortoluol (Schmp. 42.5°, Sdp. 245.5—247° bei 768 mm Druck) im Zustande der Reinheit dargestellt. — Ortho- und Metachlortoluol scheinen bei Behandlung mit reiner Schwefelsäure bei 60° nur je eine Sulfosäure zu bilden: die Orthochlortoluolsulfosäure giebt ein Ba-Salz + 2H₂O, ein K-(Na-) Salz mit ½H₂O und ein Chlorid vom Schmp. 59° und die Metachlortoluolsulfosäure ein Ba- (K- und Na-) Salz mit 1H₂O und ein bei 53° schmelzendes Chlorid. Parachlortoluol wird schwerer sulfonirt als seine Isomeren; es giebt dabei zwei Sulfosäuren, unter denen 1, 2, 4-Parachlortoluolsulfosäure in geringerer Menge vorhanden ist.

Foerster.

Studien über die Einwirkung von Brom auf Toluol. Darstellung und Eigenschaften von Ortho- und Parabromtoluol und von den davon sich ableitenden Dibromtoluolen. Ortho-

und **Parabromtoluolsulfosäuren**, von A. K. Miller (*Proc. Chem. Soc.* 1892, 155, *Journ. Chem. Soc.* 1892, 1023—1035). Beim Bromiren von Toluol unter gänzlichem Ausschluss des Lichtes gelang es, ein von Benzylbromid ganz freies Reactionsproduct zu erhalten. Die Trennung des darin enthaltenen *o*- und *p*-Bromtoluols mittels ihrer Sulfosäuren ist keine vollständige; zu reinem *p*-Bromtoluol (Schmp. 28.5°, Sdp. 185—185.5°) gelangte Verf. aus sorgfältig umkrystallisirten *p*-bromtoluolsulfosauren Salzen, zu reinem *o*-Bromtoluol durch Bromirung von *p*-Toluolsulfosäure und durch Hydrolyse der dabei allein entstehenden *o*-Bromtoluol-*p*-sulfosäure, deren K-Salz wasserfrei und deren Ba-Salz mit 2H₂O krystallisirt. Sulfoirt man *o*-Bromtoluol, so entsteht, wie schon früher von Hübner und Post gefunden wurde, *o*-Bromtoluolmetasulfosäure (CH₃, Br, SO₃H = 1, 2, 5), daneben entsteht aber in geringer Menge noch eine isomere Sulfosäure, deren leichter lösliches Ba-Salz 1H₂O enthält, und welche die Constitution CH₃, Br, SO₃H = 1, 2, 6 hat. — Wird *p*-Bromtoluol bromirt, so entsteht hauptsächlich *m-p*-Dibromtoluol, daneben *o-p*-Dibromtoluol. Letzteres bildet sich auch aus *o*-Bromtoluol in geringerer Menge; das Hauptproduct dabei ist *o-m*-Dibromtoluol (CH₃, Br, Br = 1, 2, 5). Neben diesen Dibromtoluolen wurde aus *p*-Bromtoluol auch 1, 2, 4, 5-Tribromtoluol erhalten.

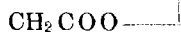
Foerster.

Bemerkung über die Constitution von Nevile und Winther's Orthotoluidinsulfosäure und über die Säuren, welche durch Sulfonirung von Orthochlor- und Orthobromtoluol entstehen, von W. P. Wynne (*Proc. Chem. Soc.* 1892, 155, *Journ. Chem. Soc.* 1892, 1036—1042). Wird Nevile und Winther's *o*-Toluidinsulfosäure nach der Sandmeyer'schen Methode in die entsprechende chlorirte bezw. bromirte Säure verwandelt, so sind diese identisch mit denjenigen Säuren, welche durch Sulfonirung von *o*-Chlor- bezw. *o*-Bromtoluol entstehen. Wird in die genannte *o*-Toluidinsulfosäure ein Atom Brom eingeführt und diese Monobromtoluidinsulfosäure alsdann nach der Sandmeyer'schen Methode in Dibromtoluolsulfosäure verwandelt, so lässt sich die letztere durch Eliminirung der SO₃H-Gruppe in 1, 2, 3-Dibromtoluol verwandeln. Da nun Nevile und Winther ihre *o*-Toluidinsulfosäure in *m*-Toluolsulfosäure überführen konnten, und da ferner, wie eben gezeigt ist, der Ort 3 durch Brom ersetzt werden kann, so muss in der in Rede stehenden Säure die SO₃H-Gruppe den Ort 5 einnehmen; damit ist die bisher schon als wahrscheinlich erachtete Constitution von Nevile und Winther's *o*-Toluidinsulfosäure: CH₃, NH₂, SO₃H = 1, 2, 5 sicher bewiesen, und in der *o*-Toluidinbromsulfosäure ist das Brom an Stelle 3 im Benzolkern getreten. Gleichzeitig ist hierdurch angesichts der eingangs erwähnten Thatsache auch dargethan, dass die aus *o*-Chlor-

bezw. *o*-Bromtoluol entstehenden Sulfosäuren (vergl. die beiden vorhergehenden Referate) die Constitution $\text{CH}_3, \text{Cl}(\text{Br})\text{SO}_3\text{H} = 1, 2, 5$ besitzen.

Foerster.

Anhydroderivate der Citronensäure und der Aconitsäure, von T. H. Easterfield und W. J. Sell (*Proc. Chem. Soc.* 1892, 153, *Journ. Chem. Soc.* 1892, 1003—1012). Wird Anhydrocitronensäure mit Acetylchlorid behandelt, so entsteht Acetanhydrocitronensäure, $\text{COOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{OC} \cdot \text{OCH}_3)\text{CO}$, welche aus Aether in kurzen



Prismen vom Schmp. 115° krystallisirt, und bei weiterem Erhitzen unter gewöhnlichem Druck in Citraconsäureanhydrid, unter einem Druck von 30 mm jedoch in Itaconsäureanhydrid übergeht. Lässt man Anilin auf die ätherische Lösung der Substanz einwirken, so entsteht Citrodianilsäure vom Schmp. 183° . Die Angabe von Pebal, dass diese Säure bei 153° schmilzt, ist zu berichtigen, da auch ein nach seinem Verfahren hergestelltes Präparat der Säure den oben genannten Schmelzpunkt besass. Vergl. hierzu auch Klingemann (*diese Berichte* 22, 983 und 26, Ref. 542), welcher die Acetanhydrocitronensäure schon darstellte und in ihrem Verhalten zu Anilin untersuchte. Diese Säure giebt bei der Hydrolyse Acetylcitronensäure; durch alkoholisches Kali wird sie in Aconitsäure verwandelt, worin beiläufig die beste Methode zur Darstellung dieser Säure besteht. Kocht man Aconitsäure mit überschüssigem Acetylchlorid, so geht sie in Aconitsäureanhydrid über, welches farblose, zerfliessliche Octaëder bildet. Dieses Anhydrid giebt ebenso wie die Acetanhydrocitronensäure beim Behandeln mit Ammoniak Citrazinsäure, welche aber aus Tricarballysäure und Ammoniak nicht erhalten werden konnte, offenbar, weil in diesem Falle die Entstehung einer doppelten Bindung schwierig ist.

Foerster.

Disubstituirte Thiocarbazine, von A. E. Dixon (*Proc. Chem. Soc.* 1892, 153—154, *Journ. Chem. Soc.* 1892, 1012—1023). Die von W. Marckwald (*diese Berichte* 25, 3098) mitgetheilte Beobachtung, dass gewisse Thiocarbazine in zwei, bei verschiedenen Temperaturen schmelzenden Modificationen existiren, ist bei der Fortsetzung der früheren Untersuchungen des Verf. (*diese Berichte* 22, Ref. 750 und 23, Ref. 498) auch von diesem wiederholt gemacht worden. Hinsichtlich des *p*-Tolylphenylsemithiocarbazids und des Phenyl-*p*-tolylsemithiocarbazids wurden die Beobachtungen Marckwalds bestätigt. *o*-Tolyl-*p*-tolylsemithiocarbazid schmilzt, bei gelinder Wärme dargestellt, bei 130 — 131° , wird dann alsbald wieder fest und schmilzt nun bei 162 — 163° . Letztere Modification erhält man direct, wenn man bei der Darstellung des Semithiocarbazids *o*-Tolylsenföl und *p*-Tolylhydrazin in siedender, alkoholischer Lösung auf einander wirken lässt. Di-*p*-Tolylsemithiocarbazid zeigt ein gleiches

Verhalten, und die beiden Modificationen schmelzen bei 125° bzw. 153—154°. Benzylphenylsemithiocarbazid schmilzt bei 115—116°; erhitzt man aber seine alkoholische Lösung mit einer Spur Salzsäure, so steigt der Schmp. der Verbindung auf 163°. Weiterhin wurden noch folgende Semithiocarbazide dargestellt, an denen jedoch stets nur ein Schmelzpunkt beobachtet wurde: *p*-Tolyl-*o*-semithiocarbazid, Schmp. 141—142°; Di-*o*-tolylsemithiocarbazid, Schmp. 148—149°; α -Naphthylphenylsemithiocarbazid, Schmp. 183°; Phenyl- β -naphthylsemithiocarbazid, Schmp. 184—184.5° (die beiden letzteren Körper wurden schon von Freund [*diese Berichte* 24, 4190 und 4180] dargestellt, doch hat derselbe von den genannten weit abweichende Schmelzpunkte an ihnen beobachtet); β -Naphthylphenylsemithiocarbazid, Schmp. 190—191°; Benzyl-*p*-tolylsemithiocarbazid, Schmp. 120—121°.

Foerster.

Ueber die Methyläther der Camphersäure, von J. Walker (*Proc. Chem. Soc.* 1892, 156, *Journ. Chem. Soc.* 1892, 1088—1096). Es sind die beiden Camphersäuremonomethyläther, sowie der Camphersäuredimethyläther dargestellt worden und dabei die darüber schon gemachten Angaben von Brühl und Braunschweig und von Haller bestätigt worden. Die Grösse der Dissociationsconstanten der Camphersäuremonomethyläther und der Camphersäure stimmt zu der Annahme, dass die Camphersäure eine Dicarbonsäure ist (siehe auch *diese Berichte* 26, 600).

Foerster.

Die hydrolytische Function der Hefe. II, von J. O'Sullivan (*Proc. Chem. Soc.* 1892, 147; *Journ. Chem. Soc.* 1892, 926 bis 943). Die bei der Fortsetzung der früheren Untersuchungen (*diese Berichte* 25, Ref. 689) gewonnenen Ergebnisse werden folgendermaassen zusammengesetzt: 1. Die hydrolytische Wirkung der Hefe verläuft zwischen 12° und 20° wie eine einfache chemische Umsetzung, unbeeinflusst durch Luft oder Kohlensäure. 2. Eine Kurve, welche die hydrolytische Wirkung der Hefe in ihrer Beziehung zur Zeit darstellt, verläuft ähnlich wie diejenige, welche das gleiche Verhältniss für Invertase unter den günstigsten Bedingungen der Acidität ausdrückt (*diese Berichte* 23, Ref. 748). Diese Kurve weicht ab von der geraden Linie, durch welche der zeitliche Verlauf der alkoholischen Gährung dargestellt wird. 3. Irgend welcher Eingriff, welcher die natürliche Acidität der Hefezelle vermehrt oder vermindert, beeinträchtigt ihre Wirkung. Doch kann die Hefe eine Quantität Kali, welche ihre hydrolytische Wirkung ganz aufzuheben im Stande ist, neutralisiren; alsdann stellt die Hefe ihre Acidität wieder her, und die Hydrolyse beginnt auf's Neue. 4. Die gesammte Invertase der Hefezellen gelangt zur Wirkung, sobald der Rohrzucker mit der Hefe in Berührung gebracht ist, und fährt fort zu wirken, solange die Hydrolyse weiter vor sich geht. 5. Die Kraft, welche Hefe besitzt,

alkoholische Gährung hervorzurufen, wird nicht beeinflusst dadurch, dass dieselbe schon zur Hydrolyse von Rohrzucker verwendet wurde. Dies ist jedoch der Fall, wenn die hydrolytische Wirkung der Hefe im ersten Augenblick in Gegenwart von Luft oder Kohlensäure vor sich ging.

Foerster.

Physiologische Chemie.

Ein Beitrag zur Chemie und Physiologie der Blätter, von H. Brown und H. Morris (*Journ. chem. Soc.* 1893, 1, 604—677). In der vorliegenden Abhandlung, in welcher eine vollständige Uebersicht der einschlägigen Literatur gegeben wird, kommen die Verf. zu dem Resultat, dass, wenn auch das lebende Protoplasma an den ersten Stadien der Umsetzung der Stärkekörner theilhaftig ist, doch, nachdem die Stärke in den Zustand der löslichen Stärke ibergefuhrt ist, die weitere Umsetzung durch ein diastatisches Ferment oder Enzym vollzogen wird. Zu dieser Annahme zwingt vor Allem die Auffindung von Maltose neben Rohrzucker, Dextrose und Lävulose. Bezuglich der Reihenfolge der im Blatt verlaufenden Prozesse wird angenommen, dass der Rohrzucker das erste Product ist, und dass dieser, wenn er sich bis zu einer gewissen Menge im Zellsaft und im Protoplasma angehäuft hat, in Stärke umgewandelt wird, welche, ein bestandigerer Reservestoff als der Rohrzucker, erst dann, wenn der letztere fast aufgebraucht ist, umgesetzt wird, u. z. zu Maltose. Neben diesen Processen würde die Umwandlung von Rohrzucker in Invertzucker hergehen.

Schotten.

Analytische Chemie.

Ueber Fleitmann's Nachweis von Arsen, von J. Clark (*Journ. chem. Soc.* 1893, 1, 884—885). Arsensäure liefert beim Erhitzen mit Natronlauge und Aluminium keinen Arsenwasserstoff, und die von H. Fresenius (*Zeitschr. f. anal. Chem.* 12, 312) beobachtete Reaction dürfte von einer Beimengung von arseniger oder phosphoriger Säure herruhren. Auch bei der Behandlung mit Natriumamalgam liefert Arsensäure keinen Arsenwasserstoff.

Schotten.