

und die Schmelze mit Salpetersäuremonohydrat und Flusssäure auszieht, oder zweckmässiger, indem man 12 Th. Kohle mit 28 Th. Silicium im elektrischen Ofen erhitzt und das Gemisch zunächst mit den genannten Säuren und dann mit einem Gemisch von Salpetersäure und Kaliumchlorat behandelt; die so erhaltenen Krystalle sind meist gelb und können (bei Anwendung möglichst eisenfreien Siliciums) völlig klar sein, zuweilen auch saphirblau erscheinen. 2. Durch Krystallisation aus geschmolzenem Eisen, indem man Siliciumeisen mit überschüssigem Silicium oder ein Gemisch von Eisen, Kieselsäure und Kohle im elektrischen Ofen erhitzt und die Schmelze zunächst mit Königswasser, dann mit den oben genannten Mitteln behandelt: 3. durch Reduction der Kieselsäure mit Kohle im elektrischen Ofen: 4. durch Einwirkung von Kohlenstoffdampf auf Siliciumdampf, indem man den unteren Theil eines länglichen Kohletiegels, welcher einen Regulus von Silicium enthält, im elektrischen Ofen möglichst hoch erhitzt. — Das Kohlenstoffsilicium, CSi , ist, wenn eisenfrei, farblos; die Krystalle bilden zuweilen reguläre Sechsecke (s. Zeichnung im Orig.), wirken auf polarisirtes Licht, haben $d = 3.12$, ritzen Chromeisen und Rubin, werden weder von Sauerstoff noch von Schwefel bei 1000° , von Chlor nur oberflächlich bei 600° und völlig bei 1200° , nicht von schmelzendem Kaliumnitrat oder -chlorat, Königswasser, Flusssäure, dagegen von Bleichromat allmählich verbrannt und von schmelzendem Kaliumhydrat unter Bildung von Carbonat und Silicat zerstört.

Gabriel.

Organische Chemie.

Untersuchungen über die Naphtalsäure und ihre Derivate, von G. F. Jaubert (*Archives des sciences phys. et nat.* 29, 141—161). Die Naphtalsäure wurde im Wesentlichen nach der von Graebe und Gfeller (*diese Berichte* 25, 652) angegebenen Methode durch Oxydation des Acenaphtens hergestellt und durch Erhitzen auf 120° in ihr Anhydrid übergeführt. Dasselbe, welches sich am besten aus starker, heisser Salpetersäure umkrystallisiren lässt, wird von Brom, Chlor, Phosphorpentachlorid und rauchender Salpetersäure nicht verändert. Dampft man es wiederholt mit starkem Ammoniak ab, so geht es in Naphtalimid (Schmp. 300°) über, welches durch Sublimation oder durch Krystallisation aus concentrirter Salpetersäure gereinigt wird. Sein Kalium- und Natriumsalz bilden kleine, in

Alkohol schwer lösliche Nadelchen. Werden diese Salze bei 160° mit Jodalkylen, oder wird das Naphtalsäureanhydrid bei 100° mit Basen digerirt, so entstehen die Aether des Naphtalimids. Es wurden dargestellt Methylnaphtalimid (Schmp. 205°), Aethylnaphtalimid (Schmp. 148°), Phenylnaphtalimid (Schmp. 202°), Benzylnaphtalimid (Schmp. 196.6°) und Orthotolylnaphtalimid (Schmp. 214.2°); zur Reinigung wurden diese Körper zweckmässig aus Alkohol umkrystallisirt, wobei sie in Nadelchen anschliessen; auch mit Hülfe von Sublimation gelingt unter Umständen die Abscheidung von Verunreinigungen. Behandelt man Naphtalsäureanhydrid mit Hydroxylaminchlorhydrat und Soda in wässriger Lösung, so entsteht Naphtaloxim, $C_{10}H_6 \begin{matrix} \text{CO} \\ < \\ \text{CO} \end{matrix} N.OH$ (Schmp. 284°), welches einen in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, ausser in Wasser, löslichen weissen Körper vorstellt und sehr leicht mit Basen roth gefärbte, gut krystallisirende Salze giebt. Die entsprechenden Aether sind ungefärbt; der Methyläther schmilzt bei 211°, der Aethyläther bei 160°, beide lösen sich in Alkohol und Aether, nicht aber in Wasser. Ebenso wie Phtalsäureanhydrid (*diese Berichte* 21, 1617) reagirt auch Naphtalsäureanhydrid mit Phenylhydrazin bei etwa 170° und giebt das aus Eisessig in dicken Nadeln krystallisirende Naphtalphenylhydrazon (Schmp. 218.5°), welches leicht ein in weissen Blättchen vom Schmp. 230° krystallisirendes Acetylderivat und ein Benzoylderivat vom Schmp. 230.5° giebt. Die Angaben aller hier genannten Schmelzpunkte sind corrigirte.

Foerster.

Ueber Parazophenylene, Chinonimide und Derivate, von E. Bandrowski (*Anzeiger d. Akad. d. Wissensch. in Krakau* 1893, 124—127). Verf. hat nach den von ihm früher angegebenen synthetischen Methoden (*diese Berichte* 20, Ref. 719 und 21, Ref. 434 und 656) zunächst durch Oxydation der entsprechenden *p*-Phenylderivate mit Quecksilberoxyd in Benzol Di-*p*-tolyl-*p*-azophenylene, $C_6H_4(NC_6H_4CH_3)_2$ und Di-*o*-tolyl-*p*-azophenylene dargestellt; ersteres bildet bronzefarbige Krystallblätter vom Schmp. 122°, letzteres dunkelrothe, grünschimmernde Krystalle vom Schmp. 86°. Durch Oxydation von *o*-Tolyl-*p*-amidophenol entsteht Chinonorthotolylimid, hochrothe Krystalle vom Schmp. 65°. Wie auch schon früher gezeigt, verhalten sich diese Chinonimide und Parazophenylene Anilinen gegenüber ganz wie Chinone (*diese Berichte* 21, Ref. 656). Durch Erhitzen mit Anilin oder Toluidin wurden aus Chinonimiden folgende neuen Körper dargestellt: $C_6H_2.O.(NC_6H_4CH_3).(NH C_6H_5)_2$ Schmp. 135—136°; $C_6H_2.O.(NC_6H_4CH_3)_2.(NH C_6H_5)_2$, Schmp. 134—135°; $C_6H_2.O.(NC_6H_4CH_3).(NH C_6H_4CH_3)_2$, Schmp.

176—178°; $C_6H_2 \cdot O \cdot (NC_6H_4CH_3)_2 \cdot (NHC_6H_4CH_3)_2$, Schmp. 170°. Dieselben werden aus dem rohen Reactionsproduct mit Weingeist ausgefällt, aus diesem umkrystallisirt, und bilden ziegelrothe bis violetterothe Körper. Aus Azophenylenen und Anilinen wurden bei 130° folgende Azophenine neu erhalten: $C_6H_2 \cdot (NC_6H_5)_2 \cdot (NHC_6H_4CH_3)_2$, Schmp. 235°; $C_6H_2 \cdot (NC_6H_5)_2 \cdot (NHC_6H_4CH_3)_2$, Schmp. 186—187°; $C_6H_2 \cdot (NC_6H_4CH_3)_2 \cdot (NHC_6H_5)_2$, Schmp. 236—237°; $C_6H_2 \cdot (NC_6H_4CH_3)_2 \cdot (NHC_6H_5)_2$, Schmp. 205—207°; $C_6H_2 \cdot (NC_6H_4CH_3)_2 \cdot (NHC_6H_4CH_3)_2$, Schmp. 254—256°; $C_6H_2 \cdot (NC_6H_4CH_3)_2 \cdot (NHC_6H_4CH_3)_2$, Schmp. 208°; $C_6H_2 \cdot (NC_6H_4CH_3)_2 \cdot (NHC_6H_4CH_3)_2$, Schmp. 211—213°; $C_6H_2 \cdot (NC_6H_4CH_3)_2 \cdot (NHC_6H_4CH_3)_2$, Schmp. 168°. Das Reactionsproduct wird jedesmal mit Weingeist gefällt und nöthigenfalls aus Benzol umkrystallisirt; in concentrirter Schwefelsäure lösen sich die Körper mit violetter Farbe, welche beim Erhitzen auf 250—300° in Kornblumenblau umschlägt; nach dem Verdünnen mit Wasser erscheint eine höchst charakteristische braun-kirschrothe Fluorescenz. Foerster.

Ueber einen krystallisirten Bestandtheil der Früchte von *Picramnia Cambotta* Engl., von B. Grützner (*Chem.-Ztg.* 17, 879). Aus den Früchten von *Picramnia Cambotta* Engl., welche als Specificum gegen Sumpffieber bekannt sind, konnte Peckolt eine bei 50.5° schmelzende, krystallisirte Substanz isoliren, welche er Picramnin nannte. Dieselbe ist das Triglycerid einer ungesättigten Säure $C_{18}H_{32}O$, über deren Natur nichts Näheres ermittelt wurde. Vergl. Arnaud, *diese Berichte* 25, Ref. 109. Foerster.

Notiz über die elektrolytische Reduction der Nitrobenzoesäuren, von G. Hostmann (*Chem.-Ztg.* 17, 1099). *o*-Nitrobenzoesäure wird, in der 100fachen Gewichtsmenge Wasser gelöst, bei 90° durch den elektrischen Strom zum Theil zu Anthranilsäure, zum Theil zu Azo- und Hydrazo-*o*-benzoesäure reducirt. *m*-Nitrobenzoesäure in 2-procentiger heißer Lösung liess sich durch den elektrischen Strom ebenso wenig zur Amidosaure reduciren, wie *p*-Nitrobenzoesäure in 2-procentiger Lösung in 50-procentigem Alkohol. In beiden Fällen entstehen die schwer löslichen Azosäuren. Der Lösung wurde stets etwas Schwefelsäure zugesetzt, die Spannung am Bade schwankte zwischen 12 und 20 Volt, die Stromstärke betrug 6 Amp. Vergl. auch *diese Berichte* 26, 990, 1844 und Ref. 328. Foerster.

Ueber die Kohlenhydrate der Kaffeebohnen, von E. Schulze (*Chem.-Ztg.* 17, 1263). In den vom Verf. untersuchten Kaffeebohnen fand sich Rohrzucker und drei Kohlenhydrate, von denen eines eine Pentose, ein anderes Galactose und ein drittes Mannose bei der Hy-

droyse giebt. Das letztere zeigt in mehrfacher Hinsicht die Reactionen der Cellulose und wird daher vom Verf. als Mannoso-Cellulose bezeichnet; von der eigentlichen Cellulose unterscheidet sie sich, wie E. Gilson fand, dadurch, dass sie aus ihrer Lösung in Kupferoxydammoniak nicht durch Kohlensäure gefällt wird, und dass sie durch Chlorzinkjod nicht blau gefärbt wird. Auch gewöhnliche, in Traubenzucker überzuführende Cellulose findet sich in den Kaffeebohnen. Vergl. auch *diese Berichte* 24, Ref. 530 und 26, Ref. 59. Foerster.

Ein Beitrag zur Holzverkohlung, von J. Sartig (*Chem.-Ztg.* 17, 1269). Es werden Angaben über die Ausbeuten gemacht, welche an Holzkohle, Essigsäure, Holzgeist und Theer bei der Verkohlung von Buchenholz und Birkenholz im Grossbetriebe erhalten wurden. Foerster.

Zur Kenntniss des rectificirten Holzeßigs, von G. Buchner (*Chem.-Ztg.* 17, 1319). Die Pharmacopoea Germanica verlangt von rectificirtem Holzeßig, dass 10 ccm desselben 100 ccm Kaliumpermanganat mit 0.1 g KMnO_4 sofort entfärben. Dieses Reductionsvermögen rührt fast allein vom Kreosotgehalt des Holzgeistes her und entspricht einem Mindestgehalt von 0.5 g Kreosot. Foerster.

Ueber den normalen primären Amylalkohol, von Louis Tissier (*Bull. soc. chim.* [3] 9, 100). Wyschnegradsky hat im Amylen aus Gährungsamylalkohol Methyläthyläthylen, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 : \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_3$, gefunden und deshalb die Anwesenheit des normalen Amylalkohols im Gährungsamylalkohol behauptet. Die Untersuchung von 16 hl Fuselöl bestätigte diese Behauptung nicht. Als activer Amylalkohol mit geschmolzenem Chlorzink behandelt wurde, erhielt man ein Product, welches sich in einen bei $118-120^\circ$ siedenden Alkohol überführen liess. Bei der Einwirkung von geschmolzenem Chlorzink auf activen Amylalkohol entsteht also durch Umlagerung im Moleküle symmetrisches Methyläthyläthylen. Schertel.

Ueber die Propylharnstoffe, von F. Chancel (*Bull. soc. chim.* [3] 9, 101—104). Vergl. *diese Berichte* 25, Ref. 729. Schertel.

Mittheilung über einige Derivate der Brenztraubensäure, von L. Simon (*Bull. soc. chim.* [3], 9, 111). Durch sorgfältige Reinigung gelang es, die Brenztraubensäure krystallisirbar zu erhalten. Im Zustande solcher Reinheit ist sie fast farblos und bildet bei ungefähr 0° sehr hübsche Krystalle, welche erst bei 9° schmelzen. Der Refractionsindex der Säure stimmt mit dem aus der bekannten Zusammensetzung abgeleiteten Werthe überein. Die Lösungs- und Neutralisationswärmen sind: $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_4 + \text{aq} : 4.4 \text{ cal.}$; $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_4 + \text{NaOHaq} : 11.0 \text{ cal.}$; $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_4 + \text{KOHaq} : 10.9 \text{ cal.}$; $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_4 + \frac{1}{2}(\text{BaO}_2\text{H}_2)\text{aq} : 12.5$. Anilin verbindet sich schon in der Kälte mit dem Aethylester der Säure und bildet zwei krystallische, gelbe Verbindungen, von

welchen die eine bei 144° , die andere bei 250° schmilzt und welche sonach verschieden sind von dem durch Nef entdeckten, bei 104° schmelzenden Anilide. Natrium reagirt lebhaft mit dem in absolutem Aether gelösten Aethylester der Brenztraubensäure. Die Arbeit wird fortgesetzt.

Schertel.

Mittheilung über die Darstellung des Brenztraubensäureamylesters, von L. Simon (*Bull. soc. chim.* [3], 9, 136). Reine, völlig entwässerte Brenztraubensäure (Schmp. 10.8°) wird mit der theoretischen Menge Amylalkohol mit Anwendung eines Rückflusskühlers einige Stunden unter vermindertem Drucke im Sieden erhalten. Man ersetzt sodann den aufsteigenden Kühler durch einen Kugelapparat nach Le Bel, verbindet mit einem absteigenden Kühler und destillirt auf dem Wasserbade sehr langsam unter 10—15 mm Druck. Zuerst geht eine geringe Menge Wasser über und dann der Amyläther, so dass fast kein Rückstand bleibt. Man gewinnt 99 pCt. der theoretischen Menge. Das günstige Ergebniss erklärt sich in folgender Weise. Anfänglich schreitet die Aetherbildung bis zu der von dem gebildeten Wasser gestatteten Grenze vor. Wird dann das Wasser abdestillirt, so finden sich Säure und Alkohol unter den günstigen Bedingungen für eine weitere Vereinigung, und weil das entstehende Wasser fortschreitend entfernt wird, so findet eine fast vollständige Aetherification statt. Verf. wird untersuchen, ob dieses Verfahren mit gleichem Erfolge in allen Fällen sich anwenden lässt, in welchen Säure, Alkohol und Aether weniger flüchtig sind, als Wasser.

Schertel.

Ueber die Triacetyl- und Tribenzoyldibromgallussäuren, von A. Biéatrix (*Bull. soc. chim.* [3] 9, 115—117). Triacetyldibromgallussäure $C_6Br_2(OC_2H_5O)_3COOH$ wurde gewonnen, als man Dibromgallussäure mit einem grossen Ueberschuss von Chloracetyl eine Stunde lang sieden liess. Das braune Reactionsproduct erhärtet bei eintägigem Stehen unter kaltem Wasser und bildet eine weisse, amorphe Masse, für welche aus der Brombestimmung die oben angeführte Formel berechnet wurde. Die Säure schmilzt bei 94 bis 95° . Die Tribenzoyldibromgallussäure erscheint ebenfalls als amorphe, weisse Masse, welche bei 95 — 96° schmilzt und mit Eisenchlorid eine grüne Färbung liefert. Es ist nicht gelungen, die Aetherification bis zu vierfach substituirtten Verbindungen zu steigern, so dass vermuthlich die von Nachbaur (*Journ. f. prakt. Chem.* 72, 431) und Priwoznik (*Bull. soc. chim.* 3, 643) beschriebenen Verbindungen nicht bestehen.

Schertel.

Ueber die Identität des Kohlenwasserstoffes C_7H_{14} aus Perseït oder Harz mit Heptanaphten (Hexahydrotoluol), von L. Maquenne (*Bull. soc. chim.* [3] 9, 129—131). Vergl. diese Berichte 25, Ref. 503.

Schertel.

Ueber die chemischen Bedingungen der Wirkung der Diastase, von J. Effront (*Bull. soc. chim.* [3] 9, 151—156). Aus einer amerikanischen Fabrik, welche Zucker aus Mais darstellt, erhielt der Verf. einen an Stickstoff reichen Rückstand, dessen wässriger Auszug die Umwandlung der Stärke durch Malzinfusion sehr beschleunigte, auch wenn er zuvor gekocht worden war, für sich allein aber Stärke weder zu verflüssigen, noch in Zucker zu verwandeln vermochte. Die Untersuchung des Rückstandes ergab einen Gehalt an Asparagin, in der Asche fanden sich Salze von Kalium, Calcium, Magnesium, Aluminium, Phosphorsäure und Schwefelsäure. In einem mit Malzaufguss versetzten Stärkekleister verlief die Bildung von Maltose um so rascher, je mehr Asparagin zugegeben worden war. In einem mit Malzinfusion und 0.04 pCt. Asparagin versetzten Stärkekleister waren bei 50° nach 1½ Stunden 58.2 pCt. Maltose gebildet, während in derselben Mischung ohne Asparagin nur 16.4 pCt. Maltose entstanden waren. Eine ähnlich günstige Wirkung wurde mit essigsaurer Thonerde und mit Alaun erzielt; nur musste der letztere zu der Mischung von Kleister und Malzaufguss gegeben werden; wurde er vorher der Malzinfusion zugemischt, so zerstörte er die Diastase. 0.015 g Phosphorsäure auf 100 g Kleister verstärken ebenfalls die Wirkung der Diastase; eine Dosis von 0.020 g beginnt bereits, nachtheilig zu wirken. Metaphosphorsäure und das saure Kalksalz vermögen, in gewissen Grenzen die Verzuckerung zu beschleunigen. Chemisch reines Chlornatrium unterstützt die Wirkung der Diastase nicht, wohl aber das Kochsalz des Handels. Natriumcarbonat ist dagegen von ungünstigem Einflusse, 0.05 g desselben auf 100 g Stärkekleister heben die Maltosebildung beinahe auf.

Schertel.

Ueber die Formamide des Alizarins, von Prudhomme und C. Rabout (*Bull. soc. chim.* [3] 9, 131—133). Die beiden Amidoalizerine werden durch Ameisensäure in Formamide umgewandelt. β -Amidoalizerin, getrocknet und feingepulvert, wird mit 10 Theilen 70 procentiger Ameisensäure mehrere Stunden erhitzt und das Reactionproduct mit Wasser gewaschen. Dasselbe wird von Kali und Natronlauge mit blauvioletter, von Ammoniak mit rothvioletter Farbe gelöst; die Lösungen scheiden bei längerem Stehen keine Lacke aus, wie die Lösungen des β -Amidoalizerins. Die zu einem Teige eingetrocknete Lösung ist gelb, während die des β -Amidoalizerins ziegelroth ist. Durch concentrirte Schwefelsäure wird das Product bei 150° unter Kohlenoxydentwicklung in β -Amidoalizerin zurückverwandelt. Es besteht also aus Dioxyanthrachinonformamid (3, 2, 1). Auf dem Wasserbade mit Glycerin und Schwefelsäure erwärmt, giebt es Alizerinblau. Mit Thonerde giebt es eine rothe, mit Chromoxyd und Eisenoxyd braune Farben. — α -Amidoalizerin liefert mit Ameisensäure Dioxyanthrachinonformamid (4, 2, 1), dessen Lösungen sich in den Farben

wenig von den Lösungen des Amidoalzarins unterscheiden. Das Formamid ist wenig löslich in Wasser.

Schertel.

Ueber die Darstellung der Schleimsäure durch Oxydation des arabischen Gummis, von E. Maumené (*Bull. soc. chim.* [3] 9, 138—142). Günstige Ausbeute an Schleimsäure wird nach dem Verf. erhalten, wenn man auf 1 Mol. Gummi 3 Mol. NO_3H anwendet und zwar in derjenigen Concentration, welche man durch Verdünnung der Säure von spec. Gew. 1.36 mit dem gleichen Gewichte Wasser erhält. Die Quantität des Gummis soll ebenfalls auf das Ergebniss Einfluss haben. Auch in Weinen kommt ein Gummi vor, welcher zu Schleimsäure oxydirt werden kann.

Schertel.

Ueber einige Kohlenwasserstoffe, Substitutionsproducte des Benzols, von P. Genvresse (*Bull. soc. chim.* [3] 9, 219—227). Leitet man Chlor in, nach Fittigs Verfahren dargestelltes, erwärmtes Propylbenzol, so erhält man eine bei $208\text{--}210^\circ$ siedende Flüssigkeit vom spec. Gew. 1.0687. Wird dieselbe im geschlossenen Rohre mit einer concentrirten Kaliumcarbonatlösung auf $180\text{--}200^\circ$ erhitzt, so gewinnt man aus dem Reactionsproducte durch fractionirte Destillation Allylbenzol und unverändertes, bei $205\text{--}206^\circ$ siedendes Monochlorpropylbenzol, welches von Kaliumcarbonatlösung nicht mehr angegriffen wird, mit alkoholischer Kalilauge aber dasselbe Allylbenzol liefert. Es giebt also zwei im Siedepunkte wenig verschiedene Monochlorpropylbenzole, welche das Chlor in der Seitenkette haben. Wird siedendes Isopropylbenzol mit Chlor behandelt, so erhält man neben höher chlorirten Producten ein bei $205\text{--}206^\circ$ siedendes Monochlorpropylbenzol, welches von wässrigen und alkoholischen Kalilösungen nicht angegriffen wird und durch Oxydation in Parachlorbenzoësäure verwandelt wird, also das Chlor im Kerne enthält. Isopropylbenzol verhält sich also verschieden vom normalen Propylbenzol. — Das bei der Darstellung von Isopropylbenzol nach Friedels und Crafts' Verfahren gleichzeitig erhaltene Diisopropylbenzol wird durch alkalische Permanganatlösung zu Isophtalsäure oxydirt. — Normales Propyltoluol (Methylpropylbenzol 1, 3, Sdp. $178\text{--}180^\circ$) in der Siedehitze mit Chlor behandelt, giebt ein bei $218\text{--}220^\circ$ siedendes Monochlor-substitutionsproduct, welches durch eine Lösung von Kaliumcarbonat in Allyltoluol (Sdp. $188\text{--}190^\circ$) übergeführt wird. Ein kleiner Theil des chlorirten Propyltoluols bleibt durch Kaliumcarbonat unangegriffen. Isopropyltoluol (Methylmethoxyäthylbenzol 1, 3, Sdp. 173°) siedend mit Chlor behandelt, gab Chlorproducte, welche bei der Rectification sich zersetzten. — Propyltoluol und Isopropyltoluol gaben bei der Oxydation vorzugsweise Isophtalsäure; sie bestanden aus Gemengen der Meta- und Paraverbindungen im Verhältnisse von ungefähr 5:1.

Schertel.

Ueber das Inulin, von C. Tanret (*Bull. soc. chim.* [3] 9, 227 bis 234). Die Analyse des Inulins, welches nach dem in *diesen Berichten* 26, Ref. 233 erwähnten Verfahren rein dargestellt worden ist, ergab übereinstimmend mit Kiliiani's Angabe die Formel $6(C_6H_{10}O_5) \cdot H_2O$; die Bestimmung der Moleculargrösse nach Raoult führt zu einer fünfmal grösseren Molecularformel. Das bei 130° getrocknete Inulin nimmt aus der Luft 10.8 pCt. Wasser auf und hält dasselbe fest; diese Menge würde einem Hydrate $[6(C_6H_{10}O_5)H_2O]_5 \cdot 6H_2O$ entsprechen. Aus Wasser scheidet sich das Inulin in Gestalt unregelmässiger Körnchen, aus Alkohol in Form von Kügelchen aus. Es trocknet zu einer hornartigen Masse, wenn es nicht zuvor mit starkem Weingeist gewaschen worden ist. In Wasser von 15° löst es sich im Verhältnisse 1 : 10000. In heissem Wasser löst es sich reichlich und scheidet sich nach dem Erkalten langsam, aber nicht ganz vollständig aus. Die concentrirte Lösung ist völlig klar. — Wasserfreies Inulin schmilzt bei 178° , färbt sich lichtgelb, nimmt eine schwach saure Reaction an und wird nun leicht löslich in kaltem Wasser. Bei wenig höherer Temperatur geht es in Pyroinulin über. Das spec. Gew. des bei 130° getrockneten, reinen Inulins wurde = 1.539, des Hydrates = 1.478 gefunden. Das bei 130° getrocknete Inulin verschiedenen Ursprungs zeigte das Rotationsvermögen $\alpha_D = -39.5^\circ$, es wird weder durch die Temperatur, noch durch die Concentration der Lösung beeinflusst. Wird Inulin mit verdünnten Säuren erwärmt, so wird es in eine Mischung aus etwa 12 Theilen Levulose auf 1 Theil Glucose verwandelt. In Barytwasser löst Inulin zuerst sich auf und wird durch einen Ueberschuss wieder gefällt; die Verbindung hat die Zusammensetzung $6(C_6H_{10}O_5)H_2O \cdot 6BaO$. Diese Reaction ist sehr empfindlich.

Schertel.

Ueber die Dipropylamidoessigsäure (Dipropylaminoäthanoinsäure), von F. Chancel (*Bull. soc. chim.* [3] 9, 234). 3 Mol. Dipropylamin, mit dem gleichen Volum Alkohol verdünnt, werden mit 1 Mol. Bromessigsäure versetzt, und nachdem sich Alles unter Wärmeentwicklung gelöst hat, im geschlossenen Rohre auf 110° erhitzt. Nach Entfernung der Beimengungen erhält man aus der eingedampften, wässrigen Lösung die Dipropylamidoessigsäure $CH_2 \cdot N(C_3H_7)_2 CO_2H$ in verworrenen Krystallen. Sie ist sehr löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether und kann nicht ohne Zersetzung destillirt werden. Chlorhydrat und Chloroplatinat der Säure sind aus Wasser und Alkohol schwer krystallisirbar, das Chloraurat bildet gelbe Krystalle mit $\frac{1}{2}$ Mol. Wasser. Das Kupfersalz erscheint in rechteckigen Tafeln mit 1 Mol. Wasser.

Schertel.

Ueber Acetyltripropylbetaïn (Aethanoyltripropyltaïn), von F. Chancel (*Bull. soc. chim.* [3] 9, 236—238). Erwärmt man gleiche Moleküle trockenes Tripropylamin und Monochloressigsäureester in

einem Kölbchen auf dem Wasserbade, so findet Umsetzung nach der Gleichung statt: $N(C_3H_7)_3 + CH_2ClCO_2C_2H_5 = CH_2[N(C_3H_7)_3Cl]CO_2 \cdot C_2H_5$. Man trennt die syrupartige Schicht mittels eines Scheidetrichters, löst in Wasser und versetzt mit Platinchlorid. Das nach längerer Zeit ausgeschiedene Chloroplatinat wird mit Schwefelwasserstoff zersetzt und aus dem reinen Chloride durch Schütteln mit Silber-

oxyd das Aethanoyltripropyltain, $CH_2 \begin{matrix} \swarrow N(C_3H_7)_3 \\ \searrow CO \end{matrix} > O$ gewonnen. Man

erhält dasselbe nur als eine zerfliessliche Krystallmasse. Das Chlorhydrat bildet grosse schiefe Prismen, das Chloraurat wasserfreie Nadeln.

Schertel.

Ueber die Monobromgallussäure und ihre Derivate, von A. Biéatrix (*Bull. soc. chim.* [3] 9, 241—243). Die Monobromgallussäure wird vortheilhaft so dargestellt, dass man eine Lösung von Brom in dem vierfachen Gewichte Chloroform allmählich auf Gallussäure einwirken lässt. Man erhält so fast nur das Monobromderivat als weisse, krystallische Substanz. Die folgenden Salze wurden durch Mischen einer Lösung der Monobromgallussäure mit dem Acetate der Base erhalten. Monobromgallussaures Ammonium ist in warmem Wasser sehr leicht, in kaltem kaum löslich. Das Bleisalz bildet einen anfänglich weissen, bald aber schmutzig-grauen Niederschlag. Triacetylmonobromgallussäure ist eine feste, aber nicht krystallische Verbindung, welche in kaltem Wasser sich nicht löst und bei 95° bis 96° unzersetzt schmilzt.

Schertel.

Synthese des Erythrits, von Griner (*Bull. soc. chim.* [3] 9, 218—219). (Vergl. *diese Berichte* 26, Ref. 314).

Schertel

Ueber die Zersetzungsgeschwindigkeit der Diazokörper, von J. Hausser und P. Th. Müller (*Bull. soc. chim.* [3] 9, 353—361). (Vergl. *diese Berichte* 25, Ref. 491). Untersucht wurden die Sulfosäuren der Diazotoluole und der Diazobenzoësäuren. Es zeigte sich, dass die Paraverbindungen die beständigsten sind, dann folgen die Orthoverbindungen, die Metakörper sind die unbeständigsten. Die isomeren Para- und Orthoverbindungen besitzen Constante, welche von der Concentration der Lösungen unabhängig sind, während die Constanten der Metaverbindungen eine lineare Function der Concentration darstellen.

Schertel.

Ein rasches und bequemes Verfahren zur Verseifung der Nitrile, von L. Bouveault (*Bull. soc. chim.* [3] 9, 368—373). Das zu beschreibende Verfahren findet vortheilhafte Anwendung bei den Nitrilen der aromatischen Reihe. Das Nitril wird zuerst in Amid verwandelt, indem man es mit seinem 15—20fachen Gewichte Schwefelsäure (mit 85 pCt. H_2SO_4) versetzt und die Mischung zur

Anflösung drei bis vier Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Erfolgt die Lösung nicht, so setzt man concentrirte Säure hinzu, so dass die Mischung 90 pCt. Hydrat enthält und erwärmt nochmals einige Stunden auf 100°. Löst sich das Nitril auch jetzt noch nicht, so leidet das Verfahren keine Anwendung auf dasselbe. Will man das Amid rein darstellen, so giesst man die Lösung in einen Ueberschuss von kaltem Wasser, wodurch das Amid in reinem Zustande und fast in theoretischer Menge erhalten wird. Will man aber sofort die Säure gewinnen, so setzt man der Lösung des Amides soviel Schwefelsäure hinzu, dass dieselbe ungefähr 90 pCt. H_2SO_4 enthält oder ausgeschiedenes Amid sich wieder löst, lässt erkalten und durch eine Bromröhre die genau berechnete Menge Natriumnitrit in concentrirter, wässriger Lösung eintropfen. Man bedient sich des unteren Theiles der Röhre als eines Rührstabes und vertheilt so das Nitrit durch die ganze Masse, dabei wohl beachtend, dass die Temperatur der Mischung 30° bis 40° nicht überschreite. Es tritt keine Gasentwicklung auf, aber die Flüssigkeit wird gelb. Bei Benzamid schied sich eine reichliche Menge kleiner Krystalle von Benzamid aus, weil dasselbe in der verdünnteren Säure weniger löslich ist. Nun wird die Mischung langsam erhitzt. Bei etwa 60° tritt eine heftige Reaction ein. Es entwickelt sich soviel Stickstoff, dass die Flüssigkeit übersteigt, wenn das Gefäss nicht sehr gross ist, und die Ausscheidung der Säure erfolgt in der Flüssigkeit. Dieselbe ist rein, höchstens von Spuren Amid begleitet, die Ausbeute ist die theoretische. Das Verfahren wurde bisher erprobt mit Benzotrinitril, Dimethylbenzotrinitril und den beiden Naphtonitrilen α u. β . Es versagt, wenn das Nitril durch die Schwefelsäure polymerisirt oder von derselben nicht gelöst wird, wie z. B. Triphenylacetotrinitril.

Schertel.

Ueber die Darstellung des Triphenylacetotrinitrils und des Triphenylcarbinols, von L. Bouveault (*Bull. soc. chim.* [3] 9, 373—375). Zur Darstellung des Triphenylacetotrinitrils wählte Verf. als Ausgangspunkt das nach Allen und Kölliker (*diese Berichte* 18, Ref. 154) leicht zu erhaltende Triphenylbromomethan. Dasselbe wurde, wie von E. und O. Fischer mit Triphenylchloromethan geschehen, (*diese Berichte* 11, 1598) mit Quecksilbercyanid erhitzt. Die Ausbeute war sehr befriedigend.

Schertel.

Ueber das sogenannte Hydrazon des Cyanacetons, von L. Bouveault (*Bull. soc. chim.* [3] 9, 375—377). P. S. Burns (*diese Berichte* 26, Ref. 272) führte Diacetotrinitril durch Einwirkung von Phenylhydrazin in eine Verbindung über, welche er als Cyanacetonhydrazon bezeichnet. Verf. weist darauf hin, dass er ein höheres Homologes dieses Hydrazons aus Propionylpropionitril dargestellt habe (vergl. *diese Berichte* 23, Ref. 731), welches wie das angebliche Cyanacetonhydrazon, keine der gewöhnlichen Eigenschaften der Hydrazone

besitzt und für welches er nachgewiesen habe, dass es durch moleculare Umsetzung in ein Amidopyrazol sich umgewandelt habe. Eine gleiche Veränderung wird das Cyanacetonhydrazon und vielleicht auch das von Burns beschriebene Cyanacetophenonhydrazon erfahren haben.

Schertel.

Ueber Brenztraubensäureester und sein unter Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure entstehendes Condensationsproduct, von P. Genvresse, (*Bull. soc. chim.* [3] 9, 377—380). Reiner Brenztraubensäureester wird erhalten, wenn man 100 g Brenztraubensäure und 200 g absoluten Alkohol, welche in einer Mischung von Kochsalz und Eis gekühlt werden, mit trockenem Chlorwasserstoff sättigt und die Flüssigkeit 24 Stunden sich selbst überlässt. Dann destillirt man, sammelt das zwischen 130—155° Uebergelende für sich und rectificirt es. Der reine Aether siedet bei 144° und ist eine farblose, in Wasser, Alkohol und Aether lösliche Flüssigkeit. — Methyl-2-penten-

2-on-4-dioönsäureäthylester, $\text{CH}_3 \cdot \overset{\text{C}}{\text{C}} \cdot \text{CO}_2 \text{C}_2\text{H}_5$
 $\overset{\text{C}}{\text{C}} \cdot \text{CO} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, wird dar-

gestellt, indem man den Brenztraubensäureester mit Eis und Kochsalz abkühlt, mit trockenem Chlorwasserstoff sättigt und etwa vierzehn Tage sich selbst überlässt. Die Verbindung bildet sich aus einer Vereinigung von 2 Mol. des Esters und Austritt von 1 Mol. Wasser. Sie ist eine licht rosa gefärbte Flüssigkeit vom spec. Gew. 1.161, welche unter gewöhnlichem Druck bei 225° siedet und dabei geringe Zersetzung erleidet. Von Wasser wird sie selbst beim Kochen nicht angegriffen. Durch Verseifung mit Baryt wurde aus dem Ester die Säure dargestellt. Dieselbe erscheint als nicht krystallisirender Syrup, welcher stark nach gebranntem Zucker riecht und allmählich sich bräunt. Das Silbersalz ist weiss, wenig löslich in Wasser und bräunt sich am Lichte, das Kupfersalz bildet ein grünes Pulver. — Brenztraubensäureester giebt mit Ammoniak eine krystallische, in Wasser lösliche, aber unbeständige Verbindung.

Schertel.

Ueber den Metaldehyd, von C. Friedel (*Bull. soc. chim.* [3] 9, 384—386). Eine in der Sammlung chemischer Präparate befindliche Probe Metaldehyd fand sich umgewandelt in etwas Aldehyd und Paraldehyd, wie ein gleicher Vorfall von Tröger (*diese Berichte* XXV, 3316) mitgetheilt worden ist. Versuche zeigten, dass eine Temperatur von 60—65°, wenn sie mehrere Tage hindurch täglich einige Stunden einwirkt, diese Umwandlung zu vollbringen vermag. Sie dürfte deshalb in dem erzählten Falle durch die andauernd hohe Temperatur des vorjährigen Sommers verursacht worden sein. Die Verschiedenheit beider Verbindungen, welche, wie es scheint, von gleicher Moleculargrösse sind, wird durch stereochemische Formeln zu versinnlichen gesucht.

Schertel.

Acrylsäureanhydrid (Propenoïd) $(\text{CH}_2:\text{CH}.\text{CO})_2\text{O}$, von Moureu (*Bull. soc. chim.* [3] 9, 413—415). Das Anhydrid der Acrylsäure wurde durch Einwirkung von Acrylchlorid auf Natriumacrylat dargestellt. Es ist eine farblose Flüssigkeit von stechendem Geruche, welche unter 35 mm Druck bei 97° siedet und hierbei theilweise Zersetzung erleidet. Beim Aufbewahren verwandelt sie sich allmählich in eine weisse, feste Masse. Das spec. Gew. ist bei $0^\circ = 1.094$.

Schertel.

Einwirkung von Acrylchlorid auf die Alkohole und Phenole, von Moureu (*Bull. soc. chim.* [3] 9, 415—417). Lässt man Acrylchlorid in der Kälte auf Alkohole einwirken, so wird der bei der Reaction frei gewordene Chlorwasserstoff sofort von dem entstandenen Acrylsäureester aufgenommen. Die Aufnahme geschah in allen untersuchten Fällen so, dass das Chlor in die β -Position kam, also die Aether der β -Chlorpropionsäure entstanden. β -Chlorpropionsäuremethyl-ester (spec. Gew. bei 0° 1.198) und β -Chlorpropionsäureäthylester sind bereits von Henry beschrieben. β -Chlorpropionsäurepropylester Sdp. 179 — 181° . β -Chlorpropionsäureisobutylester Sdp. 191 — 193° ; spec. Gew. bei 0° 1.066. β -Chlorpropionsäurephenylester siedet unter 30 mm Quecksilberdruck bei 154 — 157° . Acrylchlorid nimmt weder in der Kälte, noch beim Sieden trocknen Chlorwasserstoff auf.

Schertel.

Acrylamid (Propenamid), von Moureu (*Bull. soc. chim.* [3] 9, 417—419). Eine mit Eis gekühlte Lösung von Acrylchlorid in Benzol sättigt man mit einem langsamen Strom trocknen Ammoniaks, erhitzt dann zum Sieden und filtrirt heiss. Das Acrylamid scheidet sich aus dem Filtrate in glänzenden, sehr dünnen Blättchen aus. Nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Benzol schmilzt es bei 84 — 85° . Es bildet zuweilen dünne Tafeln, welche 0.5 cm breit und 3 cm lang sind und besitzt in der Masse das Ansehen von Cholesterin. Es ist völlig geruchlos und leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether und in den meisten der üblichen Lösungsmittel. Wird es langsam über den Schmelzpunkt erhitzt, so beginnt es, bei 125° Ammoniak abzugeben. Der Gewichtsverlust ist aber auch bei längerem Erhitzen unbedeutend. Zwischen 150 — 155° erstarrt es plötzlich zu einer hornartigen Masse von glänzendem Bruche, welche nicht nur in den neutralen Lösungsmitteln unlöslich ist, sondern auch in kochenden Säuren und alkalischen Laugen unverändert bleibt. Es scheint in eine polymere Substanz von hohem Moleculargewicht verwandelt zu sein. Ueber 155° hinaus erhitzt erleidet es unter Ammoniakverlust vollständige Zersetzung. Es nimmt Brom in der Kälte auf unter Bildung von Dibrompropionamid, $\text{CH}_2\text{Br}.\text{CHBr}.\text{CONH}_2$. Schertel.

Ueber einige substituirte Acrylamide, von Moureu (*Bull. soc. chim.* [3] 9, 419—424). Methylacrylamid (Propenmethylamid) wird

erhalten, wenn trocknes Methylamin in die Lösung von Acrylchlorid in Benzol geleitet wird. Wird das Benzol weggedunstet, so bleibt eine Flüssigkeit, welche unter 30 mm Druck bei 126—129° siedet. Es ist farblos, von schwachem Geruch und siedet unter Atmosphärendruck bei 220° unter theilweiser Zersetzung. Spec. Gew. bei 0° 1.018. Aethylacrylamid ist eine Flüssigkeit vom spec. Gew. 0.978, welche dem Methylacrylamid in allen Eigenschaften gleicht und auch bei derselben Temperatur siedet. — Phenylacrylamid erscheint in weissen, gut gebildeten Krystallen, welche bei 104—105° schmelzen. Bei 300° erfährt es tiefgreifende Zersetzung. Versuche, die Verbindung durch Wasserentziehung in Chinolin umzuwandeln, gelangen nicht. — Paratolylacrylamid bildet weisse, perlmutterglänzende, bei 141° schmelzende Krystalle. Orthotolylacrylamid tritt in guten, bei 109—110° schmelzenden Krystallen auf. — Acrylmethylphenylamid, $\text{CH}_2:\text{CH}.\text{CO.N}.\text{CH}_3.\text{C}_6\text{H}_5$, schmilzt bei 76—77.5°. — Orthoxyphenylacrylamid, durch Einwirkung von Acrylchlorid auf Orthoamidophenol erhalten, bildet farblose, bei 123—124° schmelzende Krystalle, welche in der Kälte in Alkalien sich lösen. Die substituirten Acrylamide erfahren beim Erhitzen keine Polymerisation.

Schertel.

Acrylnitril, Vinylcyanür (Propennitril), von Moureu (*Bull. soc. chim.* [3] 9, 424—427). Feingepulvertes Acrylamid erhitzt sich merklich beim Mischen mit Phosphorsäureanhydrid. Man destillirt das durch blosses Schütteln hergestellte Gemenge aus dem Oelbade und erhält eine bewegliche Flüssigkeit, welcher nach Analyse und Dampfdichte die Formel $\text{CH}_2.\text{CH}.\text{CN}$ zukommt. Das Acrylnitril ist farblos, riecht schwach nach Blausäure und löst sich in Wasser. Es siedet bei 78°, während das Nitril der Essigsäure bei 84°, das der Propionsäure bei 97° siedet. Sein spec. Gew. ist bei 0° 0.843. Es fixirt 2 Atome Brom und geht damit in das Nitril der α - β -Dibrompropionsäure (2.3 Dibromopropannitril), $\text{CH}_2\text{Br}.\text{CHBr}.\text{CN}$, über. Dasselbe stellt eine in Wasser unlösliche Flüssigkeit dar, deren Dämpfe die Augen heftig angreifen. Spec. Gew. 2.161 bei 0°. — Umwandlung des Nitrils der Hydacrylsäure in das Nitril der Acrylsäure. Das von Erlenmeyer dargestellte Nitril der Hydacrylsäure (β -Oxypropionsäure) wird roh mit der vierfachen Menge Phosphorsäureanhydrid durchgeschüttelt, wobei lebhafte Erwärmung eintritt. Man destillirt aus dem Oelbade und erhält ein Destillat, welches bei der Rectification bei 78° übergeht. Dasselbe ist identisch mit Acrylnitril.

Schertel.

Ueber eine neue Darstellungsweise der Acrylsäure (Propenoinsäure), von Moureu (*Bull. soc. chim.* [3] 9, 386—392). Durch Einwirkung von Alkalien auf organische Säuren, welchen ein Halogenatom in der β -Stellung substituiert ist, entstehen die entsprechenden

ungesättigten Säuren. Zur Darstellung reichlicher Mengen β -Chlorpropionsäure sättigt man getrocknetes und mit einer Kältemischung abgekühltes Acrolein mit trockenem Chlorwasserstoff. Der rohe Aldehyd der β -Chlorpropionsäure (50 g) wird in kleinen Portionen in rauchende Salpetersäure vom spec. Gew. 1.47 (90 g) eingetragen, und während der Reaction mit kaltem Wasser gekühlt; zuletzt wird das Gefäss, um die Reaction zu vollenden, auf dem Wasserbade erwärmt, bis keine rothen Dämpfe mehr entweichen. Der Inhalt des Kolbens erstarrt rasch bei der Abkühlung durch Eis. Man bringt ihn auf einen doppelwandigen Trichter, dessen Zwischenräume mit gestossenem Eis gefüllt sind und saugt mit Hilfe der Pumpe ein Oel ab. Um die Säure von dem anhaftenden Oele gänzlich zu befreien, breitet man sie an einem kühlen Orte zwischen Filtrirpapier aus und lässt sie schliesslich im Vacuum über gepulvertem Aetzkalk stehen. Man erhält sie auf diese Weise rein in weissen, bei 41° schmelzenden Krystallen. Das abgesaugte Oel wird mit dem doppelten Volumen Wasser verdünnt und mit Aether ausgeschüttelt, und die ätherische Lösung mit Chlorcalcium getrocknet. Nach Entfernung des Aethers besteht der Rückstand aus β -Chlorpropionsäure, welche durch Abkühlung zum Erstarren gebracht wird. Sie ist etwas gelblich gefärbt, aber zu weiterer Verarbeitung genügend rein. Im Ganzen beträgt die Ausbeute an β -Chlorpropionsäure etwa 90 pCt. der theoretischen. Auf gleiche Weise kann man β -Brompropionsäure gewinnen. Zur Darstellung der Acrylsäure erhitzt man β -Chlorpropionsäure 4 bis 5 Stunden mit der wässrigen Lösung von Kali oder Natron in einem mit aufsteigendem Kühler verbundenen Kolben. Die Menge Alkali überstieg die theoretisch berechnete um etwa 10 pCt.; auf 108.5 g (1 Mol.) Säure soll das Volumen der Flüssigkeit ungefähr 1.5 L betragen. Nach beendeter Reaction giebt man genau die zur Neutralisation des überschüssigen Alkalis und zur Zerlegung des acrylsauren Salzes nöthige Menge verdünnter Schwefelsäure hinzu und destillirt, indem man von Zeit zu Zeit das verdampfte Wasser ersetzt, bis das übergehende noch schwach sauer reagirt. Das Destillat ist eine wässrige Lösung reiner Acrylsäure. Aus 1000 g Acrolein erhält man 750 g Acrylsäure im reinen Zustande. — Acrylylchlorid (Propenoylchlorid) wurde durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf acrylsaures Natrium erhalten. Es bildet eine farblose, leicht bewegliche, die Augen im höchsten Grade reizende Flüssigkeit vom spec. Gew. 1.14 bei 0° ; sie siedet bei $75-76^{\circ}$. Mit der Zeit zersetzt sie sich freiwillig und nimmt eine ölige, später gelatinöse Beschaffenheit an, wobei der Geruch schwächer wird. Durch Absorption von Brom verwandelt es sich in α - β -Dibrompropionylchlorid, eine farblose, schwere Flüssigkeit, welche bei $191-193^{\circ}$ siedet. Ihr spec. Gew. beträgt bei 0° 2.181. Sie lässt sich nicht unverändert aufheben.

Ueber ein neues Verfahren zur Darstellung des Harnstoffes, von A. Reychler (*Bull. soc. chim.* [3] 9, 427—429). Die Oxydation des Cyankaliums zu cyansaurem Kalium auf nassem Wege lässt sich weit vortheilhafter mit Natriumhypochlorit statt mit Permanganat ausführen. Einer wässrigen Lösung von 5 g Cyankalium wird in kleinen Portionen unter Umschütteln eine verdünnte Lösung von Natriumhypochlorit, welche genau 5.72 g NaOCl enthält, zugefügt. Man beobachtet einen stechenden Geruch, vermuthlich von einer Chlorverbindung des Cyans herrührend. Nachdem derselbe verschwunden, setzt man der Lösung etwa 10 g Ammoniumsulfat zu, erhitzt zum Sieden und dampft zur Trockniss ein. Die Masse wird mit 94grädigem Alkohol ausgezogen und die Lösung wieder eingedampft. Der Rückstand besteht etwa zur Hälfte aus Harnstoff, zur anderen Hälfte aus Chloriden. Die Ausbeute beträgt etwa 92 pCt. der theoretischen. — Aus der Reaction von Natriumhypochlorit auf Formamid wurde auch Harnstoff gewonnen, doch nur 37.5 pCt. der berechneten Menge.

Schertel.

Ueber die Eukalyptusessenz, von G. Bouchardat und Oliviero (*Bull. soc. chim.* [3], 9, 429—432). Die Abhandlung enthält Angaben über die Verarbeitung der Rückstände von der Darstellung des Eukalyptol.

Schertel.

Ueber die Amidonaphtolsulfonsäuren, von Frederic Reverdin und Ch. de La Harpe (*Bull. soc. chim.* [3], 9, 450—455). Eine Anzahl Derivate des α -Naphtols wurde auf ihre Fähigkeit, Farbstoffe zu bilden, untersucht (vergl. *diese Berichte* 26, 1279).

Schertel

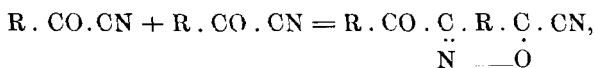
Ueber die Bindung der Gruppe CH_2 in gewissen abgeleiteten Aminin, von A. Trillat (*Bull. soc. chim.* [3], 9, 562 bis 565). Als der Verf. Formaldehyd auf die wässrigen, nicht angesäuerten Lösungen primärer und secundärer Amine wirken liess, erhielt er Condensationsproducte der allgemeinen Formel $\text{R}'\text{N} = \text{CH}_2$ aus den primären und $\text{R}'\text{N} - \text{CH}_2 - \text{R}'\text{N}$ aus den secundären Aminin. Auf diesem Wege gelang die Darstellung der Anhydroderivate des Anilins, Phenylhydrazins, Methylamins $\text{CH}_3\text{N} = \text{CH}_2$, des Benzidins, $\text{CH}_2 : \text{N} \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \text{N} : \text{CH}_2$ und anderer. Dieser vorläufigen Anzeige werden Vermuthungen über die Constitution dieser und complexerer Verbindungen angeknüpft.

Schertel.

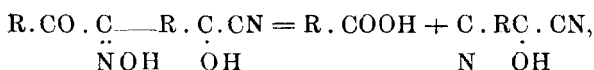
Ueber einige von der Acrylsäure sich ableitende Acetone, von Ch. Moureu (*Bull. soc. chim.* [3] 9, 568—576). Durch trockne Destillation acrylsauren Kalkes oder acrylsauren und ameisensauren Kalkes wurden keine bestimmaren Producte erhalten. Phenylvinylketon, Vinylbenzoyl (Propenoylbenzen), $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CO} - \text{CH} = \text{CH}_2$, wurde durch Einwirkung des Acrylsäurechlorides auf Benzol bei Gegenwart von Chloraluminium gewonnen. Es bildet lange, bei 42°

schmelzende Nadeln, von ausdauerndem, aromatischem Geruche. Mit Phenylhydrazin bildet es ein leicht veränderliches, bei 130° schmelzendes Product. Das auf ähnliche Weise dargestellte Paraxylylvinylnketon (2-Propenoyl-1-4-dimethylbenzen) krystallisirt in langen, völlig geruchlosen Nadeln, welche bei 77—78° schmelzen. Bei 140° vereinigt es sich mit Phenylhydrazin zu einem bei 132—133° schmelzenden Hydrazon. — Mit dem vorher genannten Keton entsteht gleichzeitig in reichlicherer Menge Paraxylyläthylparaxylylnketon (Dimethyl-1-4-benzenpropan-2-2'-on-1.4-dimethylbenzen), eine gesättigte Verbindung, welche in schönen weissen Nadeln (Schmp. 52°) auftritt und ein wohl krystallisiertes, bei 82—84° schmelzendes Oxim liefert. Schertel.

Ueber die Constitution der Dicyanüre dimolecularer Säuren, von L. Bouveault (*Bull. soc. chim.* [3] 9, 576—578). Die Entstehung der Dicyanüre dimolecularer Säuren nach Brunner's Verfahren (*diese Berichte* 26, Ref. 7 u. 371) wird erklärt nach der Gleichung:



d. h. es soll das innere Anhydrid des Monoxims eines Oxy- α -cyanidketons entstehen, welches sich spaltet nach der Gleichung:



d. h. in eine Fettsäure und in das Nitril einer Tartronsäure, welches sofort verseift wird. Schertel.

Ueber die Darstellung des Silberformiates, von E. J. Maumené (*Bull. soc. chim.* [3] 9, 580—584). Durch Doppelzersetzung zwischen Natriumformiat und Silbernitrat erhält man kein reines Silberformiat. Es bilden sich nebenbei Silberoxalat, metallisches Silber und angeblich Silberhydrür. Schertel.

Ueber Phenylallylcarbinol, von H. Fournier (*Bull. soc. chim.* [3] 9, 600—601). Lässt man eine Lösung von Benzaldehyd und Jodallyl in Aether auf feine Zinkspäne einwirken, so gewinnt man aus der ätherischen Flüssigkeit eine bei 228—229° siedende, farblose Flüssigkeit von schwach aromatischem Geruche. Ihr spec. Gew. bei 18° ist = 1.004, ihr Refractionsindex für D bei 17° = 1.534. Analyse und Moleculargewichtsbestimmung weisen der Verbindung die Formel des Phenylallylcarbinols, C₁₅H₁₂O, zu. Sie bindet direct 2 Atome Brom. Durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid wurde dieselbe in den entsprechenden Aether C₆H₅.CHO(COCH₃).C₃H₅ übergeführt, welcher bei 239—240° siedet. Schertel.

Ueber die Reaction des Brompropionsäureäthylesters mit Natriumnitrit, von G. Lepage (*Bull. soc. chim.* [3] 9, 629—632), Wird eine Mischung von Brompropionsäureäthylester, absolutem Al-

kohol und Natriumnitrit auf dem Wasserbade gelinde erwärmt, so entweichen Kohlensäure, Stickstoff, etwas Stickoxydgas und ein brennbares Gas, vermuthlich Salpetrigsäureäther. Aus der blutroth gefärbten Lösung fällt, nachdem der meiste Alkohol im Vacuum verjagt wurde, durch Wasser eine röthliche Flüssigkeit, welche während freiwilliger Verdunstung zu leichten Nadeln krystallisirt, in welchen der Verf. den Nitrosopropionsäureester von V. Meyer und J. Züblin (*diese Berichte* 11, 693) erkennt.

Schertel.

Reinigung der Alkohole durch Natriumhydroxyd, von A. M. Villon (*Bull. soc. chim.* [3] 9, 639). 24 Stunden vor der Rectification setzt man den Alkoholen auf je 1 hl. 100—500 g Natriumhydroxyd zu. Man erzielt guten Geschmack, bessere Ausbeute und eine vollständigere Abscheidung des Schwefes.

Schertel.

Veredlung der Branntweine und Liqueure, von A. M. Villon (*Bull. soc. chim.* [3] 9, 640). Statt mit Ozon zu behandeln, lässt man den Branntwein mit Sauerstoff unter Druck in Berührung. Man kann mehrere Hectoliter zu gleicher Zeit der Behandlung unterwerfen.

Schertel.

Ueber die Hydrate der Alkohole, von R. de Forcrand (*Ann. Chim. Phys.* [6] 27, 525—549). Aus der Bestimmung der Wärmemengen, welche bei der Lösung verschiedener Mischungen von Isopropylalkohol und Wasser frei werden, wobei stets der gleiche Verdünnungsgrad (1 Mol. $C_3H_8O + 333$ Mol. H_2O) erzielt wurde, ergibt sich als wahrscheinlich, dass zwei Hydrate, $2 C_3H_8O + H_2O$ und $C_3H_8O + 4H_2O$ bestehen; die Existenz des von Linnemann erhaltenen Hydrates $3 C_3H_8O + 2H_2O$ fand in Ergebnissen der calorimetrischen Untersuchung keine Stütze. Die Vergleichung der gewonnenen Resultate mit den von Dupré und Page (*Fogg. Ann. Ergänz.* 5, 234) mit Aethyl- und Methylalkohol ausgeführten Untersuchungen führt zu dem Schlusse, dass der Aethylalkohol kein Hydrat, $2 C_2H_6O + H_2O$, aber ein Hydrat $C_2H_6O, 6H_2O$ bilde, und dass der Methylalkohol nur das Hydrat $CH_4O + 2H_2O$ besitze.

Schertel.

Studien über das Fluorchloroform, von F. Swarts (*Acad. Roy. de Belgique* [3] 24, 474—484). Lässt man auf Chloroform eine Mischung von Brom und Fluorantimon wirken, wie in einer früheren Arbeit, *diese Berichte* 26, Ref. 291, beschrieben worden ist, so wird unter lebhafter Reaction ein Gas entbunden, welches man durch Schwefelsäure trocknet und in U-Röhren mittels einer Kältemischung verflüssigt. Die farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit trennt man durch Destillation in einen unter 25° siedenden, der Menge nach überwiegenden und einen höher siedenden Antheil. Aus dem ersten wurde eine bei 14.5° siedende Flüssigkeit vom spec. Gew. 1.426 bei 0° gewonnen, welche in Wasser unlöslich, in Alkohol, Aether und Chloroform löslich ist und welcher nach Analyse und Dampfdichte

die Formel CHFCl_2 zukommt. Sie wird als Fluorchloroform bezeichnet. Bei gewöhnlicher Temperatur greift die Verbindung Glas nicht an, bei höherer sehr heftig. Sie ist nicht brennbar, färbt aber die Flamme grün; stark erhitzt, verkohlt sie. Rauchende Salpetersäure ist bei 100° noch ohne Wirkung auf dieselbe. — In den weniger flüchtigen Antheilen der Reactionsproducte wurde ausser Kohlenstofftetrachlorür oder Chloroform noch eine krystallische Substanz gefunden, aus Antimontrichlorid und Antimonbromid bestehend. Das Brom scheint mit dem Antimontrifluorid sich zu SbF_3Br_2 zu vereinigen, in welchem das Fluor soviel Beweglichkeit besitzt, dass es mit dem Chlor der organischen Chloride die Stelle zu wechseln vermag. Das entstehende SbCl_3Br_2 scheint nicht beständig und zerfällt in Trichlorid und Brom. — Die Erniedrigung des Siedepunktes, welche in Folge der Vertretung des Chlors durch Fluor eintritt, entspricht der Grösse nach den von Moissan zwischen den Alkylfluoriden und Alkylchloriden beobachteten Unterschieden (CHCl_3 60.2° , CHF_2Cl 14.5° ; Diff. 45.7°). — Auf Chlorfluorkohlenstoff, CCl_3F , ist Natrium ohne Einwirkung, selbst wenn es mit der ätherischen Lösung der Verbindung in geschlossenem Rohre auf 170° erhitzt wird. Führt man Chlorfluorkohlenstoff in einem Strome trockenen Wasserstoffgases durch eine zur Rothgluth erhitzte Platinröhre, so erhält man nur Kohlenstoff, Chlorwasserstoff und Fluorwasserstoff, wenn der Wasserstoff in grossem Ueberschuss vorhanden ist. Leitet man aber mit Chlorfluorkohlenstoff reich beladenes Wasserstoffgas mit mässiger Geschwindigkeit durch die Röhre, so bildet sich in den kälteren Theilen derselben ein krystallisches Sublimat von Hexachlorbenzen, während Chlor und Fluorwasserstoff entweichen.

Schertel.

Ueber das Fluorchlorbrommethan, von F. Swarts (*Acad. Roy. de Belgique* [3] 26, 102—106). Erwärmt man Chlordibrommethan, CHClBr_2 , welches Jacobsen und Neumeister aus Monochloracetat dargestellt haben, mit der nötigen Menge Brom und Antimonfluorür längere Zeit auf 60° , so entsteht lebhafte Reaction, und man erhält neben Antimonbromür eine flüssige Substanz, welche, von beigemengtem Brom befreit, bei 38° siedet und eine farblose, höchst bewegliche Flüssigkeit von angenehmem Chloroformgeruch bildet. Sie erstarrt noch nicht bei -65° . Bei 16° ist ihr spec. Gew. 1.9058. Im Sonnenlichte färbt sie sich lichtgelb. Sie greift in gewöhnlicher Temperatur Glas nicht an, heftig aber bei Rothgluth. Salpetersäure ist ohne Wirkung auf sie, starke Kalilauge zerstört die Verbindung. Analyse und Dampfdichte führen zur Formel CHFClBr . Das Fluor verdrängt also dasjenige Element, welches die geringste Affinität zum Kohlenstoff besitzt.

Schertel.

Zur Kenntniss der Druckdestillate des Thrans, von E. Dieckhoff (*Dingl. Polyt. Journ.* 287, 41—43). Der von Engler behauptet

teten Bildung des Erdöls aus thierischen Resten wurde einige Zeit entgegengehalten, dass in den Druckdestillaten des Thrans Paraffin und Schmieröle fehlen. Singer ist es jedoch in neuerer Zeit gelungen, aus grösseren Mengen des Druckdestillates krystallisirtes Paraffin vom Schmp. 49—51° und Schmieröle bis zu einer Viscosität von 3.37 darzustellen. Die von Dr. A. d. Spiegel (D. R.-P. 56401 der Gewerkschaft Messel) aus Erdwachs oder den Producten der Braunkohlendestillation dargestellten Tumenolverbindungen, welche aus gewissen, sehr unvollkommen gesättigten und durch Oxydation in noch weniger gesättigte Derivate übergehenden Sulfonylkörpern bestehen, (Tumenolsulfon, $(C_{41}H_{67}O)_2SO_2$ und Tumenolsulfosäure, $C_{41}H_{52}O_2SO_3$), sind nun vom Verf. in den nach Engler's Angaben aus Leberthran dargestellten Oelen gleichfalls gewonnen worden, so dass auch in dieser Hinsicht das aus Thran gewonnene Destillat mit dem Erdöle gleichartig erscheint.

Schertel.

Ein verbessertes Verfahren der Reinigung von Toluol, Benzol etc. von R. J. Friswell (*Chem. News* 68, 27). Rohes Toluol der Oelgasfabriken wird mehrere Stunden mit Schwefelsäure vom spec. Gewicht 1.803 durchgepeitscht, nach der Scheidung mit Natronlauge entsäuert und dann destillirt. Die schwächere Schwefelsäure nimmt den Paraffinen durch Polymerisation die Flüchtigkeit und vermag Toluol nicht zu lösen.

Schertel.

Die Bildung von Cyanwasserstoffsäure durch die Einwirkung von Salpetersäure auf Zucker von F. B. Burls, R. E. Evans und C. H. Desch (*Chem. News* 68, 75). Bei der Darstellung von Oxalsäure durch Oxydation von Rohrzucker mittels Salpetersäure wurde der Geruch von Blausäure beobachtet, als die erste Heftigkeit der Reaction vorüber war und die Entwicklung der rothen Dämpfe nachgelassen hatte. Durch Destillation der Mischung wurde Blausäure gewonnen. Dieselbe entsteht auch durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Zucker und von verdünnter Salpetersäure auf Holzkohle: $2 HNO_3 + C = 2 HNO_2 + CO_2$; $HNO_2 + 2C = HCN + CO_2$.

Schertel.

Einwirkung des Lichtes auf Phenol, von A. Richardson (*Journ. Soc. Chem. Ind.* 12, 415—416). Durch Versuche wird gezeigt, dass in reinem Phenol, wie im Phenol des Handels in Folge der Einwirkung von Licht, Sauerstoff und Wasser Wasserstoffhyperoxyd entstehe und dass die Strahlen, welche diese Reaction bewirken, nach dem violetten Ende des Spectrums liegen. Die Gegenwart des Wasserstoffhyperoxyds wurde durch die Titansäurereaction durch Jodkalium und durch Chromsäure nachgewiesen.

Schertel.

Weitere Beiträge über die Natur der Gährung der Kleie, von J. T. Wood und W. H. Willcox (*Journ. Soc. Chem. Ind.* 12, 422—426).

Seide, ihre chemische Constitution und ihre Prüfung in Fabrikaten, von T. W. Richardson (*Journ. Soc. Chem. Ind.* 12, 426—431). Indischer, sogen. Tussur-Seide wurde durch verdünnte Natronlösung der Gummi entzogen und das Fibroin mit alkoholischem Kali gekocht. Dabei lösten sich 42 pCt., der Rest blieb als leimartige Substanz zurück. Das gewonnene Kalisalz war in Wasser und Alkohol leicht löslich; seine Zusammensetzung entsprach ungefähr der Formel $R. C_5H_8NO_3$. Seide, welche von Raupen gewonnen war, die mit Maulbeerblättern genährt wurden, gab bei gleicher Behandlung 86 pCt. lösliche Substanzen und hinterliess 14 pCt. graues Pulver. Für das entstandene Kalisalz wird die Formel $R_3(C_{18}H_{27}N_5O_8)$ aufgestellt und die muthmaassliche Constitution besprochen. — Um Seide neben Wolle und Baumwolle zu bestimmen wird folgende Lösung empfohlen: Man fällt aus 25 g krystallisirtem Nickelsulfat das Nickeloxyd durch kaustisches Natron, wäscht den Niederschlag sorgfältig aus, spült ihn mit 125 ccm Wasser in eine 250 ccm fassende Flasche und füllt mit Ammoniak, spec. Gewicht 0.880, bis zur Marke. Diese Flüssigkeit löst Seide in der Kälte in etwa 2 Minuten vollständig. Baumwolle und Wolle werden davon kaum angegriffen. Will man Seide aus Plüsch lösen, so kocht man die Probe in der Flüssigkeit 10 Minuten lang unter Anwendung eines Rückflusskühlers. Baumwolle verlor bei dieser Behandlung 0.8 pCt. ihres Gewichts.

Schertel.

Ueber Chlorsulfofpyroschleimsäuren, von Henry B. Hill und Walter S. Hendrixson (*Americ. Chem. Journ.* 15, 145—148, vergl. diese Berichte 20, 252; 21, Ref. 890; 22, Ref. 229). β -Chlor- δ -sulfofpyroschleimsäure. β -Chlorpyroschleimsäure löst sich rasch ohne beträchtliche Verkohlung in rauchender Schwefelsäure (spec. Gewicht 1.95) und bildet die entsprechende Sulfonsäure. Dieselbe wird aus dem Barytsalze freigemacht; sie krystallisirt in undeutlichen, zu halbkugeligen, strahligen Massen vereinigten Nadeln, die an der Luft rasch zerfliessen. Das Baryumsalz, $BaC_5HClSO_6 \cdot 4H_2O$, tritt in Prismen auf, welche in heissem Wasser leicht, spärlicher in kaltem (1.87:100 bei 20°) löslich sind. Das Bleisalz krystallisirt aus der heiss gesättigten Lösung beim Abkühlen in dicken, rhombischen Prismen mit 4 Mol. Wasser. Das Kaliumsalz erscheint in durchsichtigen Prismen von der Zusammensetzung $K_2C_5HClSO_6 \cdot H_2O$. — Die Versuche, die β -Chlor- δ -sulfofpyroschleimsäure zu δ -Sulfofpyroschleimsäure zu reduciren, schlugen fehl, weil sich die Reducionsmittel entweder weniger wirksam erwiesen, als gegen die bromirte Säure oder die Sulfofgruppe angriffen. Natriumamalgam wirkt auf das Baryumsalz ein unter Bildung von Baryumsulfid und β -Chlorpyroschleimsäure. Besondere Versuche zeigten, dass die δ -Sulfofpyroschleimsäure ebenso leicht zu Pyroschleimsäure reducirt wird, während

β -Sulfo-pyroschleimsäure unverändert bleibt, und dass die Halogen-derivate dieser Sulfosäuren denselben Unterschied im Verhalten aufweisen. — Durch Brom wird β -Chlor- δ -sulfo-pyroschleimsäure zu Chlor-fumarsäure oxydirt. Durch rauchende Salpetersäure wird sie in β -Chlor- δ -nitro-pyroschleimsäure umgewandelt. Dieselbe krystallisirt in dicken, zu Büscheln vereinigten Nadeln, bei freiwilliger Verdunstung in wohlgeformten, schräg abgeschnittenen (monoklinen?) Prismen $C_5H_2ClNO_5 \cdot H_2O$. Sie verliert das Krystallwasser bei 75° und schmilzt wasserfrei bei $140-141^\circ$. — $\beta\gamma$ -Dichlor- δ -sulfo-pyroschleimsäure wird durch Auflösen von $\beta\gamma$ -Dichlorpyroschleimsäure in rauchender Schwefelsäure erhalten. Sie krystallisirt in auseinander strahlenden Nadeln und zerfließt rasch an der Luft. Das Baryum-salz, $BaC_5Cl_2SO_6 \cdot 5H_2O$, erscheint in kugeligen Aggregaten von Nadeln und ist luftbeständig. Erst bei 180° verliert es die letzten Antheile Wasser. Das Bleisalz, $PbC_5Cl_2SO_6 \cdot 3H_2O$, bildet feine Nadeln, das Kaliumsalz, $K_2C_5Cl_2SO_6$, krystallisirt gleichfalls in Nadeln. $\beta\gamma$ -Dichlor- δ -sulfo-pyroschleimsäure und ihre Salze werden durch Brom unter Bildung von Kohlensäure, Schwefelsäure und Dichlormaleinsäure oxydirt. — β -Sulfo- δ -chlorpyroschleimsäure, aus δ -Chlorpyroschleimsäure dargestellt, krystallisirt in dendritischen Nadeln. Das Baryumsalz, $BaC_5HClSO_6 \cdot 5H_2O$, bildet lange auseinanderstrahlende Nadeln, welche das Krystallwasser langsam über Schwefelsäure verlieren. Das saure Baryumsalz, $Ba(C_5H_2ClSO_6)_2 \cdot 4H_2O$, tritt in wohlgeformten, rhombischen Prismen auf, welche auch in kaltem Wasser gut löslich sind (7.23 : 100 bei $20^\circ C.$). Das Calciumsalz, $CaC_5HClSO_6 \cdot 2H_2O$, bildet durchsichtige Prismen, die erst bei hoher Temperatur alles Wasser verlieren. Das Bleisalz enthält 1 Mol. H_2O , das Kaliumsalz ist wasserfrei. — Reducirt man die Säure oder eines ihrer Salze in ammoniakalischer Lösung mit Zinkstaub, so erhält man β -Sulfo-pyroschleimsäure, identisch mit der aus β -Sulfo- δ -brompyroschleimsäure entstehenden. — Durch Brom wird die β -Sulfo- δ -chlorpyroschleimsäure in wässriger Lösung oxydirt; Kohlensäure entweicht, aber nur wenig Schwefelsäure wird frei. Wendet man Brom im Ueberschusse an, so entsteht Sulfofumarsäure (*diese Berichte* 22, Ref. 229); wird nur ein Molekül Brom hinzugefügt, so wird in fast theoretischer Menge ein Derivat der Furfuran- β -sulfonsäure gebildet. Man erhielt aus demselben das Baryumsalz der $\alpha\alpha$ -Chlorbromfurfuran- β -sulfonsäure, $Ba(C_4HClBrSO_4)_2 \cdot H_2O$, welches aus heiss gesättigter Lösung bei rascher Abkühlung in perlglänzenden Tafeln, durch freiwillige Verdunstung bei gewöhnlicher Temperatur in zu Büscheln vereinigten Nadeln erhalten wird. Calciumsalz, $Ca(C_4HClBrSO_4)_2 \cdot 2H_2O$; Bleisalz, $Pb(C_4HClBrSO_4)_2 \cdot H_2O$; das Kaliumsalz bildet wasserfreie, kleine, glänzende Tafeln. — Durch Einwirkung von Salpetersäure auf β -Sulfo- δ -chlorpyroschleimsäure

entsteht als Hauptproduct Sulfofumarsäure; eine Nitrosäure konnte nicht beobachtet werden.

Schertel.

Ueber gewisse Producte der trockenen Destillation des Holzes: Methylfurfurol und Methylpyroschleimsäure, von Henry B. Hill und Walter L. Jennings (*Americ. Chem. Journ.* **15**, 159 bis 185). Einige Ergebnisse dieser Untersuchung sind aus einer vorläufigen Mittheilung, *diese Berichte* **22**, 607 bekannt. (Vergl. ferner *diese Berichte* **10**, 936.) Methylfurfurol ist, wenn frisch destillirt, ein beinahe farbloses Oel, welches beim Aufbewahren noch rascher dunkelt, als Furfurol. Im Geruche ist es dem Furfurol sehr ähnlich. Mit fuchsinschweflicher Säure giebt es eine licht braunrothe bis blass weinrothe Färbung (nicht wie früher gesagt worden ist, eine ausgezeichnete Aldehydreaction). Mit Diazobenzolsulfonsäure (siehe Penzoldt und Fischer, *diese Berichte* **16**, 637) liefert es dieselbe Färbung, wie Furfurol. Mit Chlorwasserstoff und Resorcin geht es in ein orangerotes, mit Pyrogallol in ein carminrothes Condensationsproduct über. Sein spec. Gew. bei 18° ist 1.1087. Methylfurfuramid, $C_{18}H_{18}N_2O_3$ scheidet sich nach einiger Zeit aus der wässrigen, ammoniakalischen Lösung des Methylfurfurols krystallinisch aus. Es liefert schlanke, auseinanderstrahlende Nadeln, die bei 86 — 87° schmelzen und in den gewöhnlichen Lösungsmitteln sich lösen. — Methylpyroschleimsäure wurde durch Einwirkung von Silberoxyd auf Methylfurfurol mit guter Ausbeute dargestellt. Die Säure löst sich in kaltem Wasser im Verhältnisse 1.89:100, sehr reichlich in heissem Wasser; sie wird von Alkohol, Aether, Chloroform und heissem Benzol leicht gelöst, aber nicht von Schwefelkohlenstoff. Aus der heiss gesättigten, wässrigen Lösung scheidet sie sich in dick sechseckigen Prismen oder dünnen Tafeln aus, aus verdünnten Lösungen zuweilen in federförmigen Aggregaten. Sie schmilzt bei 108 — 109° und sublimirt bei niedriger Temperatur. Das Baryumsalz bildet octaëdrische, wasserfreie Krystalle, welche in kaltem Wasser etwas leichter löslich sind (22.6:100), als in heissem (20.8:100). Das Calciumsalz, $Ca(C_6H_5O_3)_2 \cdot 2 H_2O$, krystallisirt in Büscheln langer Nadeln. — $AgC_6H_5O_3$: dünne lange Nadeln. — $NaC_6H_5O_3$ kleine, zu Büscheln vereinigte Nadeln. — $K.C_6H_5O_3$: kugelige Aggregate kurzer Prismen. Der Aethylester der Methylpyroschleimsäure siedet bei 213 — 214° und konnte in einer Mischung von Eis und Salz nicht zur Krystallisation gebracht werden. Das Amid der Säure bildet lange, farblose Prismen die bei 131° schmelzen. — Durch Oxydation mittels Brom wird Methylbrenzschleimsäure in eine bei 123 — 124° schmelzende Ketonensäure übergeführt (siehe Hill und Hendrixson, *diese Berichte* **23**, 453), welche nach dem Ergebnisse vergleichender Versuche mit L. Wolff's Acetacrylsäure (*diese Berichte* **20**, 426 und **24**, Ref. 747) identisch ist. — Sulfo-methylpyroschleimsäure. Das Baryum-

salz, $\text{Ba} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_6 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, bildet lange Nadeln, die in heissem Wasser kaum löslicher sind, als in kaltem und hierin dem Baryumsalze der β Sulfobrenzschleimsäure ähnlich sind. — Brommethylpyroschleimsäuren. Wie bei den Körpern der aromatischen Reihe tritt in niedrigerer Temperatur das Brom zuerst in den Furfuranring, während in höheren Temperaturen zuerst das Methyl angegriffen wird. Die Verbindungen, welche das Halogen in der Seitenkette enthalten, sind zur Wechselersetzung geneigt. Monobrommethylpyroschleimsäure wird erhalten, wenn zu der Lösung der Methylpyroschleimsäure in Eisessig bei einer 170° nicht überschreitenden Temperatur nach und nach Brom (3 Atome) gegeben wird. Die Säure krystallisiert in farblosen, verzweigten Nadeln, ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, weniger in Benzol. 100 Th. Wasser von 21.4° nahmen 0.28 Gew.-Th. Säure auf. Folgende Salze wurden dargestellt: $\text{Ba}(\text{C}_6\text{H}_4\text{BrO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, dendritisch verwachsene Nadeln; $\text{Ca}(\text{C}_6\text{H}_4\text{BrO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$; $\text{Ag} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{BrO}_3$ kugelförmige Aggregate dendritisch verwachsener Nadeln; $\text{K} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{BrO}_3$, kleine wasserfreie Nadeln. Die drei ersten Salze sind in Wasser sehr schwer löslich. — Wird die Säure in Wasser mit Brom behandelt, so entsteht eine Säure von der Zusammensetzung der Bromacetacrylsäure, welche aus Benzol in Rosetten krystallisiert und bei 61° schmilzt. Die Oxydation verläuft also analog, wie bei der Methylpyroschleimsäure, und man darf daraus schliessen, dass die Brommethylpyroschleimsäure das Brom im Furfuranerke enthält. Bei dieser Oxydation entsteht noch eine in Wasser unlösliche, bromreiche Verbindung. — ω -Brommethylpyroschleimsäure wird gewonnen, wenn man die kochende Lösung der Methylpyroschleimsäure in Chloroform mit 2 Mol. Brom versetzt, die mit ihrem gleichen Gewichte Chloroform verdünnt sind. Die Säure krystallisiert in kleinen schiefwinkligen, zu Büscheln vereinigten Tafeln, die bei $147-148^\circ$ schmelzen. Sie löst sich leicht in Alkohol, Aether, Eisessig oder Aceton, weniger in kochendem Benzol oder Chloroform. Von kochendem Wasser wird sie zersetzt unter Bildung von Oxymethylpyroschleimsäure, $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_4$, einer krystallinischen bei $162-163^\circ$ schmelzenden Verbindung, welche ein unkrystallisirbares Baryumsalz liefert. — $\omega\beta$ (?)-Dibrommethylpyroschleimsäure wird erhalten, wenn Methylpyroweinsäure über Nacht den Dämpfen ihres dreifachen Gewichtes Brom ausgesetzt wird, oder wenn man die bei $150-151^\circ$ schmelzende, bromirte Säure in kochendem Chloroform nochmals mit Brom versetzt. Sie bildet kleine schiefe, tafelförmige Krystalle, die bei 175° unter Zersetzung schmelzen. Durch Wasser wird sie in der Wärme in ω -Oxy- β (?)-brommethylpyroschleimsäure umgewandelt. Diese krystallisiert aus Wasser in grossen, schief zugeschnittenen Prismen mit 1 Mol. Wasser, welches sie über Schwefelsäure verliert. Die wasserfreie Säure schmilzt bei

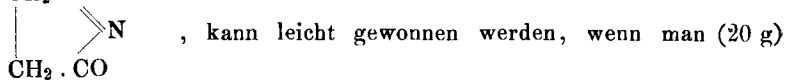
153—154°. — Wird zu einer in Eis und Salz gekühlten Lösung von Methylpyroschleimsäure in Chloroform mit Chloroform verdünntes Brom (2 Mol.) gegeben, so scheiden sich flache, farblose Nadeln des Additionsproductes $C_6H_6Br_4O_3$ aus. Dasselbe ist höchst unbeständig; es giebt schon über Schwefelsäure Bromwasserstoff ab. Durch Natriumacetat in Eisessig wird es zu Brommethylpyroschleimsäure (Schmp. 150—151°).

Schertel.

Mittheilungen über Xylose, von W. E. Stones und W. H. Test (*Americ. Chem. Journ.* 15, 195—197). Es wird darauf hingewiesen, dass die Laugen, welche beim Kochen des Strohes mit Aetzkalk zur Papierfabrication fallen, das Rohmaterial für Darstellung von Xylose abgeben können. Aus solch einer Lauge wurde nach dem Ansäuern mit Salzsäure durch Alkohol ein flockiger Niederschlag von Xylan, welches nach wiederholter Reinigung zwar immer noch 8.6 pCt. Asche enthielt, bei der Destillation mit Salzsäure aber 45.5—47.1 pCt. Furfurol lieferte. Durch Hydrolyse mit Schwefelsäure wurde Xylose erhalten (1 pCt. der angewandten Lauge und etwa 10 pCt. des Xylans). Die von Tollens und Parcus beschriebene rasche Abnahme des Rotationsvermögens der Xylose bis zu einer bestimmten Grenze wurde gleichfalls beobachtet; es verminderte sich innerhalb 3 Stunden von $[\alpha]_D = 71.65^\circ$ auf $[\alpha]_D = 18.95^\circ$.

Schertel.

Abkömmlinge von Stickstoff-Halogenverbindungen [1. Abhandlung], von F. Lengfeld und J. Stieglitz (*Americ. Chem. Journ.* 15, 215—222). Die Arbeit hatte als Ziel die Darstellung substituierter Hydroxylamine und Hydrothiamine. Succinimidbromid, $CH_2 \cdot C \cdot O \cdot Br$

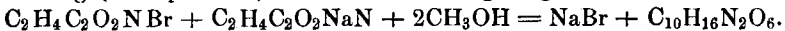


Succinimid in einer Lösung von 8 g Natron in 50 ccm Wasser auflöst und langsam mit 32 g Brom versetzt, während durch Eis abgekühlt wird. Man erhält sofort einen weissen krystallinischen Niederschlag, und die Masse wird allmählich dick. Man filtrirt rasch, wäscht mit wenig Eiswasser und trocknet auf Thonplatten. Die Verbindung schmilzt, wenn langsam erhitzt bei 172.5° , bei raschem Erhitzen bei $177.5—178.5^\circ$. Aus heissem Benzol krystallisirt sie in kurzen, tetragonalen Prismen mit pyramidalen Enden. Säuren machen aus der Verbindung Brom, Ammoniak, Stickstoff frei; sie verhält sich überhaupt analog dem Succinimidjodid von Bunge und dem Chlorid von Bender (*diese Berichte* 19, 2273). Lässt man auf Succinimidbromid eine verdünnte Lösung von Natrium in Methylalkohol wirken, so entsteht

als Hauptproduct eine Verbindung $C_6H_{11}NO_4 = \begin{array}{l} \text{CH}_2 \cdot \text{COOCH}_3 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CONH} \cdot \text{OCH}_3 \end{array}$
ein krystallischer, bei 33.5° schmelzender, geruchloser Körper. Wird

die Lösung desselben mit Kalkmilch geschüttelt, so erhält man das Calciumsalz einer Säure $C_8H_9NO_4 = \begin{matrix} CH_2 \cdot COOH \\ | \\ CH_2 \cdot CO \cdot NHOCH_3 \end{matrix}$. Dieselbe

krystallisirt in fächerartig verwachsenen, spiessigen Krystallen, welche bei $77-77.5^\circ$ schmelzen. Die Säure wird noch untersucht werden. Lässt man auf Succinimidbromid eine Lösung von Natrium in wenig Methylalkohol wirken, so tritt eine heftige Reaction auf. Neben der oben erwähnten, bei 33.5° schmelzenden Verbindung erhält man als Hauptproduct eine in sternförmig gruppirten Spiessen auftretende, bei 65.5° schmelzende Substanz von der Formel $C_{10}H_{16}N_2O_6$. Auch entsteht immer etwas Succinimid. Für die Bildung der neuen Verbindung (Schmp. 65.5°) wird die Gleichung aufgestellt:



Durch Behandlung mit conc. Salzsäure spaltet sie sich in ungefähr gleiche Gewichte Bernsteinsäure und eines neuen Körpers $C_4H_6O_2N_2$. Dieser wurde aus verdünntem Alkohol in kleinen farblosen, unregelmässigen Tafeln erhalten, welche bei 272° schmelzen. Er ist in absolutem Alkohol und in kaltem Wasser nur wenig, etwas reichlicher in heissem Wasser löslich, besitzt neutrale Reaction und ist sehr beständig. Aus der Verbindung $C_{10}H_{16}N_2O_6$ wird er auch durch Kochen mit einer Lösung von Natriummethylat in Methylalkohol gewonnen; bei der Abkühlung krystallisirt der Körper $C_4H_6N_2O_2$ aus und das Filtrat riecht nach Bernsteinsäuremethylester.

Schertel.

Die Producte der Condensation des Acetons durch concentrirte Schwefelsäure, von W. R. Orndorff und S. W. Young (*Americ. Chem. Journ.* 15, 249—276). Zur Darstellung des Mesitylens wurde reines Aceton, Sdp. $56.2-56.6^\circ$, frei von Dimethylacetat und Methyläthylketon gewählt, welches nach Bielefeldt Mesitylen nicht geben sollte. Das Verfahren von Varenne (*diese Berichte* 16, 2673, Ref.) wurde unter Beibehaltung der Gewichtsverhältnisse zwischen Aceton und conc. Schwefelsäure insoweit abgeändert, dass man die Schwefelsäure in das mit Eis gekühlte Aceton unter stetem Schütteln durch einen Trichter zutropfen liess. Nachdem die Mischung 24 Stunden in gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen war, wurde langsam erwärmt. Bei 120° begann die Reaction, welche nach Entfernung der Wärmequelle bis 140° stieg. Sobald die Gasentbindung aufhörte, wurde im Dampfstrome destillirt. — Das bei der Reaction auftretende Gas enthielt neben schwefliger Säure Propan. Vergleichende Versuche zeigten, dass dieses, sowie das aus Isopropyljodid dargestellte bei längerem Stehen über rauchender Schwefelsäure absorbiert wird und Bromwasser langsam entfärbt. Kohlenwasserstoffe der Aethylen- und Acetylenreihe waren nicht anwesend. Das rohe Mesitylen wurde mit Natronlauge von Säuren befreit, dann getrocknet

und einige Stunden über Natrium erwärmt, um beigemengte Mercaptane zu zerstören. In der braunen Flüssigkeit sieht man nach der Abkühlung eine dunkle gelatinöse Masse, welche sich absetzt, wenn man das Oel mit dem doppelten Volum absoluten Aethers durchgeschüttelt hat. Man gesst die Lösung ab, entfernt den Aether und wiederholt die Behandlung mit Natrium, bis es nicht mehr auf das Oel wirkt. Aus der gereinigten Substanz wurden 11.5 pCt. der theoretischen Menge reines Mesitylen (Sdp. 164° bei 745 mm Druck) gewonnen. Ein bei 183—185° übergehendes Destillat, welches eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von aromatischem Geruche und dem spec. Gew. 0.8865 darstellte, besass nach Analyse und Dampfdichtebestimmung die Formel C₁₄H₂₂O. — Ein bei 195—197° siedender Antheil wurde als Isoduren, C₁₀H₁₄, erkannt. Er bestand aus einer farblosen Flüssigkeit mit einem dem des Mesitylen ähnlichen Geruch und dem spec. Gew. 0.8961. Dieselbe gab ein krystallisches, bei 198° C. schmelzendes Bromsubstitutionsproduct C₁₄H₁₂Br₂ und ein in lichtgelben, feinen Nadeln krystallisirendes Dinitroderivat, welches bei 157° schmilzt. Bei —40° wurde der Kohlenwasserstoff noch nicht fest. Alle diese Eigenschaften stimmten mit denjenigen eines nach Jacobsen (*diese Berichte* 14, 2629) dargestellten Isodurens. — Dieselbe Ausbeute an Mesitylen und dieselben Nebenproducte wurden erhalten, als ein Versuch mit reinem, aus der Natriumbisulfitverbindung dargestelltem Aceton (Sdp. 54.8—55.2° unter 727 mm Druck) durchgeführt wurde. — Aus dem Theer, welcher bei der Destillation mit Wasserdampf zurückbleibt, wurde ein Kohlenwasserstoff (C₃H₄)₃, ein polymeres Allylen isolirt, eine gelbe zähe Flüssigkeit von schwachem Geruche, welche bei 280—282° siedet. In der wässrigen Schicht, welche bei der Destillation der Reactionproducte aus Aceton und Schwefelsäure entsteht, wurden ausser schwefliger Säure Mesityloxyd und Essigsäure gefunden. In der Schwefelsäure, welche aus der theerigen Masse beim Abkühlen sich ausscheidet, ist Phoron enthalten. — Zur Bildung von Mesitylen schreitet die Reaction nach den Verf. über folgende Stufen: 1. Ver-

einigung von Aceton mit Schwefelsäure nach der Gleichung: $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array} > \text{CO} + \begin{array}{c} \text{HO} \\ \diagdown \\ \text{SO}_2 \\ \diagup \\ \text{HO} \end{array} = \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array} < \begin{array}{c} \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{OSO}_2\text{OH} \\ \diagup \end{array}$. 2. Bildung der Sulfonsäure des Isopropenylalkohols, CH₃.C(OH):CH₂, unter Austritt von

Wasser: $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{CH}_2 \end{array} \cdot \text{O} \cdot \text{SO}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$. 3. Isopropenylschwefelsäure,

welche mit Wasser in Schwefelsäure und den Alkohol zerfällt, der sofort wieder Aceton bildet, liefert mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt Allylen und Schwefelsäure: $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{CH}_2 \end{array} \cdot \text{O} \cdot \text{SO}_2\text{OH} = \text{CH}_3 \cdot \text{C} : \text{CH}$

+ H₂SO₄. 4. 3 Mol. Allylen condensiren sich zu Mesitylen. Die nähere Begründung dieser Reaction muss im Original eingesehen werden.

Schertel.

Pentosane in Pflanzen, von G. de Chalmot (*Americ. Chem. Journ.* 15, 276—285). Das Verfahren, welches dem Verf. zur Bestimmung der Pentosane diene, ist in *diesen Berichten* 26, Ref. 387 mitgetheilt. Da in allen Samen, welche zu der Untersuchung dienten, wasserlösliche Methylpentosane zugegen waren, welche Methylfurfurol liefern, so galt es, in der Lösung Furfurol neben Methylfurfurol nachzuweisen, worüber die näheren Angaben aus dem Original erholt werden müssen. — Erbsen und Maiskörner wurden auf ihren Gehalt an Pentosan untersucht, keimen gelassen und der Pentosangehalt der Pflänzchen bestimmt. Es ergab sich, dass während der Keimung die Menge der Pentosane zunimmt. Dagegen wurde bei der Keimung der Samen von *Tropaeolum majus* eine Abnahme der Pentosane beobachtet. Die Arbeit soll fortgesetzt werden.

Schertel.

Einige Producte der Cassavapflanze, von E. E. Ewell und H. W. Wiley (*Americ. Chem. Journ.* 15, 285—289). Die Wurzel der in Florida wachsenden, süssen Cassava, *Jatropha manihot* enthält 38.7 pCt. Trockensubstanz; 30.98 pCt. davon bestehen aus Stärke und löslichen Kohlenhydraten, aber nur 0.64 pCt. aus Eiweisskörpern. Die Wurzeln enthalten 0.015 pCt. Blausäure, welche durch Dämpfe ausgetrieben werden kann, so dass bei der Verfütterung üble Folgen nicht entstehen. Vollständige Analysen der einzelnen Theile der Pflanze und der Asche werden mitgetheilt.

Schertel.

Ueber die Zersetzung der Diazoverbindungen.

V. Ueber die Reaction gewisser Alkohole mit Paradiazometatoluolsulfonsäure, von W. V. Metcalf (*Americ. Chem. Journ.* 15, 301—320). Metatoluolsulfonamid wurde von F. C. G. Müller (*Lieb. Ann.* 169, 47) durch Reduction des Baryumorthobrommetatoluolsulfonates durch Natriumamalgam und darauffolgende Behandlung des Productes mit Phosphorpentachlorid und Ammoniak gewonnen. v. Pechmann stellte dieselbe Verbindung aus Paradiazometatoluolsulfonsäure dar, indem er dieselbe mit Alkohol kochte und auf das Product Phosphorpentachlorid und Ammoniumhydrat einwirken liess. (*Lieb. Ann.* 173, 195). Beide Präparate unterschieden sich aber im Schmelzpunkte und in der Löslichkeit und dem Krystallwassergehalte der Salze der entsprechenden Sulfonsäuren. Es wird nun gezeigt, dass die Paradiazometatoluolsulfonsäure beim Kochen mit Alkohol nur wenig Aldehyd entstehen lässt und der grösseren Menge nach in die Paräthoxyverbindung übergeht, welche bei weiterer Behandlung Paräthoxymetatoluolsulfonamid liefert. Dasselbe krystallisirt in weissen Nadeln und schmilzt bei 138°—139°. Seine Mischungen mit dem gleichzeitig entstehenden Metatoluolsulfonamid haben aber

weit niedrigere Schmelzpunkte (98° — 108°). Durch Verseifung mit Kalilauge und Oxydation mit Permanganat wurde aus dem Amide die Paräthoxymetasulfaminbenzoësäure erhalten. Dieselbe erscheint in rein weissen Nadeln, die auch in kochendem Wasser schwer löslich sind und bei 230° — 231° unter Bräunung schmelzen. Anzeichen der Schmelzung treten schon bei 225° auf. Das in weissen Nadeln krystallisirende Barytsalz enthält 2 Mol. Krystallwasser. Beim Schmelzen mit Kali geht die Säure in Protocatechusäure über. — Paradiazometatoluolsulfonsäure wurde unter 450 mm Quecksilberpression mit Methylalkohol gekocht, die entstehende Säure in das Natronsalz und dieses in das entsprechende Säurechlorid übergeführt. Dasselbe krystallisirt aus Benzol bei freiwilliger Verdunstung in schönen Aggregaten grosser orthorhombischer Tafeln, die bei 84° schmelzen. Sie bilden das Chlorid der Paramethoxymetatoluolsulfonsäure: $C_8H_9O_3S\text{Cl}$. Die aus demselben gewonnene Säure schmilzt bei 92° bis 93° . Die weissen Nadeln des Bleisalzes enthalten 3 Mol. Wasser. Das Amid krystallisirt in weissen Nadeln, die bei 180° — 181° schmelzen. Durch Oxydation des Amides wurde eine Säure erhalten, vermuthlich: $C_6H_3 \cdot \text{COOH} \cdot \text{SO}_2\text{NH}_2(m) \cdot \text{OCH}_3(p)$. Sie wurde nicht rein gewonnen. — Beim Kochen der Paradiazometatoluolsulfonsäure mit Methylalkohol entsteht nur wenig Metatoluolsulfonsäure. Beim Kochen mit Propylalkohol erfolgt in entsprechender Weise die Ersetzung der Diazogruppe durch die alkoholische Gruppe. Ein Amid $C_{10}H_{15}O_3\text{NS}$, welches bei 126.5° — 128° schmilzt, wurde dargestellt.

VI. Die Einwirkung von Methylalkohol auf Paradiazoorthotoluolsulfonsäure, von R. M. Parks, (*Americ. Chem. Journ.* 15, 320—337). Paradiazoorthotoluolsulfonsäure giebt beim Kochen mit Methylalkohol nur Paramethoxyorthotoluolsulfonsäure, sei es, dass unter Atmosphärendruck oder unter erhöhtem oder vermindertem Druck gekocht wird. Die Paramethoxysäure ist schwierig rein zu erhalten, sie krystallisirt in rhomboëdrischen, gelbbraunen Tafeln und zersetzt sich vor dem Schmelzen. Das Baryumsalz $(C_7H_6 \cdot \text{OCH}_3 \cdot \text{SO}_3)_2\text{Ba} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ bildet monokline Tafeln. Es verliert einen Theil des Wassers schon bei 60° ; aus sehr concentrirter Lösung fällt es als weisses Pulver aus. — $(C_7H_6 \cdot \text{OCH}_3 \cdot \text{SO}_3)_2\text{Ca} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ bildet durchsichtige, glänzende Krystalle — $(C_7H_6 \cdot \text{OCH}_3 \cdot \text{SO}_3)_2\text{Mg} \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ krystallisirt aus Wasser in strahlenförmig auseinanderlaufenden Büscheln kurzer, dünner Prismen, aus Alkohol in weissen Tafeln. — $(C_7H_6 \cdot \text{OCH}_3 \cdot \text{SO}_3)_2\text{Zn} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ bildet kurze, zugespitzte Prismen. — $C_7H_6 \cdot \text{OCH}_3 \cdot \text{SO}_3 \cdot \text{Na} \cdot 1\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ erstarrt in conc. Lösung zu einer compacten Masse farbloser Blättchen. $C_7H_6 \cdot \text{OCH}_3 \cdot \text{SO}_3\text{K} \cdot \text{H}_2\text{O}$ bildet feine verzweigte Nadeln. — Das Chlorid der Paramethoxyorthotoluolsulfonsäure ist ein gelblich weisses Oel. Das Amid krystal-

liirt aus concentrirter alkoholischer Lösung in weissen Tafeln, aus der wässerigen Lösung bei rascher Abkühlung in quadratischen Tafeln, bei langsamer Erkaltung in kurzen, zugespitzten, glasglänzenden Prismen. Es schmilzt bei 151° . — Limpricht und Heffter (*Lieb. Ann.* 221, 344) haben die Paramidoorthotoluolsulfonsäure in die Diazosäure und diese in Oxymethyltoluolsulfonsäure umgewandelt. Verf. hat diesen Theil der Arbeit Heffter's wiederholt und das Barytsalz der Säure, welches Heffter als gelbes Pulver beschreibt, durch mehrfache Reinigung in den Formen des paramethoxyorthotoluolsulfonsauren Barytes dargestellt, also auch die Identität beider Säuren erwiesen. — Aus dem Paramethoxyorthotoluolsulfonamid wurde das Methoxybenzoësäuresulfimid dargestellt. Dasselbe krystallisirt aus Alkohol in schönen, langen Halmen ähnlichen Krystallen; beim Abkühlen der heissgesättigten, wässerigen Lösung erscheinen dünne 6 cm lange Nadeln, die bei 271° schmelzen. Das Baryumsalz bildet farblose, lange, concentrisch geordnete Nadeln mit 3 Mol. H_2O . — Aus den Mutterlaugen von der Darstellung des Sulfimides krystallisirt zuletzt nach dem Chlorkalium das saure Kaliumsalz der Paramethoxyorthosulfobenzoësäure in schönen, langen, fast farblosen Prismen, welche 1 Mol. H_2O enthalten. Das saure Baryumsalz krystallisirt aus Chlorwasserstoffsäure in weissen, dünnen Nadeln mit 4 Mol. H_2O . Die Paramethoxyorthosulfobenzoësäure tritt in langen, farblosen, verfilzten, durchsichtigen Nadeln auf, die bei 104° schmelzen; ihr Chlorid bildet farblose, harte Krystalle vom Schmp. 271° . — Die von Zervas (*Lieb. Ann.* 103, 338) dargestellte Sulfoanissäure ist nicht identisch mit der hier beschriebenen Methoxysulfobenzoësäure.

VII. Ueber die Reaction der Alkohole mit Paradiazobenzensulfonsäure, von W. B. Shober (*Americ. Chem. Journ.* 15, 379 bis 391). Wird Paradiazobenzensulfonsäure unter vermindertem Druck mit Methylalkohol zerlegt, so wird die Diazogruppe nur durch Wasserstoff ersetzt; erfolgt die Zerlegung unter gewöhnlichem Drucke oder einem Ueberdruck bis zu 850 mm Quecksilber, so findet Ersatz sowohl durch Wasserstoff, als auch durch die alkoholische Gruppe statt. Bei einem Drucke von 30 Atm. wird nur die Methoxyverbindung gebildet. Mit Aethylalkohol findet unter verschiedenen Pressungen bis 850 mm Ueberdruck die Vertretung des Stickstoffes nur durch Wasserstoff statt; ebenso bei Anwendung von Propylalkohol. — Methylalkohol und Diazobenzennitrat reagiren bei gewöhnlicher Temperatur aufeinander zur Bildung von Anisol. — Methoxybenzonsulfonamid wird durch rauchende Salpetersäure in Metadinitrobenzen umgewandelt.

Schertel

Ueber methylirte Dipyridyle, [III. Abhdlg.], von C. Stöhr und M. Wagner (*Journ. f. prakt. Chem.* 48, 1—16). Man erhält das β - β -Dimethyldipyridyl mit der Verkettung der Pyridinringe in

der γ -Stellung in gleicher Weise, wie die α -Verbindung, wenn man wasserfreies β -Methylpyridin in der Kälte mit der Hälfte seines Gewichtes fein zerschnittenen Natriums behandelt, und zwar während 6—8 Tage. Als Nebenproducte treten β -Methylpiperidin und andere secundäre Basen, Ammoniak, Kohlenwasserstoffe und wahrscheinlich Dihydrodipyridyle auf; Wasserstoff wird nicht entwickelt. β - β -Dimethyldipyridyl, Schmp. 125°, Sdp. 301°, ist auch in heissem Wasser schwer löslich; mit Wasserdämpfen kaum, trocken aber leicht flüchtig und schon bei Wasserbadtemperatur sublimirend; beim Erhitzen fruchtartig riechend. Das β - β -Dimethyldipyridyl ist eine zweisäurige Base; die Salze mit Mineralsäuren sind leicht löslich, die Doppelsalze meist schwer löslich und gut krystallisirend. Die krystallisirten Verbindungen mit 2 Mol. Jodmethyl bezw. Chlormethyl vereinigen sich mit den Jodiden bezw. Chloriden der Schwermetalle zu krystallisirten Salzen. Eine Ammoniumbase zu isoliren, ist nicht gelungen. Bei der Oxydation mit verdünnter Permanganatlösung in der Kälte oder in der Wärme entsteht aus der Base die Dipyridyl- β - β -dicarbonsäure, Schmp. 280°. Sie krystallisirt aus Wasser mit 2 Mol. aq., welche sie bei 100° abgibt. Mit Eisessig im Rohr auf 300° erhitzt, spaltet sie die Carboxylgruppen ab und geht damit in γ - γ -Dipyridyl über. Von Zinn und Salzsäure wird das β - β -Dipyridyl nicht reducirt; von Natrium und Alkohol zu β - β -Dimethyl- γ - γ -dipiperidyl, $C_{12}H_{24}N_2$, Sdp. 300°. Es bildet gut krystallisirte Salze und Doppelsalze.

Schotten.

Ueber Pyrazine, [II. Abhdlg.], von C. Stöhr (*Journ. f. prakt. Chem.* 48, 18—23). Verf. hat, wie L. Wolff, die Pyrazine aus den Carbonsäuren hergestellt, kann aber die Angaben Wolffs, zumal hinsichtlich der Goldsalze, nicht durchweg bestätigen. Die normalen Goldsalze gehen, und zwar noch leichter, wie die Platinsalze, unter Abspaltung von Salzsäure in andere Salze über, sogen. Aurosalze. Ueber die Natur der inneren Bindungen im Pyrazin hofft der Verf. aus dem Studium der Reductionsproducte Aufschluss zu gewinnen.

Schotten.

Isomere und Verwandte des Analgens, von G. N. Vis (*Journ. f. prakt. Chem.* 48, 24—30). Unter dem Namen Analgen wird jetzt ausschliesslich das *o*-Aethoxy-*ana*-monobenzoylamidochinolin in den Handel gebracht. Im Organismus wird es theils total zerstört, theils unter Bildung von Aethoxyamidochinolin gespalten, welches den Urin roth färbt. Aus *o*-Methoxy-*ana*-nitrochinolin, Schmp. 151.5°, wurde *o*-Methoxy-*ana*-amidochinolin, Schmp. 155°, *o*-Methoxy-*ana*-acetylamidochinolin, Schmp. 179° und *o*-Methoxy-*ana*-benzoylamidochinolin, Schmp. 268°, hergestellt. Die Acetylverbindung geht zum grössten Theil unzersetzt durch den Organismus. Das *p*-Aethoxychinolin liefert ein im Gegensatz zur

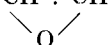
Orthoverbindung intensiv süß schmeckendes, *p*-Aethoxy-ana-nitrochinolin, Schmp. 111°. Es wird durch Reduciren, Diazotiren und Behandeln mit Kupferbromür in *p*-Aethoxy-ana-bromchinolin, Schmp. 81°, übergeführt, identisch mit dem aus *p*-Oxychinolin durch Bromiren und Aethyliren erhaltenen. Aus dem *p*-Aethoxy-ana-nitrochinolin wurde das *p*-Aethoxy-ana-amidochinolin, Schmp. der von Krystallwasser befreiten Verbindung 115°, *p*-Aethoxyacetylamidochinolin, Schmp. 163°, und *p*-Aethoxybenzoylamidochinolin, Schmp. 144°, dargestellt. Letztere Beiden gehen als *p*-Aethoxyamidochinolin in den Harn über. (Vergl. diese Berichte 25, Ref. 301 u. 667).

Schotten.

Ueber alkylirte Toluidinsulfonsäuren, von R. Schmidt (*Journ. f. prakt. Chem.* 48, 46—69). Die durch Behandlung von *p*-Toluidin-*o*-sulfosaurem Kali mit Bromäthyl und von Monoäthyl-*p*-Toluidin mit Schwefelsäure und nachher mit Bromäthyl hergestellte Säure ist mit der durch Sulfoniren von *p*-Diäthyltoluidin dargestellten Säure identisch. Diese Diäthyl-*p*-toluidin-*o*-sulfosäure krystallisirt aus Wasser in farblosen Prismen, nicht schmelzbar, ziemlich schwer löslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol. Sie bildet mit Alkalien und alkalischen Erden gut krystallisirte Salze. Bei der Einwirkung von Bromäthyl auf *p*-Toluidin-*m*-sulfosaures Kali entsteht ein bei 243° schmelzender Körper von der Zusammensetzung, nicht aber von den Eigenschaften einer Diäthyltoluidinsulfosäure. Daneben entstehen Mono- und Diäthyl-*p*-toluidin. In derselben Weise, wie Bromäthyl, wirkt Isopropylbromid auf die Kalisalze der *p*-toluidin-*o*- und *m*-sulfosäure.

Schotten.

Oxydation und Derivate der Erucasäure, [Vorl. Mitthlg.] von M. Fileti (*Journ. f. prakt. Chem.* 48, 72—74). Bei der Oxydation der Erucasäure mit Salpetersäure (1.48) bei 70° entsteht Nonylsäure, ein stickstoffhaltiger Körper $C_9H_{13}N_2O_4$, Brassylsäure, $C_{13}H_{24}O_4$, Schmp. 114°, etwas Harz und wahrscheinlich Arachinsäure, welche in geringer Menge schon in der angewendeten Erucasäure enthalten ist. Nach den vorliegenden Versuchen wird es für wahrscheinlich gehalten, dass sich in der Erucasäure die doppelte Bindung zwischen dem dreizehnten und vierzehnten Kohlenstoffatom, vom Carboxyl aus gerechnet, findet. — Bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Monochlor- und Monobrombrassidinsäure entsteht eine bei 83° schmelzende Oxybehensäure, welche die Gruppe



enthalten dürfte.

Schotten.

Ueber das Verhalten einiger Benzolderivate gegen nas-cirendes Brom, von W. Vaubel (*Journ. f. prakt. Chem.* 48, 75—78). Metakresol nimmt beim Bromiren mit Bromkalium, Kaliumbromat

und Schwefelsäure, wie Phenol, drei Atome Brom auf, *o*- und *p*-Kresol zwei. Brenzcatechin und Hydrochinon nehmen unter den gegebenen Bedingungen kein Brom auf, sondern werden oxydirt, Resorcin nimmt drei Atome Brom auf. Anilin und *m*-Toluidin nehmen drei Atome Brom auf, *o*- und *p*-Toluidin zwei (*Chem. Ztg.* 1893, 413). Das Verhalten der Phenylendiamine wird noch näher untersucht; vom *m*-Phenylendiamin ist schon festgestellt, dass es drei Atome Brom aufnimmt. In den Amidobenzolsulfosäuren erwies sich der Einfluss der Amidogruppe dem der Sulfogruppe überlegen. *m*-Amidobenzolsulfosäure nimmt drei Atome Brom auf, das dritte allerdings langsamer, als die beiden ersten; Sulfanilsäure nimmt zwei Atome auf (*Ann. d. Chem.* 253, 267).

Schotten.

Zur Kenntniss der Oxalyverbindungen, von Th. Decev (*Journ. f. prakt. Chem.* 48, 78—80). Durch Einwirkenlassen von Ammoniak und Aminen auf den bekannten Phenylhydrazid oxalester wurden die folgenden Körper gewonnen: Oxaminsäurephenylhydrazid, Schmp. 233°; Methyloxaminsäurephenylhydrazid, Schmp. 186°; Phenylloxaminsäurephenylhydrazid, Schmp. 235°. Ein Monacetylderivat des Oxaminsäurephenylhydrazids mit der Acetylgruppe im Phenylhydrazin entsteht bei der Behandlung des Hydrazids mit Essigsäureanhydrid und bei der Behandlung des Oxalesters mit Essigsäureanhydrid und darauffolgend mit Ammoniak. Bei der Einwirkung von Harnstoff und Thioharnstoff auf Phenylhydrazidoxalester entstehen Oxalur- und Thiooxalursäurephenylhydrazid, Schmp. 223 bzw. 175°. Chlorkohlensäureester liefert ein öliges Urethan, in welchem durch Ammoniak nach und nach die beiden Oxäthyle durch Amid ersetzt werden. Das Monamid schmilzt bei 236°, das Dianid bei 170°. Bei der Einwirkung von Aethoxyalchlorid auf Oxamethan entsteht ausser dem schon von Salomon beobachteten Aethoxyloxaminsäureester der von Widdige beschriebene sog. *p*-Cyankohlensäureester.

Schotten

Ueber einige Derivate des *p*-Tertiärbutylphenols, von K. Jedlicka (*Journ. f. prakt. Chem.* 48, 97—112). Das schon von Studer (*diese Berichte* 14, 1474 und 2187) beschriebene Dinitroderivat des früher als Isobutylphenol betrachteten Tertiärbutylphenols (vergl. *diese Berichte* 24, 2974) geht bei der Behandlung mit rauchender Salpetersäure in Pikrinsäure über; es hat also beide Nitrogruppen in Orthostellung zum Hydroxyl. Dinitrobutylphenol-methyläther, Schmp. 101°, und -äthyläther, Schmp. 95°, werden wie das Phenol selbst, von alkoholischem Ammoniak in Dinitrobutylanilin umgewandelt, welches von Zinn und Salzsäure zu Triamidobutylbenzol, Schmp. 156°, reducirt wird, einer zweisäurigen Base. Das Triamidobutylbenzol verbindet sich in Eisessiglösung mit Phenanthrenchinon zu Phenanthramidobutylphenazin, Schmp. 219°; mit Benzil zu

Benzilamidobutylphenazin, Schmp. 124^o. Von Essigsäureanhydrid wird es in Triacetyltriamidobutylbenzol, Schmp. 220^o, übergeführt. Alkoholisches Schwefelammonium reducirt das Dinitroamidobutylbenzol zu Nitrodiamidobutylbenzol, Schmp. 104^o, welches mit 1 Aequivalent Schwefelsäure und mit 3 Aequivalenten Salzsäure krystallisirte, gegen heisses Wasser nicht beständige Salze bildet. Es vereinigt sich in Eisessiglösung mit Phenanthrenchinon zu Phenanthronitrobutylphenazin, Schmp. 235^o, mit Benzil zu Benzilnitrobutylphenazin, Schmp. 195^o; von salpetriger Säure wird es in Nitroazimidobutylbenzol, Schmp. 205^o, übergeführt, welches mit Alkalien Salze bildet. Acetylchlorid verwandelt das Nitrodiamidobutylbenzol in Nitrobutylphenylenäthethylamidin, Schmp. 258^o; Ameisensäure in Nitrobutylphenylenmethethylamidin, Schmp. 261^o; Benzoylchlorid in Dibenzoyldiamidonitrobutylbenzol, Schmp. 245^o.

Schotten.

Stereochemie oder Motochemie? von E. Molinari (*Journ. f. prakt. Chem.* 48, 113—135). Die Verschiedenheit zweier Verbindungen derselben Structur hängt nach der motochemischen Hypothese von zweierlei Art von im Molekül stattfindenden Bewegungen ab, mit denselben Elementen ausgeführt. Es wird angenommen, dass der vierwerthige Kohlenstoff successiv in vier Zeiteinheiten vier Bewegungen in verschiedener Reihenfolge ausführt. Im Benzilmonoxim würde danach der mit Stickstoff verbundene Kohlenstoff entweder in den zwei ersten Zeiteinheiten die zwei seitlichen Kohlenstoffatome stossen, in den zwei anderen das Stickstoffatom oder aber im Motoisomeren abwechselnd Kohlenstoff und Stickstoff. Für das Benzildioxim sind 3 Motoisomere möglich, und zwar I und II wie bei dem Monoxim und ein drittes, wenn eine Hälfte des Moleküls sich nach I, die andere nach II bewegt. Bezüglich der weiteren Ausführung und der Begründung der Hypothese wird auf das Original verwiesen; es sei hier nur noch hervorgehoben, dass mit Hilfe der motochemischen Hypothese viele mit der stereochemischen nicht vereinbare thermochemische Erscheinungen ihre Erklärung finden sollen, indem für verschiedene Bewegungen verschiedene Energiegrößen in Anspruch genommen würden.

Schotten.

Zur Kenntniss des Chinolins und seiner Derivate, von Ad. Claus (*Journ. f. prakt. Chem.* 48, 135—140). Eine Betrachtung über den Verlauf der Substitutionen im Chinolin.

Schotten.

o-Chlorchinolin, von Ad. Claus und M. Schöller (*Journ. f. prakt. Chem.* 48, 140—151). *o*-Chlorchinolin, aus *o*-Chloranilin, Glycerin, Nitrobenzol und Schwefelsäure und mit allerdings geringer Ausbeute auch durch Destillation von Chinolin-*o*-sulfosäure mit Chlornatrium dargestellt, ist bei 288^o siedendes Oel, in Wasser merklich löslich. Chlorid, Platinsalz, Nitrat und Chromat wurden gut

krystallisirt erhalten; desgleichen *o*-Chlorchinolin-jodmethylat, Schmp. 165^o, und chlormethylat, Schmp. 140^o. Beim Nitriren entsteht immer nur *ana*-Nitro-*o*-chlorchinolin, Schmp. 144^o, dessen Salze in Gegenwart von Wasser nicht beständig sind. Alkoholische Salzsäure und Zinnchlorür reducirt das Nitroderivat zu *ana*-Amido-*o*-chlorchinolin, Schmp. 152^o, in kaltem Wasser kaum, in Alkohol und Aether leicht löslich. Das krystallisirte Diazochlorid wird von Kupferchlorür und Salzsäure zu dem bei 94^o schmelzenden *o*-*ana*-Dichlorchinolin umgesetzt. Beim Erhitzen von *o*-Chlorchinolin mit rauchender Schwefelsäure auf 140^o entsteht ohne Nebenproducte die *o*-Chlorchinolin-*ana*-sulfosäure, in kaltem Wasser wenig löslich und aus Wasser mit 2 aq. krystallisirend, bei 300^o noch unverändert. Von Salzen krystallisirt das Natriumsalz mit 5, das Baryumsalz mit 7, das Kupfersalz mit 5 aq, das Silbersalz wasserfrei; der Aethylester schmilzt bei 140^o. Die Säure lässt sich leicht zu der bekannten Tetrahydrochinolin-*ana*-sulfosäure reduciren. Schotten.

o-Bromchinolin, von Ad. Claus und K. Howitz (*Journ. f. prakt. Chem.* 48, 151—160). Dem diese Berichte 20, 2877 Mitgetheilten ist das Folgende hinzuzufügen: *o*-Bromchinolin-jodmethylat bildet bei 280^o, das -jodäthylat bei 183^o schmelzende Krystalle. Salpeterschwefelsäure führt das *o*-Bromchinolin in das nur noch schwach basische *ana*-Nitro-bromchinolin, Schmp. 137^o, über. Zinnchlorür reducirt dieses zu *ana*-Amido-*o*-bromchinolin, Schmp. 128—130^o. Des letzteren Diazoverbindung wird von Kupferchlorür und Salzsäure nicht glatt in das bei 127^o schmelzende *ana*-*o*-Dibromchinolin umgewandelt; daneben entsteht eine bei 162^o schmelzende, noch nicht näher untersuchte Substanz. — Beim Nitriren von γ -Bromchinolin bildet sich neben dem früher beschriebenen *ana*-Nitro- γ -bromchinolin (diese Berichte 22, Ref. 335) ein *o*-Nitro- γ -bromchinolin, Schmp. 124^o, welches durch das *o*-Amido- γ -bromchinolin, Schmp. 108^o, zu dem in diesen Berichten 23, Ref. 693, beschriebenen *o*- γ -Dibromchinolin umgesetzt wird und dessen Structur somit festgestellt ist. Schotten

Zur Kenntniss der Jodchinoline, von Ad. Claus und P. Grau (*Journ. f. prakt. Chem.* 48, 160—169). Das aus *o*-Amidochinolin durch das Diazosulfat mit Hilfe von Jodkalium hergestellte *o*-Jodchinolin bildet, aus Alkohol oder Aether krystallisirt oder aber sublimirt, lange Nadeln, Schmp. 136^o. Es hat nur schwach basische Eigenschaften; die Salze werden durch Wasser zersetzt; mit Halogenalkylen bildet es keine Verbindungen; von rauchender Salpetersäure wird es nicht und von heisser Salpeter-Schwefelsäure kaum verändert. Das aus dem *p*-Amidochinolin auf demselben Wege hergestellte *p*-Jodchinolin, Schmp. 88^o, hat bedeutend stärker basische Eigenschaften, als das *o*-Jodchinolin; das chromsaure Salz lässt sich sogar aus Wasser um-

krystallisiren. Das *p*-Jodchinolin-jodmethylat krystallisirt aus heissem Wasser in goldgelben, starken Nadeln, die sich ohne Veränderung auf 300° erhitzen lassen. Das aus *ana*-Amidochinolin dargestellte *ana*-Jodchinolin, Schmp. 100°, steht bezüglich seiner basischen Eigenschaften zwischen dem *o*- und *p*-Jodchinolin; es verbindet sich schwieriger, als das letztere mit Jodmethyl, das *ana*-Jodchinolin-jodmethylat krystallisirt aus Wasser in Nadeln, die sich bei 245° zersetzen. Die Untersuchung des bei 103° schmelzenden *m*-Jodchinolins, dargestellt aus *m*-Amidochinolin, ist noch im Gange.

Schotten.

Zur Kenntniss des *m*-Nitrochinolins und seiner Derivate, von Ad. Claus und C. Massau (*Journ. f. prakt. Chem.* 48, 170—179). Das schon *diese Berichte* 20, 3096 beschriebene *m*-Nitrochinolin, Schmp. 133°, verbindet sich leicht mit Jodmethyl. Das Jodmethylat wird von Chlorsilber zu dem Chlormethylat und von Silbernitrat zum Methylnitrat umgesetzt, sämmtlich gut krystallisirte Verbindungen, Schmp. 231°, 212°, 170°. Das Jodäthylat bildet sich weit schwieriger, als das Methylat. Von alkoholischer Zinnchlorürlösung wird das *m*-Nitrochinolin zu *m*-Amidochinolin, Schmp. 188°, reducirt; wie das *m*-Nitro- und das *m*-Oxychinolin mit Wasserdampf nicht flüchtig; nur schwierig sublimirbar. Es wird durch die Diazoverbindung und durch Erhitzen mit Salzsäure auf 220° in das bei 238—240° schmelzende *m*-Oxychinolin übergeführt; über das Diazobromid, das Diazochlorid und Diazojodid in *m*-Brom-, *m*-Chlor- und *m*-Jodchinolin, Schmp. 34° bezw. 44° und 103°.

Schotten.

Ueber Nitrohydrochinon, von K. Elbs (*Journ. f. prakt. Chem.* 48, 179—185). Nitrohydrochinon wird durch Oxydation von *o*-Nitrophenol mit überschwefelsaurem Ammon dargestellt. Eine Lösung von 35 g *o*-Nitrophenol, 50 g Aetznatron und 50 g überschwefelsaurem Ammon in 1500 g Wasser bleibt unter gelegentlichem Umschütteln 1—2 Tage stehen; dann wird mit Schwefelsäure angesäuert, unverändertes Nitrophenol mit Wasserdampf ausgetrieben, die rückständige Lösung von Harz abfiltrirt und mit Aether extrahirt. Aus Wasser oder verdünntem Alkohol umkrystallisirt, erscheint das Nitrohydrochinon in rhomboëdrischen Krystallen, Schmp. 133°, schwierig sublimirbar. Es bildet zwei Reihen von Salzen, welche mit Ausnahme des Kupfer-, Blei- und Silbersalzes leicht löslich sind. Die Lösungen der sauren Salze sind braun, die der neutralen veilchenblau gefärbt; die ersteren Lösungen sind beständiger, als die letzteren. Zum Chinon lässt sich das Nitrohydrochinon, wie das Dinitrohydrochinon, nicht oxydiren. Von Derivaten wurden dargestellt: Diacetylnitrohydrochinon, Schmp. 86°; Dibenzoylnitrohydrochinon, Schmp. 140°; durch Nitriren des letzteren mit kalter concentrirter Salpetersäure Di-*m*-nitrobenzoylnitrohydrochinon, Schmp. 218°; ferner der

bereits bekannte Nitrohydrochinonmonomethyläther, Schmp. 83°, und der Dimethyläther, Schmp. 71°.

Schotten.

Einwirkung von Aethylendiamin auf Nitrophenole, deren Aether und corresp. Halogenverbindungen, von K. Jedlicka (*Journ. f. prakt. Chem.* 48, 193—208). Die freien Nitrophenole reagiren schlecht oder gar nicht auf eine 75-procentige Lösung von Aethylendiamin; reaktionsfähiger sind die Nitrophenolmethyläther und zwar um so mehr, je mehr Nitrogruppen sie enthalten. Am leichtesten condensiren sich mit dem Aethylendiamin die Chlor- resp. Bromnitrobenzole und zwar auch diese zunehmend leichter mit der Zahl der Nitrogruppen. Di-*o*-nitrodiphenyläthylendiamin, $C_2H_4[NH \cdot C_6H_4NO_2]_2$, Schmp. 190°, wurde aus *o*-Nitroanisol und aus *o*-Bromnitrobenzol durch Erhitzen im Rohr hergestellt. Von Derivaten wird die Diacetyl- und die Dibenzoylverbindung beschrieben, Schmp. 215° bzw. 218°. Di-*p*-nitrodiphenylendiamin, Schmp. 216°, bildet sich aus *p*-Nitrophenol erst bei einer Temperatur von 240°, leichter aus *p*-Nitroanisol und *p*-Bromnitrobenzol. Tetranitrodiphenyläthylendiamin, Schmp. 302°, bildet sich aus *o-p*-Dinitroanisol schon unterhalb 100° und aus Bromdinitrobenzol schon in der Kälte; Tetranitro-di-tertiärbutyldiphenyläthylendiamin, Schmp. 174°, bildet sich aus dem Methyläther des Dinitrobutylphenols schon auf dem Wasserbad; Hexanitrodiphenyläthylendiamin, Schmp. 203°, aus Pikrinsäuremethyläther bei Wasserbadtemperatur und aus Pikrylchlorid in heftiger Reaction schon in der Kälte.

Schotten.

Ueber die Einwirkung von Natriumäthylat und Ammoniak auf Isocapro lacton, von T. Ström (*Journ. f. prakt. Chem.* 48, 209 bis 222). Das Isocapro lacton wurde aus Terebinsäure, die letztere aus Terpentinöl hergestellt. Beim Erwärmen des Isocaprolactons $C_6H_{10}O_2$ mit Natriumäthylat in absolut alkoholischer Lösung geben 2 Moleküle 1 Mol. Wasser ab, und es bildet sich Diisohexolacton, $C_{12}H_{18}O_3$, Schmp. 104°, schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heissem, löslich auch in warmem Aether, leicht in Alkohol und sehr leicht in Chloroform und Benzol, mit Wasserdampf etwas flüchtig. Heisse, verdünnte Natronlauge verwandelt das Diisohexolacton in die dem Isocaprolacton polymere Tetramethyloxetonsäure oder Diisohexonsäure, $C_{12}H_{20}O_4$, Schmp. 108°. Sie krystallisirt aus Wasser mit $\frac{1}{2}$ aq. und schmilzt so bei 81°. Sie ist einbasisch; das Kalksalz löst sich leichter in kaltem, als in warmem Wasser. Heisses Wasser und heisse verdünnte Säuren verwandeln die Säure, wie auch das Diisohexolacton, unter Abspaltung von Kohlensäure in Tetramethyloxeton, $C_{11}H_{20}O_2$, eine pfeffermünzähnlich riechende Flüssigkeit, Sdp. 178.5°, leichter als Wasser und darin wenig löslich, und zwar in heissem Wasser noch weniger löslich, als in kaltem; be-

ständig gegen Alkalien und Säuren; alkalische Silberlösung in der Wärme langsam reducirend. Neben dem Diisohexolacton entsteht bei der Einwirkung des Natriumäthylats auf Isocapro lacton eine flüchtige Säure, vielleicht γ -Oxäthylisocapronsäure. Ammoniakgas wirkt auf Isocapro lacton in absolut-alkoholischer Lösung unter Bildung von nur γ -Oxyisocapronamid, Schmp. 101°; γ -oxyisocapronsäures Ammoniak kann nur durch Umsetzung von γ -oxyisocapronsäurem Baryum mit Ammoniumsulfat hergestellt werden. — Vergl. auch Erdmann, *Lieb. Ann.* 228, 183.

Schotten.

Zur Kenntniss des Phenylacridins, von Ad. Claus und J. Beckenkamp (*Journ. f. prakt. Chem.* 48, 222—225). Die durch Sublimation des gelben prismatischen Phenylacridins erhältlichen, farblosen Blättchen sind mit jenen Prismen chemisch und krystallographisch identisch. Die Krystalle gehören dem monoklinen System an. Farblos wird das Phenylacridin auch aus alkoholischer Lösung durch Wasser gefällt; aus Chloroform fällt es mit Krystallchloroform in schwach gelb gefärbten, triklinen Krystallen, die an der Luft rasch verwittern. Aus Benzol scheidet es sich beim Verdunsten des Lösungsmittels in triklinen Krystallen mit Krystallbenzol ab, während es aus heiss gesättigten Lösungen beim Erkalten in gelben monoklinen Prismen fällt, benzolfrei und identisch mit den aus Alkohol ausfallenden Formen.

Schotten.

Ueber die Verflüchtigung des Dextrinbegriffes, von V. Griessmayer (*Journ. f. prakt. Chem.* 48, 225—230). Von den vielen Dextrinen, die in den letzten zwei Jahrzehnten beschrieben wurden, sind — so sagt der Verf. — nur Amylodextrin, Maltodextrin und das Achroodextrin übrig geblieben, welches Verf. im Jahre 1871 als Product der Einwirkung der Diastase auf das Maischgut aufgefunden hat. Das Achroodextrin wird durch Jod nicht gefärbt und reducirt Fehling'sche Lösung nicht; sein Drehungsvermögen ist $\alpha_D = 216^\circ$, $\alpha_D = 195^\circ$.

Schotten.

Zur Kenntniss des Orthoameisensäureäthylesters, von Job. Walter (*Journ. f. prakt. Chem.* 48, 231—235). Orthoameisensäureäthylester lässt sich durch Digestion von Chloroform mit wässriger, bezw. verdünnt-alkoholischer Natronlauge herstellen; die günstigsten Bedingungen für den Umsetzungsprocess sind indess noch nicht festgestellt. Während sich der Ester mit Diphenylamin nicht condensiren lässt, wurde durch Erwärmen mit Methylphenylamin und Chlorzink auf dem Wasserbad eine Substanz erhalten, die als Trimethyltriphenyl-*p*-leukanilin angesprochen wird. Sie bildet ein graues, amorphes Pulver, das sich an der Luft bald bläut. Die Oxydationen in einer Lösung haben zu einem greifbaren Resultat bisher nicht geführt.

Schotten.

Ueber die Einwirkung von Jod auf Natriumpropylat, von A. Kessler (*Journ. f. prakt. Chem.* 48, 236—230). Bei der Ein-

wirkung von Jod auf Natriumpropylat in Gegenwart von Propylalkohol in der Kälte bildet sich neben wenig Jodoform und einer flüchtigen Säure, wahrscheinlich Propionsäure, ein unter 28 mm Druck bei 111—114° siedender Körper $C_9H_{20}O_3$, aus welchem sich durch Erhitzen mit Essigsäure die Propylgruppe in Form von Essigsäurepropylester abspalten lässt und andererseits ein ammoniakalische Silberlösung reducirendes Oel. In dem Körper dürfte also ein Propylätherderivat des Oxypropionaldehyds vorliegen und die Reaction wäre somit analog der Einwirkung von Jod auf Natriumisobutylat verlaufen (*diese Berichte* 23, Ref. 328).

Schotten.

Ueber Azoverbindungen der Orthoreihe, I, von R. Meldola und E. Hawkins, II von R. Meldola und F. B. Burls (*Journ. chem. Soc.* 1893, 1, 923—937). Das Acetylderivat des *p*-Toluolazo- β -naphtols liefert bei der Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure als Hauptproduct Acet-*p*-toluidid und daneben Acetamido- β -naphtol, Ammoniak, *p*-Toluidin und wahrscheinlich auch Amido- β -naphtol; bei der Reduction mit Zinkstaub und Ameisensäure Acet-*p*-toluidid, Acetamido- β -naphtol, Amido- β -naphtol, *p*-Toluidin und wenig Ammoniak; das Acetylderivat des *o*-Toluolazo- β -naphtols liefert bei der Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure unter anderen Producten Acet-*o*-toluidid und Acetamido- β -naphtol. Da ferner auch bei der Reduction der Acetylderivate des Benzolazo- β -naphtols, *p*-Chlorbenzolazo- β -naphtols und Pseudocumolazo- β -naphtols die Acetylgruppe zum Theil zusammen mit dem Amido- β -naphtol, zum Theil zusammen mit Anilin, *p*-Chloranilin oder Pseudocumidin abgespalten wird, so hat die Reduction der Acetylderivate Aufschluss darüber nicht gegeben, ob in den in Rede stehenden Azoverbindungen Hydrazone oder wahre Azoverbindungen vorliegen. Indess wird der in beiden Richtungen vor sich gehende Zerfall der Acetylderivate wohl am besten durch die Annahme erklärt, dass zunächst — sei es aus Hydrazonen, sei es aus wahren Azoverbindungen — Anhydroverbindungen entstehen, welche zum Theil in dem einen, zum Theil in dem anderen Sinne zerfallen.

Schotten.

Ueber das Fluoresceïn des Camphersäureanhydrids, von N. Collie (*Journ. chem. Soc.* 1893, 1, 961—964). Entgegen einer Beobachtung von Marsh (*diese Berichte* 24, Ref. 947) findet der Verf., dass sich Camphersäureanhydrid mit Hilfe von Schwefelsäure oder Chlorzink mit Resorcin zu einem Fluoresceïn condensiren lässt. Indess kann hieraus der positive Schluss, dass die Camphersäure eine substituirte Bernsteinsäure sei, nicht gezogen werden; denn bezügliche Versuche zeigten, dass auch die Anhydride der Glutarsäurereihe Fluoresceïne bilden. Uebrigens liefert das Resorcin, für sich mit Condensationsmitteln behandelt, ebenfalls einen fluorescirenden Körper, dessen Fluorescenz aber nicht eine gelblich-, sondern eine bläulich-

grüne ist. Das Camphersäurefluorescein wurde in Form eines amorphen, braunen Pulvers analysirt. Die rosenrothe, alkalische Lösung fluorescirt moosgrün.

Schotten.

Ueber die Zusammensetzung einer in England gezogenen Jutfaser, von A. Pears (*Journ. chem. Soc.* 1893, 1, 964—968). Die Faser unterscheidet sich von der importirten vor Allem durch einen geringeren Kohlenstoffgehalt und ein geringeres Aufnahmevermögen für Chlor und Salpetersäure; sie hat, wenn der importirten die Formel $2\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_9$ gegeben wird, die Zusammensetzung $2\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_9$, $3\text{H}_2\text{O}$.

Schotten.

Ergänzende Bemerkungen über Krapp-Farbstoffe, von E. Schunck und L. Marchlewsky (*Journ. chem. Soc.* 1893, 1, 969 bis 974). Das früher von dem einen der Verf. im Krapp aufgefundenene Rubiadin ist darin, mit Traubenzucker vereinigt, als Glykosid vorhanden. Das Glykosid $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_9$ bildet gelbe mikroskopische Nadeln, Schmp. gegen 270° , mässig löslich in heissem Wasser, leichter in Alkohol und in Aether. Mit Essigsäureanhydrid behandelt, liefert es ein krystallisirtes Pentaacetylderivat, Schmp. 237° . Das Rubiadin, $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_4$, schmilzt gegen 290° und sublimirt bei weiterem Erhitzen unzersetzt. Seinen Eigenschaften nach ist es ein Methylpurpuroxanthin; es scheint mit keinem der bisher bekannten Isomeren der angegebenen Formel identisch zu sein.

Schotten.

Ueber die Bestandtheile des indischen Farbstoffs Kamala, von A. G. Perkin (*Journ. chem. Soc.* 1893, 1, 975—990). Das Rottlerin oder Mallotoxin (*diese Berichte* 19, 3109 u. 20, 182) hat die Zusammensetzung $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_3$ und schmilzt bei 191° . Es bildet ein krystallisirtes, gegen 135° schmelzendes Diacetylrattlerin. Beim Schmelzen mit Kalihydrat liefert das Rattlerin Benzoesäure, Essigsäure und eine amorphe Substanz. Bei der Oxydation mit Wasserstoffsperoxyd in alkalischer Lösung entsteht neben den genannten Producten auch Benzaldehyd. Kalte concentrirte Salpetersäure erzeugt aus Rattlerin zwei zweibasische Säuren, $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_9$, Schmp. 282° , und $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_9$, Schmp. 226° . Heisse concentrirte Salpetersäure erzeugt aus den genannten Säuren und aus Rattlerin neben Oxalsäure eine zweibasische Säure $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_9$, Schmp. 232° . Ausser dem Rattlerin wird der Kamala durch Schwefelkohlenstoff ein gegen 100° schmelzendes Harz entzogen, welches von Salpetersäure ebenfalls so der bei 232° schmelzenden Säure oxydirt wird; ferner in sehr geringer Menge ein gelber, bei $192—193^\circ$ schmelzender, krystallischer Körper, dem Rattlerin sehr ähnlich, aber in den gebräuchlichen Lösungsmitteln weniger löslich; und ferner ein bei 82° schmelzendes, farbloses Wachs $\text{C}_{28}\text{H}_{54}\text{O}_2$. Aus den in Schwefelkohlenstoff unlöslichen Antheilen der Kamala wird durch Aether

Isorottlerin ausgezogen, Schmp. 198—199°, dem Rottlerin gleichend, aber, wie in Schwefelkohlenstoff, auch unlöslich in Chloroform und Benzol; bei der Oxydation mit heisser conc. Salpetersäure ebenfalls die bei 232° schmelzende Säure liefernd. In den ätherischen Mutterlaugen des Isorottlerins wurde ein dasselbe Oxydationsproduct lieferndes, gegen 150° schmelzendes Harz gefunden. Die Kamala enthält auch kleine Mengen eines Zuckers, der wohl in Form eines Glykosides darin ist, und kleine Mengen eines ätherischen Oels. Die vom Verf. untersuchte Kamala war übrigens stark mit Sand und eisenhaltiger Erde verunreinigt; sie hinterliess beim Glühen 46—56 pCt. Asche.

Schotten.

Die Umwandlung von Aconitin in Isoaconitin, von W. Dunstan und F. Carr (*Journ. chem. Soc.* 1893, 1, 991—994). Die Umwandlung geht vor sich, wenn das Hydrobromid mit Wasser unter Zusatz von wenig freier Bromwasserstoffsäure längere Zeit erhitzt wird. Mit anderen Säuren, bezw. Salzen liess sich derselbe Effect nicht erreichen, indem das Aconitin entweder unverändert blieb oder gespalten wurde. Der Schmelzpunkt des Aconitinhydrobromids liegt bei 163°, derjenige des Isoaconitinhydrobromids (*diese Berichte* 26, Ref. 494) bei 282° (corr.).

Schotten.

Ueber einige Modificationen des Aconitingoldchlorids, von W. Dunstan und H. Jowett (*Journ. chem. Soc.* 1893, 1, 994—998). Das aus Wasser oder verdünntem Alkohol auskrystallisirende, bei 135.5° schmelzende α -Aurichlorid fällt aus starkem Alkohol als bei 152° schmelzendes β -Aurichlorid; letzteres, nicht aber das α -Aurichlorid, wird aus einer Chloroformlösung durch Aether als bei 176° schmelzendes γ -Aurichlorid gefällt. Beim Schmelzen und beim Umkrystallisiren aus einem Gemisch von Wasser und Aceton geht die β - und γ -Modification wieder in die α -Modification über.

Schotten.

Ueber die Bildung von Fleischmilchsäure bei der Fermentation der inactiven Milchsäure, von P. Frankland und J. MacGregor (*Journ. chem. Soc.* 1893, 1, 1028—1035). Wenn eine mit Pepton, Nährsalz und Calciumcarbonat versetzte Lösung von inactivem Calciumlactat mit einer geringen Menge einer in lebhafter Gährung befindlichen Calciumlactatlösung geimpft wird, so enthält sie nach einer gewissen Zeit und in Folge einer reichlichen Fermentation nur die linksdrehende Fleischmilchsäure. Bei länger fortgesetzter Fermentation wird auch diese letztere vollkommen zerstört. Ueber die Natur des die Zersetzungen hervorrufenden Bacillus wird später berichtet werden.

Schotten.

Studien über die Citrazinsäure. I. von W. J. Sell und T. H. Easterfield (*Journ. chem. Soc.* 1893, 1, 1035—1051). Citrazinamid, $C_6H_6N_2O_3$, wird mit Vortheil durch Zusammenschmelzen von trockener Citronensäure (1 Mol.) mit Harnstoff (3 Mol.) bei einer Temperatur

von 155—160° hergestellt. Von diesem Amid wird eine Anzahl von Salzen beschrieben, ferner das Diacetylcitrazinamid, Schmp. 184°, und eine krystallisirte Verbindung des Citrazinamids mit Citrazinsäure. Von Salzen der Citrazinsäure wird das Diammoniumsalz, $C_6H_5NO_4 \cdot 2NH_3 \cdot H_2O$, das saure Ammoniumsalz, $C_6H_5NO_4 \cdot NH_3 \cdot H_2O$, und das normale Kaliumsalz, $C_6H_5K_2NO_4$, beschrieben. Beim Einleiten von Chlor in Wasser, in welchem Citrazinsäure suspendirt ist, entsteht Trichlorcitrazinsäure, die aus Alkohol oder warmem Wasser in Rhomboëdern krystallisirt, von kochendem Wasser aber zersetzt wird. Sie verbindet sich mit Phenylhydrazin unter theilweiser Eliminirung des Chlors. Auf analoge Weise wird die Tribromcitrazinsäure dargestellt. Wenn Citrazinsäure in Natronlauge gelöst, die Lösung mit Essigsäure eben angesäuert und kalt mit Diazobenzolchlorid und etwas Salzsäure versetzt wird, so fällt das Natronsalz, $C_{12}H_8NaN_3O_2 + 6aq$, der Phenylhydrazocitrazinsäure in gelben Krystallen. Die freie Säure konnte in ein Pyrazolon nicht umgewandelt werden. Der Verlauf der Einwirkung der salpetrigen Säure auf die Citrazinsäure wechselt mit den Reaktionsbedingungen. Bei nur kurze Zeit fortgesetztem Einleiten nitroser Dämpfe in Wasser, in dem Citrazinsäure suspendirt ist, bildet sich Isonitrosocitrazinsäure, $C_6H_4N_2O_5 \cdot H_2O$, die von Schwefelwasserstoff unter Entwicklung von Kohlensäure zu einem Ketochinhydron, $2(C_5H_3NO_3)$, umgewandelt wird, welches letztere von Salpetersäure zu Chinoketopyridin, $C_5H_2NO_3$, oxydirt wird. Lässt man die nitrosen Dämpfe länger einwirken oder lässt man Nitrit in warmer saurer Lösung auf Citrazinsäure oder lässt man Salpetersäure auf die Isonitrosocitrazinsäure einwirken, so bildet sich eine in gelben Nadeln krystallisirende zweibasische Säure, $C_6H_2N_2O_5 \cdot 4H_2O$. Mit Zinnchlorür und dann mit Schwefelwasserstoff behandelt geht sie in das oben erwähnte Ketochinhydron über.

Schotten.

Ueber einige Periderivate des Naphtalins, von R. Meldola und F. W. Streatfield (*Journ. chem. Soc.* 1893, 1, 1054—1062). Perinitronaphtylamin (*diese Berichte* 17, 261), dessen Herstellung hier eingehend beschrieben wird, liefert bei der Behandlung nach der Sandmeyer'schen Methode das bei 99—100° schmelzende Perinitrobromnaphtalin. Das letztere wird durch Zinkstaub und Essigsäure zu Peribromnaphtylamin, Schmp. 89—90°, reducirt. Der Schmelzpunkt des Acetylperibromnaphtylamins liegt bei 138°. Das durch Diazotiren des Peribromnaphtylamins und Zersetzung der Diazoverbindung hergestellte Peribromnaphtol, Schmp. 60—61°, vereinigt sich in alkalischer Lösung mit Diazobenzolchlorid zu dem in Alkali löslichen, aus verdünnter Essigsäure in grünen, metallisch glänzenden Nadeln krystallisirenden Benzol-

azo-Peribromnaphtol, Schmp. 197^o, und dem in wässrigem Alkali unlöslichen, in alkoholischem Alkali mit rothvioletter Farbe löslichen, aus Benzol in magentarothern, kupferglänzenden Nadeln krystallisirenden Benzoldisazo-Peribromnaphtol, $\text{HO} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_4\text{Br} \cdot (\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2$, Schmp. 222^o. Mit Hilfe der Sandmeyer'schen Methode wird das Peribromnaphtylamin in Peridibromnaphtalin, Schmp. 109^o, übergeführt, welches zwei, in Form der bei 230^o bzw. 252^o schmelzenden Sulfonamide trennbare Sulfosäuren liefert. Durch Kochen einer alkoholischen Lösung des Perinitronaphtylamins mit Benzaldehyd erhält man Benzylidenperinitronaphtylamin. Dieses krystallisirt aus Alkohol in ockergelben Blättchen, Schmp. 128^o, aus Benzol in Nadeln, Schmp. 133^o, aus Eisessig wieder in der bei 128^o schmelzenden Modification. Der Versuch, durch Reduction zu einem Naphtotriazin zu gelangen, führte nur zu harzigen Producten.

Schotten.

Ueber Hexanitro-Oxanilid, von A. G. Perkin (*Journ. chem. Soc.* 1893, 1, 1063—1069). Erwärmt man Trinitro-Oxanilid (*diese Berichte* 25, Ref. 675) mit wässrigem Ammoniak, so scheidet sich Trinitranilin ab und aus dem Filtrat von diesem nach Neutralisiren mit Salzsäure Trinitrophenyloxamid, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$, in glänzenden Nadeln, Schmp. 257^o. Es bildet mit Kalium, Natrium und Ammonium gut krystallisirende Verbindungen. Ein kaltes Gemisch von rauchender Salpetersäure und Schwefelsäure verwandelt es in Trinitroxanil, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3 \cdot \text{N}(\text{CO})_2$, Schmp. 146^o; kaltes Ammoniak stellt das Ausgangsproduct wieder her. Bei dem Versuch, das Hexanitroxanilid weiter zu nitriren, wurde nur symmetrisches Trinitrobenzol erhalten. Tetranitroxal-*o*-toluidid wird von einem Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure in Dinitrotoluol (1, 3, 5), Tetranitroxal-*p*-toluidid in die bei 199^o schmelzende Dinitrobenzoësäure, Tetranitrocarbanilid in Hexanitrocarbanilid, Schmp. 203^o, übergeführt.

Schotten.

Die Farbstoffe der *Drosera Whittakeri*, von E. Rennie (*Journ. chem. Soc.* 1893, 1, 1083—1089). Der bereits *diese Berichte* 20, Ref. 330 erwähnte, als ein Trihydroxymethylnaphtochinon angesprochene Körper $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{O}_5$ liefert ein, scheinbar mit 1 Mol. Essigsäure krystallisirendes und so bei 137^o, nach dem Erhitzen auf 100^o aber bei 153^o schmelzendes Triacetylderivat. Von Salzen wurden die folgenden hergestellt: $\text{C}_{11}\text{H}_7\text{O}_5\text{Na}$, 2 H_2O ; $(\text{C}_{11}\text{H}_7\text{O}_5)_2\text{Ca}$, 2 H_2O ; $\text{C}_{11}\text{H}_6\text{O}_5\text{Na}_2$, H_2O . Bei der Oxydation mit Chromsäuremischung konnte nur Essigsäure, bei der Oxydation mit Salpetersäure nur Oxalsäure als entstanden nachgewiesen werden. Der loc. cit. ebenfalls erwähnte Körper $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{O}_4$, der ein Diacetylderivat, Schmp. 109^o, bildet, schmilzt nach dem Umkrystallisiren bei 174—175^o. Nach einer Behandlung mit Chromsäuregemisch, bei der sich Essigsäure

bildet, scheint der Körper mit dem Schmp. 178° in noch reinerem Zustand vorzuliegen.

Schotten.

Ueber die Darstellung von activem Amylalkohol und activer Valeriansäure aus Fuselöl, von W. Rogers (*Journ. chem. Soc.* 1893, 1, 1130—1135). Mit Hülfe einer Modification der Le Bel'schen Methode und zwar durch Erhitzen von Fuselöl mit rauchender Salzsäure im Rohr auf 100° erhielt Verf. von 16 L gereinigten Fuselöls 250 ccm Alkohol, der in 200 mm langer Röhre $8^{\circ}30'$ nach links drehte; Sdp. $128.35 - 129.15^{\circ}$ unter 768 mm Druck; spec. Gew. $22^{\circ}/22^{\circ} = 0.818$; spec. Drehungsvermögen bei $22^{\circ} = -5.2^{\circ}$; von angenehmerem und weniger stechendem Geruch als der gewöhnliche. Bei der Oxydation mit Kaliumbichromat wurden aus 40 g Alkohol neben Essigsäure 19 g Valeriansäure erhalten, Sdp. $174.5 - 175.3^{\circ}$ unter 768 mm Druck; spec. Gew. $22^{\circ}/22^{\circ} = 0.936$; $\alpha_D = +13.9^{\circ}$, entsprechend einer Drehung von 26° in 200 mm langer Röhre. Das nicht mit Salzsäure behandelte, in 200 mm langer Röhre nur 2° nach links drehende Fuselöl lieferte bei der Oxydation eine Valeriansäure mit dem Drehungsvermögen von nur $+5^{\circ}52'$ in 200 mm langer Röhre. — Bei der Behandlung des Fuselöls mit Salzsäure entsteht neben dem linksdrehenden Alkohol Diamyläther, Sdp. $167 - 168^{\circ}$ unter 758 mm Druck. Vergl. auch Guye und Chavanne *Compt. rend.* 116, 1454.

Schotten.

Die Constitution des Rubiadinglycosids und des Rubiadins, von L. Marchlewski (*Journ. chem. Soc.* 1893, 1, 1137—1142). Durch Condensation von *p*-Methylbenzoësäure mit *m*-Dihydroxybenzoësäure mittels conc. Schwefelsäure erhielt der Verf. ein bis auf den abweichenden Schmelzpunkt (267°) mit dem Rubiadin übereinstimmendes Methylpurpuroxanthin; der Constitutionsformel des Glycosids wird die Tollens'sche Zuckerformel zu Grunde gelegt.

Schotten.

Ueber die Einwirkung von Schwefeldioxyd auf die Natriumverbindungen einiger Phenole, von C. Schall und K. Kopp (*Journ. f. prakt. Chem.* 48, 241—253.) Schweflige Säure verbindet sich mit Natriumphenolaten nicht zu den dem phenolkohlensauren Natrium analog constituirten Salzen, sondern zu Natriumsalzen der noch nicht beschriebenen Phenylester der unsymmetrischen schwefligen Säure, $\text{Na} \cdot \text{S} \cdot \text{O}_2 \cdot \text{OC}_6\text{H}_5$. Trocknes Phenolnatrium absorbiert lebhaft und unter starker Wärmeentwicklung 1 Aequivalent schweflige Säure. Der dabei entstehende Natriumsulfonsäurephenylester wird theilweise von Wasser und leicht von Säuren zersetzt; er hat sich auf keine Weise analog dem phenolkohlensauren Natrium umsetzen lassen. Mit Jodmethyl im Rohr erhitzt liefert er den Methansulfonsäurephenylester, aus Alkohol in Blättchen krystallisirend, Schmp. 61° , Sdp. 279° , der sich leicht zu Methansulfonsäure-*p*-bromphenyl-

ester, Schmp. 83° , bromiren lässt. Wird dieser letztere mit dem etwa dreifachen Gewicht Brom und Aluminiumbromid auf $60-70^{\circ}$ erwärmt und das Product mit Natriumsulfatlösung verrührt, so resultirt Methansulfonsäuretetrabromphenylester, $\text{H}_3\text{C}\cdot\text{SO}_2\cdot\text{OC}_6\text{HBr}_4$, Schmp. 164° , während bei Anwendung des etwa siebenfachen Gewichtes Brom Methansulfonsäurepentabromphenylester, Schmp. 171° , entsteht. Methansulfonsäure-*p*-nitrophenylester, Schmp. 94° , bildet sich, wenn der Methansulfonsäurephenylester in kalter, schwefelsaurer Lösung mit 2.3 Th. Salpeter, Methansulfonsäure-*o-p*-dinitrophenylester, Schmp. 83° , wenn er mit 6.1 Th. Salpeter behandelt wird. Aus den Nitroverbindungen wurden Methansulfonsäure-*p*-amidophenylester, Schmp. 89° , dessen Acetylverbindung, Schmp. 177° , Methansulfonsäure-*o-p*-diamidophenylester, Schmp. 103° , dessen Diacetylverbindung, Schmp. 236° , hergestellt. Von weiteren Derivaten der unsymmetrischen schwefligen Säure wurden dargestellt: Aethansulfonsäurephenylester, Schmp. 34° , Sdp. 287° ; Normalpropansulfonsäurephenylester als nicht erstarrendes, dickflüssiges Oel; Methansulfonsäure-*p*-kresylester, Schmp. 45° , Sdp. 295° ; mit Hülfe von Kaliumpermanganat dessen Oxydationsproduct Methansulfonsäure-*p*-Carboxylphenylester, Schmp. 224° . Natriumsulfonsäure- α -naphthylester und - β -naphthylester liessen sich nicht alkyliren. Auf Resorcinnatrium wirkt Schwefel-dioxyd unter den angegebenen Bedingungen nicht ein. Schotten.

ana-Chlorchinolin, von Ad. Claus und K. Junghanns (*Journ. f. prakt. Chem.* 48, 253—266). Das *ana*-Chlorchinolin, nach dem Vorgang von La Coste (*diese Berichte* 18, 2940) in der Form seines schwerlöslichen, bei 178° schmelzenden Bichromates von dem bei der Synthese aus *m*-Chloranilin neben ihm entstehenden *m*-Chlorchinolin getrennt, bildet farblose Krystalle, Schmp. 31° , Sdp. 268° . Das Platinsalz lässt sich auch aus alkoholischer Salzsäure umkrystallisiren; die Silbernitratverbindung, $(\text{C}_9\text{H}_6\text{ClN})_2\cdot\text{AgNO}_3$, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in farblosen Nadeln, löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol. Gut krystallisirte Verbindungen sind auch das Jodmethylat, das Chlormethylat und des letzteren Platinsalz. Ein kaltes Gemisch von rauchender Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure verwandelt das Chlorchinolin fast glatt in *o*-Nitro-*ana*-Chlorchinolin, Schmp. 184° . Dieses verbindet sich nicht mehr mit Jodmethyl, das Platinsalz ist nur in concentrirter salzsaurer Lösung herzustellen. Das *o*-Amido-*ana*-Chlorchinolin krystallisirt aus Alkohol in Nadeln, Schmp. 69° ; es ist eine einsäurige Base; mit Hülfe der Sandmeyer'schen Methode wurde es in das bei 93.5° schmelzende *o-ana*-Dichlorchinolin übergeführt. Bei der Nitrirung des *ana*-Chlorchinolins entsteht neben dem *o*-Nitro-*ana*-Chlorchinolin in nur ganz geringer Menge ein isomeres, bei 128° schmelzendes, welches

aus dem sauren Filtrat von jenem durch Alkali gefällt wird. Rauchende Schwefelsäure verwandelt das *ana*-Chlorchinolin erst bei 150—180°, dann aber vollständig in *ana*-Chlorchinolin-*o*-sulfosäure; in kaltem Wasser nur sehr wenig, in heissem nicht gerade leicht lösliche Krystalle. Diese Säure wird durch Zinn und Salzsäure zu Tetrahydrochinolin-*o*-sulfosäure reducirt. Von den Salzen der *ana*-Chlorchinolin-*o*-sulfosäure krystallisirt das Kaliumsalz + 1 aq. besonders schön, und zwar in dicken glänzenden Prismen. Aus dem *ana*-Chlorchinolin-*o*-sulfochlorid, Schmp. 146°, wurde das -amid, Schmp. 178°, hergestellt; aus dem Silbersalz der Säure und Jodäthyl der *o*-sulfosäureester, Schmp. 85°.

Schotten.

o-Nitro-*ana*-Bromchinolin, Richtigstellung von Ad. Claus und G. N. Vis (*Journ. f. prakt. Chem.* 48, 267—269). Das in *diesen Berichten* 23, Ref. 111 für *p*-Nitro-*ana*-Bromchinolin erklärte, bei 146° schmelzende Product der Nitrirung des *ana*-Bromchinolins ist tatsächlich *o*-Nitro-*ana*-Bromchinolin. Der Schmelzpunkt des *ana*-*p*-Dibromchinolins liegt nicht, wie *diese Berichte* 23, Ref. 110 angegeben ist, bei 124°, sondern bei 134—135°.

Schotten.

m-Chlorchinolin, von Ad. Claus und Rud. Kayser (*Journ. f. prakt. Chem.* 48, 270—285). *m*-Chlorchinolin, in der Form seines leicht löslichen, unrein bei 109—111° schmelzenden Bichromates von dem *ana* Chlorchinolin (s. oben) getrennt, bildet farblose Krystalle, Schmp. 45°, Sdp. 256°. Das reine Bichromat schmilzt bei 121°; das Oxalat, welches sich, als in Alkohol schwer löslich, sehr gut zur Abscheidung des reinen *m*-Chlorchinolins aus der unreinen Base benutzen lässt, schmilzt bei 145°. Die abweichenden Angaben Freydl's (*diese Berichte* 20, Ref. 723) hinsichtlich des Bichromats und des Nitroderivats mögen auf einer Verwechslung beruhen. Von Derivaten des *m*-Chlorchinolins wurden ausser dem Platinsalz die Silbernitratverbindung, das Jodmethylat, das Chlormethylat und des letzteren Platinsalz dargestellt. Beim Nitriren des *m*-Chlorchinolins mit kalter Salpeterschwefelsäure bildet sich nur *o*-Nitro-*m*-chlorchinolin, Schmp. 138°, eine sehr schwache Base, deren Platinsalz nur in conc. salzsaurer Lösung hergestellt werden kann. Bei der Reduction entsteht das einsäurige *o*-Amido-*m*-chlorchinolin, Schmp. 114°, welches durch die Diazoverbindung in das bei 85.5° schmelzende *o*-*m*-Dichlorchinolin übergeführt wird. Durch mehrstündiges Erhitzen des *m*-Chlorchinolins mit rauchender Schwefelsäure auf 150° erhält man die *m*-Chlorchinolin-*o*-sulfosäure; farblose Nadeln, wenig löslich in kaltem Wasser, nicht sehr reichlich in heissem, fast unlöslich in Alkohol. Die dargestellten Salze, das Ammonium-, Kalium- und Silbersalz, krystallisiren wasserfrei. Aus dem *m*-Chlorchinolin-*o*-sulfochlorid, Schmp. 137°, wurde das Amid, Schmp. 122° hergestellt. Bei der Reduction der Säure mit Zinn und Salz-

säure entsteht die bei 243° schmelzende Tetrahydrochinolin-*o* sulfosäure.

Schotten.

Ueber die α_1 - α_2 -Amidoacetonaphthalidmonosulfosäure des Patentes No. 66354, von A. Ammelburg (*Journ. f. prakt. Chem.* 48, 286—292). Von der in diesen Berichten 26, Ref. 300 beschriebenen Säure sind noch einige Salze hergestellt worden. Das Baryumsalz krystallisiert mit 7 aq, das Zinksalz mit $3\frac{1}{2}$ aq, das Kaliumsalz wasserfrei, das Bleisalz mit $1\frac{1}{2}$ aq. Bei der Oxydation mit Permanganat entsteht aus der Säure neben wenig Phtalsäure eine Phtalsulfosäure, denn wenn die vom Braunstein abfiltrirte Lösung eingedampft und der Rückstand mit Aetzkali verschmolzen wird, so resultirt β -Oxyphthalsäure. Daraus folgt, dass die Sulfogruppe mit den Amidgruppen nicht in demselben Kern sitzt. Da nun ferner die Säure durch Diazotiren und Reduciren in eine Acetonaphthalidhydrazinsulfosäure übergeführt wird, welche bei der Behandlung mit Kupferchlorid in eine Säure mit allen Eigenschaften der 1.7-Naphtylaminsulfosäure übergeht, so dürfte die Amidoacetonaphthalidmonosulfosäure als 1,4,7-Säure anzufassen sein. Zur Ueberführung der erhaltenen Naphtylaminsulfosäure in ein Dichlornaphthalin reichte die zur Zeit zur Verfügung stehende Menge Substanz nicht aus.

Schotten.

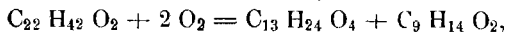
Untersuchung des bulgarischen Rosenöls, von W. Markownikoff und A. Reformatzky (*Journ. f. prakt. Chem.* 48, 293 bis 314.) Das Rosenöl besteht aus einem Stearopten $C_{16}H_{34}$, Schmp. 36.5 — 36.8° , Sdp. 350 — 380° (vergl. diese Berichte 23, 3191) und einem Eläopten $C_{10}H_{20}O$, welchem die Verf. den Namen Roseol gaben. Das Roseol ist ein bei 224.7° siedendes, $3^{\circ}45'$ nach links drehendes Oel. Die Molecularrefraction, $R_x = 49.48$, zeigt nur eine doppelte Bindung an. Es addirt zwei Atome Brom; weitere Mengen Brom wirken substituierend. Der bei 235 — 236° siedende Essigester $C_{13}H_{19}O \cdot C_2H_5O$ ist eine farblose, ziemlich bewegliche Flüssigkeit mit einem sehr zarten, dem Geruch des Rosenöls ganz unähnlichen, weit angenehmeren Duft. Bei der Oxydation des Roseols mit Permanganat scheint ein Glycerin $C_{10}H_{19}(OH)_3$ zu entstehen, bei der Behandlung mit Phosphorsäureanhydrid ein Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{18}$, beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure ein Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{22}$, bei der Oxydation mit Chromsäure neben einer öligen Säure ein Aldehyd. Vergl. die abweichenden Resultate Eckart's, diese Berichte 24, 958 und 4205.

Schotten.

Ueber das Verhalten einiger Benzolderivate gegen nascerendes Brom, von W. Vaubel (*Journ. f. prakt. Chem.* 48, 315 bis 322). Die Erklärung, warum das Brom, wie beim Anilin, den Tolidinen und Phenylendiaminen (vergl. Ref. S. 795), so auch bei den Monoalkylanilinen, den Dialkylanilinen und den Acetamidobenzolver-

bindungen in die Ortho- oder in die Parastellung tritt, s. im Original, wo die Erörterungen durch Figuren erläutert sind. Schotten.

Oxydation und Constitution der Erucasäure, von M. Fileti und G. Ponzio (*Journ. f. prakt. Chem.* 48, 323—336). Die (Ref. S. 795 erwähnte) bei der Oxydation der Erucasäure mit Salpetersäure entstehende Verbindung $C_9H_{18}N_2O_4$ ist schon mehrfach (vergl. *diese Berichte* 26, 639) beschrieben worden. Verf. erklären sie für Dinitrononan, $CH_3.(CH_2)_7.CH(NO_2)_2$. Das Arachinamid schmilzt bei 108° , nicht aber, wie von anderer Seite angegeben ist, bei 98 bis 99° . Der Schmelzpunkt der Behensäure liegt bei 84° , der des Behenamids bei 111° . Die durch Umkrystallisiren ihres Methyläthers gereinigte Brassylsäure krystallisirt aus verdünntem Alkohol in farblosen flachen Nadeln, Schmp. 114° , leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform, löslich nur in warmem Benzol, nicht in Petroleumäther, wenig in kochendem Wasser und noch weniger in kaltem. 100 Th. Wasser von 24° lösen 0.74 Th. Brassylsäure. Der Dimethyläther krystallisirt aus verd. Alkohol in Blättchen, Schmp. 36° , Sdp. 326 — 328° , das Brassylamid aus Alkohol in Nadeln, Schmp. 177° . Da bei der Oxydation der Erucasäure neben ganz geringen Mengen Dinitrononan und Arachinsäure als Hauptproducte Brassylsäure und Nonylsäure entstehen, so wird angenommen, dass die Spaltung gemäss folgender Gleichung verläuft,



und weiter, dass in der Erucasäure die doppelte Bindung sich zwischen dem dreizehnten und vierzehnten Kohlenstoffatom, vom Carboxyl aus gerechnet, befindet. Vergl. auch Baruch, *diese Berichte* 26, 1867.

Schotten.

Ueber Oxybehensäure, von M. Fileti (*Journ. f. prakt. Chem.* 48, 338—344). Bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Monochlor- oder Monobrombrassidinsäure entsteht eine bei 83 — 84° schmelzende Oxybehensäure, offenbar identisch mit der Säure, welche Holt und Baruch (*diese Berichte* 26, 838) aus Schwefelsäure und Behensäure erhalten und als Oxybrassidinsäure bezeichnet haben. Der Aethylester (Schmp. 54°) wurde sowohl mittels Salzsäure und Alkohol, als durch Einwirkenlassen von Jodäthyl auf das Natriumsalz hergestellt. Der Methylester schmilzt bei 57 — 58° . Für die Formel der neuen Säure als $C_{22}H_{42}O_3$, und nicht $C_{22}H_{40}O_3$, sprechen übrigens auch spätere Beobachtungen Baruch's (*diese Berichte* 26, 1867). Das nicht dem Carboxyl angehörende Sauerstoffatom ist nicht als Hydroxylsauerstoff vorhanden, sondern wahrscheinlich als Ketonsauerstoff, da die Substanz sich beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 180° nicht verändert und ausserordentlich leicht ein Oxim bildet, welches durch Beckmann'sche Umlagerung ein Product liefert, das durch Salzsäure in Nonylsäure und

Amidotridecylsäure gespalten wird, und endlich weil stereochemische Erwägungen für die Ketonformel sprechen.

Schotten.

Ueber einige basische Derivate des Chloracetopyrokatechins und des Chlorogallacetophenons, von S. Dzierzgowski (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1893 (1) 275—291). Das Ammoniumsalz des Chloracetopyrokatechins, $C_6H_3(OH)(ONH_4) \cdot CO \cdot CH_2Cl + \frac{1}{2} H_2O$, entsteht beim Versetzen einer alkoholischen Lösung des Chloroketons mit einem Ueberschuss von alkoholischem Ammoniak. Es krystallisirt leicht aus Alkohol in citronengelben, bei 111° schmelzenden Prismen. In gleicher Weise erhält man das Ammoniumsalz des Chlorogallacetophenons in braungelben Prismen vom Schmelzpunkt 89° . Dem Ammoniak vollkommen analog wirkt Methylamin auf die beiden Chloroxyketone ein. Lässt man dagegen Dimethylanilin (2 Mol.) auf das Chloracetopyrokatechin (1 Mol.) einwirken, so entsteht kein Salz, sondern ein Amin, nämlich Dimethylamidoacetopyrokatechin, $C_6H_3(OH)_2 \cdot CO \cdot CH_2N(CH_3)_2$, das nur schwierig zu isoliren, aber leicht in Form seiner Salze zu erhalten ist. Das oxalsaure Salz krystallisirt in farblosen, bei 235° schmelzenden Prismen, das mit Chlorwasserstoff in nadelförmigen Prismen vom Schmelzpunkt 232° . Ebenso leicht erhält man das oxalsaure Salz des Dimethylamidoacetopyrogallols, $C_6H_3(OH)_3CO \cdot CH_2N(CH_3)_2$, in farblosen, prismatischen, bei 190° schmelzenden Krystallen. Anilin wirkt auf die Chloroxyketone nicht wie Monomethylamin, sondern, weil es eine schwächere Base, unter Bildung von Ketoaniliden ein. Anilidoacetopyrokatechin, $C_6H_3(OH)_2CO \cdot CH_2NHC_6H_5$, krystallisirt in flachen, grüngelben Prismen vom Schmelzpunkt 149° . Mit derselben guten Ausbeute (von 30 pCt.) wie mit Anilin, können auch die basischen Verbindungen des Chloracetopyrokatechins mit Ortho- und Paratoluidin erhalten werden; es sind gelbe Prismen vom Schmelzpunkt 157° und 103° . Die grüngelben Prismen des Methylanilidoacetopyrokatechins schmelzen bei 155° und die gelben, tafelförmigen Krystalle des Methylanilidoacetopyrogallols, $C_6H_2(OH)_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)(C_6H_5)$, bei 168° . Weiter beschreibt Verf. die von ihm alle in Krystallen erhaltenen Chlorwasserstoffsalze des Dimethylanilidoacetopyrokatechins und des Dimethylanilidoacetopyrogallols, dann das Paraamidophenetolacetopyrogallol, $C_6H_2(OH)_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4(OC_2H_5)$, die salzsauren Salze des Chinolinacetopyrokatechins, Chinolinacetopyrogallols, Pyridinacetopyrokatechins und Pyridinacetopyrogallols, das Piperidinacetopyrokatechin und das piperidinsäure Salz des Chlorogallacetophenons, $C_6H_3(OH)_2(O \cdot NH_2C_5H_{11})COCH_2Cl$. Als Zusammenfassung seiner Resultate führt er an, dass bei der Wechselwirkung von Chloroketonen mit primären und secundären Basen entweder Salze dieser Ketone oder Ketonbasen entstehen, mit tertiären Basen aber unter denselben Bedingungen salzsaure Salze quaternärer Ketonbasen.

Jawein.

Untersuchung des Suberons, von W. Markownikow (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1893, [1], 364 — 378). Als Ausgangsmaterial diente vollkommen reine Korksäure, von der über 2 Kilo verarbeitet wurden. Je 100 g derselben wurden mit 75 g frisch gelöschten Kalks sorgfältig gemischt, mit Wasser angefeuchtet und in kleinen Portionen aus Retorten aus schwer schmelzbarem Glase von 125 ccm Inhalt der Destillation unterworfen. Als Destillat wurden 40 — 43 pCt. eines zwischen 130 und 250° übergehenden Oeles vom spec. Gew. 0.935 (bei 20°) erhalten, das nach dem Waschen mit Lauge, dem Trocknen und Fractioniren etwa 17 pCt. reinen Suberons ergab. Jedoch selbst nach sorgfältigstem Fractioniren enthielt letzteres immer noch Spuren von Beimengungen. Vollkommen rein konnte es erst später aus dem krystallinischen Suberoxim durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure und Destilliren mit Wasserdampf erhalten werden. Reines Suberon, $C_7H_{12}O$, siedet bei 178.5° (bei 742 mm), hat das spec. Gew. 0.9685 bei 0° und wird durch Bromdämpfe sofort gelb gefärbt. Durch Reduction lässt es sich in den Suberylalkohol oder das Suberol überführen — eine ölige Flüssigkeit vom spec. Gew. 0.9595 bei 15°, die bei 184 — 185° (bei 755 mm) siedet und nach Pilzen und Schimmel riecht. Zur Darstellung werden 10 Th. Suberon, gelöst in 40 Th. wasserfreien Alkohols mit allmählich zugesetzten 20 Th. Natrium gekocht. Wenn dann das Alkoholat auszukrystallisiren beginnt, so wird der Alkohol abdestillirt, mit Wasser verdünnt, mit Schwefelsäure neutralisirt und die vom Oel getrennte, wässrige Lösung mit Aether extrahirt. Nach Verjagen des letzteren wird das erhaltene Suberol fractionirt. Das entsprechende Suberylchlorid, $C_7H_{13}Cl$ ist leichter als Wasser und siedet bei 173 — 175° (unter 746 mm). Mit Carbanil bildet das Suberol sehr leicht ein Urethan, das aus Alkohol in weissen Nadeln krystallisirt, die bei 85° schmelzen. Das Suberoxim resultirt, wenn man 50 g Suberon und 35 g Chlorwasserstoffhydroxylamin in 80-procentigem Alkohol löst, mit 40 g gepulverter Soda 5 — 7 Stunden lang kocht, dann mit Wasser versetzt und das hierbei aufschwimmende Oxim trocknet und unter verminderterem Drucke destillirt. Das Suberoxim, $C_7H_{13}NO$, schmilzt bei 23.3° und krystallisirt dann in vierseitigen Prismen vom spec. Gew. 1.0228 bei 20°. Es riecht nach Kampher und geht unter 751 mm Druck grösstentheils bei 230° über, wobei aber zuletzt Zersetzung eintritt. Obgleich es an der Luft zerfliesst, ist es in Wasser unlöslich; leicht löslich aber in Alkohol, Aether und Petroleumäther. Leitet man in eine Lösung von Suberoxim in letzterem trocknen Chlorwasserstoff ein, so erhält man das Chlorwasserstoffsaltz des Suberoxims als ein weisses Pulver, das aus Alkohol in rhombischen Blättchen krystallisirt und beim Erhitzen auf etwa 145° sich zu zersetzen beginnt. Beim Kochen des Salzes mit Wasser destillirt reines Suberon

über. Auf diese Weise, d. h. indem zunächst das Suberoxim dargestellt wurde, konnte auch aus den andern sowohl zwischen 130 und 175.5°, als auch zwischen 179 und 186° übergehenden Antheilen der Fractionirung des Destillationsproductes der Korksäure mit Kalk reines Suberon gewonnen werden. In Gegenwart von Feuchtigkeit zersetzt sich das Suberoxim beim Erwärmen in Ammoniak und Suberon, wodurch der Schmelzpunkt des Oxims erniedrigt wird. Durch Reduction wird das Suberoxim in Suberylamin oder Amidoheptamethylen, $C_7H_{13}NH_2$, übergeführt. Dieselbe lässt sich auf dreierlei Weise ausführen: durch Einwirken von Natrium auf eine alkoholische Oximlösung oder von 4procentigem Natriumamalgam auf eine alkoholische Lösung des Chlorwasserstoffoxims oder von Natriumamalgam auf eine alkalische Lösung des Oxims. In allen drei Fällen zerfällt aber ein Theil des Oxims in Ammoniak und Suberon. Das Suberylamin ist eine schwach nach Ammoniak riechende, farblose Flüssigkeit vom Sdp. 169° (bei 751 mm), die leichter als Wasser ist und an der Luft gierig Kohlensäure absorbiert, mit der es ein krystallinisches Salz bildet. Es löst Wasser und wird auch von diesem zum Theil gelöst. Mit Chlorwasserstoff giebt das Suberylamin eine weisse, hygroskopische Masse, die sich äusserst leicht in Wasser und Alkohol schwer aber in Aether löst. Das Chloroplatinat, $(C_7H_{13}NH_3Cl)_2PtCl_4$, krystallisirt in feinen, hellgelben Blättchen.

Jawein.

Ueber Darstellung und Eigenschaften der Korksäure, von W. Markownikow (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1893, [1], 378—381). Die Korksäure wird bekanntlich durch Einwirken von Salpetersäure auf Kork oder Ricinusöl dargestellt. Die Ausbeute aus Kork beträgt nach Markownikow nur 5 pCt. derselben, aus Ricinusöl dagegen ist es ihm gelungen, die Ausbeute von den gewöhnlichen 4 auf 13 pCt. zu steigern. In einen sehr geräumigen Kolben werden zu 200 g des Oeles allmählich 400 g Salpetersäure (1.25) gegossen. Die Einwirkung muss jedesmal erst bei Zimmertemperatur und dann auf dem Wasserbade zu Ende geführt werden. Zuletzt erhitzt man auf dem Sandbade so lange noch braune Dämpfe entweichen, setzt viel heissen Wassers zu, lässt abstehen, dampft die abgeheberte, wässrige Schicht bis zur Consistenz eines Breies ein, saugt auf einem Leinwand ab, wäscht mit kaltem Wasser alle Oxalsäure ab, löst in heissem Wasser und filtrirt heiss. Dem auskrystallisirten Gemische entzieht man die Azelaänsäure durch Aether und krystallisirt zuletzt die Korksäure wieder aus heissem Wasser um. Die vollkommen reine Korksäure erscheint in sehr dünnen und langen Nadeln, die äusserst spröde sind und bei 140—141° schmelzen. Wenn Spuren von Azelaänsäure oder anderen Beimengungen zugegen sind, so erscheinen auf den Nadeln Würzchen.

Jawein.

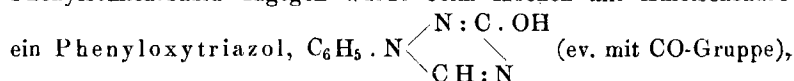
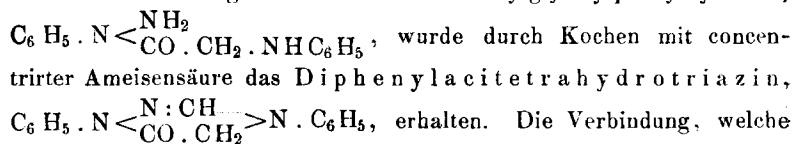
Ueber eines der Dekanaphtene (α), von Zubkow (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1893, [1], 382—385). In der Voraussetzung, dass mit dem von Markownikow beschriebenen Dekanaphtene, $C_{10}H_{20}$, auch noch andere isomere Kohlenwasserstoffe in dem kaukasischen Erdöle enthalten sein müssen, wurde der zwischen 165° und 175° übergehende Antheil von bereits chemisch gereinigtem Kerosin noch weiter sorgfältig ausfractionirt. Die Fraction $162—164^{\circ}$ erwies sich als das bekannte Dekanaphten (vom spec. Gew. 0.7936 bei 0°), das Markownikow jetzt durch den Buchstaben α unterscheidet, aber auch die höher siedenden Fractionen (bis zu 172°) bestanden aus Kohlenwasserstoffen von der Zusammensetzung $C_{10}H_{20}$ (vergl. das folgende Referat). Das bei $206—209^{\circ}$ siedende Chlorid $C_{10}H_{19}Cl$ des α Dekanaphtens gab bei weiterem Chloriren die Chloride $C_{10}H_{18}Cl_2$ und $C_{10}H_{17}Cl_3$. Aus dem Dichloride gelang es nun, durch Erwärmen mit Chinolin einen Kohlenwasserstoff zu erhalten, der sich als das gesuchte Terpen, $C_{10}H_{16}$, herausstellte. Das Monochlorid gab, als es mit Natriumacetat und Essigsäure auf 210° erhitzt wurde, neben Naphtylenen vom Sdp. $159—162^{\circ}$, einen fruchtähnlich riechenden, bei $224—230^{\circ}$ siedenden Ester vom spec. Gew. 0.9269 bei 0° , aus welchem durch Verseifen mit Kalilauge ein Dekanaphtenalkohol vom Sdp. 215° und dem spec. Gew. 0.8856 bei 0° erhalten wurde.

Ueber das β -Dekanaphten des kaukasischen Erdöls, von W. Rudewitsch (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1893, [1], 385 bis 389). In der Absicht, von einem Naphtene durch das Bromid zu einem Terpene zu gelangen, wurde aus den von Zubkow (vergl. das vorhergehende Referat) erhaltenen, höher siedenden Fractionen (160° bis 170°), welche nach Markownikow aus dem β -Dekanaphtene bestehen, zunächst das Chlorid $C_{10}H_{19}Cl$ gewonnen. Dieses wurde dann mit Natriumacetat und Essigsäure auf 250° erwärmt und das Reactionsproduct fractionirt. Die Antheile $167—169^{\circ}$ und $169—172^{\circ}$ enthielten das sich an der Luft schnell oxydirende Dekanaphtylen $C_{10}H_{18}$, während aus dem Antheil $235—240^{\circ}$ der Essigeste eines Dekanaphtenalkohols vom Sdp. $237.5—239.5^{\circ}$ und dem spec. Gew. 0.9323 bei 0° erhalten wurde. Beim Verseifen gab der Ester den Dekanaphtenalkohol, eine dicke, farblose Flüssigkeit vom spec. Gew. 0.8932 bei 0° . Dem Naphtylendibromide, $C_{10}H_{18}Br_2$, das sich von dem Menthendibromid Berkenheim's (*diese Berichte* 25, 695) scharf unterscheidet, wurden nun merkwürdiger Weise beim Erwärmen mit Chinolin nicht $2HBr$, sondern Br_2 entzogen und man erhielt wieder Naphtylen. Auch durch Erwärmen mit wasserfreiem Kupfersulfat konnte der Uebergang von dem Dekanaphtylen zum Terpen nicht bewirkt werden. Jedenfalls ist das Dekanaphten aus dem Erdöl mit dem Menthonaphten Berkenheims nicht identisch.

Ueber die Bindung des Jodes durch Stärke, von G. Rouvier (*Compt. rend.* 117, 461). Bei Fortsetzung seiner Versuche (*diese Berichte* 25, Ref. 724) hat Verf. Folgendes beobachtet: 1. Wenn man zu gleichen Stärkemengen unter gleichen Versuchsbedingungen Jod in allmählich wachsenden Mengen hinzufügt, so wächst die aufgenommene Jodmenge so lange, bis sie etwa 19.6 pCt. d. h. den der Formel $(C_6H_{10}O_5)_{16}J_5$ entsprechenden Betrag erreicht. 2) Vermehrt man bei gleichbleibender Jod- und Stärkemenge und unter gleichbleibenden sonstigen Versuchsbedingungen das Flüssigkeitsvolumen, so nimmt die gebundene Jodmenge ab, vorausgesetzt, dass die angewandte Jodmenge nicht wesentlich höher ist, als diejenige, welche zur Bildung des Productes mit 19.6 pCt. Jod führt; ist sie höher, so kann trotz der Volumenzunahme der Procentgehalt 19.6 erreicht werden.

Gabriel.

Ueber asymmetrische secundäre Phenylhydrazine, von Q. Widman (*Nova Acta Reg. Soc. Ups.* III, 1893). Nach Besprechung der Methoden zur Darstellung asymmetrischer, secundärer Phenylhydrazine, berichtet Verf. ausführlich über eigene Untersuchungen, die zum Theil schon früher kurz mitgetheilt sind (*diese Berichte* 26, 945). Die α -Acidylphenylhydrazine wurden leicht erhalten aus Säurechloriden und β -Acetylphenylhydrazin durch Kochen in Benzollösung und Verseifung der entstandenen Acetylverbindungen mit verdünnten Mineralsäuren. Die frühere Annahme des Verf., dass in den $\alpha\beta$ -Diacidylverbindungen das β -ständige Radical immer zuerst abgespalten wird, hat sich indessen als fehlerhaft erwiesen. Aus $\alpha\beta$ -Diacetylphenylhydrazin erhält man durch Mineralsäuren nicht die α -Acetyl-, sondern nur die β -Acetylverbindung. Um die nach angeführter Methode erhaltenen, zahlreichen Verbindungen näher zu charakterisiren, hat Verf. sie in entsprechende Benzylidenhydrazone und Semicarbazide übergeführt. — Aus α -Phenylglycinyphenylhydrazid,



erhalten. Die Verbindung, welche in gewöhnlichen Solventien unlöslich oder schwerlöslich ist und hoch schmilzt, giebt Salze sowohl mit Säuren als Basen. Hydrochlorat und Silbersalz sind leicht darzu-

stellen. Das neue Triazolderivat ist isomer mit dem Phenylpyridiazolon von Andreocci (*diese Berichte* 24, Ref. 203). Durch Reduction mit Phosphorsulfid gehen beide Verbindungen in dasselbe 1-Phenyl-

1.2.4-triazol, $C_6H_5 \cdot N \begin{matrix} \swarrow N:CH \\ \searrow CH:N \end{matrix}$ (Schmp. 46—47°), über. — α -Al-

kylderivate des Phenylhydrazins werden leicht erhalten durch Einwirkung von äquimolecularen Mengen alkoholischer Kalilauge u. Halogenalkylen auf β -Acetphenylhydrazid und Verseifung des Acetylproductes. Auf diese Art wurde dargestellt α -Isopropylphenylhydrazin, α -Benzylphenylhydrazin und α -Phenylhydrazinacetanilid, $C_6H_5 \cdot N \begin{matrix} \swarrow NH_2 \\ \searrow CH_2 \end{matrix} \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ (aus Bromacetanilid). Die letztangeführte Verbindung schmilzt bei 149°, die entsprechende β -Verbindung, die zum Vergleich dargestellt wurde, bei 144°. Bjelt.

Physiologische Chemie.

Chemische Untersuchungen über die Mineralstoffe der Knochen und Zähne, von S. Gabriel (*Zeitschr. f. physiol. Chem.* 18, 257—303). Die vom Verf. ausgeführten vollständigen Analysen von Knochen und Zähnen gaben folgendes Resultat:

Procente	Zähne vom Schmelz	Rind Bein	Menschen-	Rinder-	Gänseknochen
CaO	51.98	50.36	51.31	51.28	51.01
MgO	0.53	1.83	0.77	1.05	1.27
K ₂ O	0.20	0.14	0.32	0.18	0.19
Na ₂ O	1.10	0.80	1.04	1.09	1.11
Krystallwasser .	1.80	2.90	2.46	2.33	3.05
P ₂ O ₅	39.70	38.60	36.65	37.46	38.19
CO ₂	3.23	3.97	5.86	5.06	4.11
Cl	0.21	0.03	0.01	0.04	0.06
Constitutionswasser	1.17	1.25	1.32	1.37	1.07
Summe	99.92	99.88	99.74	99.86	100.06

Ausser den genannten gehört zu den wesentlichsten Bestandtheilen der Knochen und Zähne auch noch Fluor, dessen Menge allerdings nur bis 0.05 pCt. beträgt und allein in den Knochen von Rindern 0.1 pCt. erreicht. Die Zähne enthalten nicht mehr Fluor, als die Knochen und der Schmelz nicht mehr, als das Zahnbein. Für die