

ersteren die Atomrefraction des Phosphors niedriger war, als im letzteren. Wurde das moleculare Brechungsvermögen des Phosphorsäuretriäthyläthers aus demjenigen der Phosphorsäure, welches früher gefunden wurde (*diese Berichte* 26, Ref. 187), und des Alkohols berechnet, so zeigte sich Uebereinstimmung zwischen den Ergebnissen von Versuch und Rechnung. Ein Gleiches war aber für den Phosphorsäuretriäthyläther nicht der Fall.

Foerster.

### Organische Chemie.

Ueber die Einwirkung von Jodmethyl auf Papaverinsäure, von Franz Schranzhofer (*Monatsh. f. Chem.* 14, 521—535). Im Anschluss an die von Roser (*diese Berichte* 19, Ref. 706) ausgeführte Darstellung der Apophyllensäure (= Methylbetaïns der Cinchomeronsäure) aus Jodmethyl und Cinchomeronsäure hat Verf. 2 g Papaverinsäure mit 5 g Jodmethyl und 30 g Holzgeist 18—19 Stunden lang auf 100° erhitzt. Es war Methyläther entstanden und nach dem Verjagen des Holzgeistes verblieb ein Syrup, aus welchem folgende drei Körper isolirt werden konnten: 1. Das Methylbetaïn der Papaverinsäure ( $\alpha$ -Veratroylapophyllensäure),  $(\text{CH}_3\text{O})_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3$

$\text{CO} \cdot \text{C}_5\text{H}_2(\text{CO}_2\text{H}) \begin{matrix} \text{CO} \\ \diagdown \\ \text{NCH}_3 \end{matrix}$ , schwer löslich in Aceton, bildet

rhomboïde, gelbe Tafelchen vom Schmp. 192—194°, krystallisirt + 1 H<sub>2</sub>O, giebt die Salze C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>AgNO<sub>7</sub> (krystallinisch), (C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>NO<sub>7</sub>)<sub>2</sub>Ba (grünliche Prismen), C<sub>17</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>7</sub>HCl + H<sub>2</sub>O in citronengelben Säulchen vom Schmp. 182—184° (u. Zerf.), aber kein normales Platinsalz (gef. C = 40.10, H = 4.16, Pt = 10.06 pCt.), wird durch kochendes Barytwasser in ein Salz verwandelt, welches feine Nadeln bildet und vielleicht das neutrale Baryumsalz eines Methylammoniumhydroxydes der Papaverinsäure C<sub>17</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>8</sub>Ba darstellt und 6 H<sub>2</sub>O enthält, von denen bei 120° nur 5 entweichen. 2. Papaverinsäuremethylester, C<sub>18</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>7</sub>, in Aceton leicht lösliche, weisse Tafeln vom Schmp. 122—124°. 3. Ein farbloses Isomeres des Methylbetaïns der Papaverinsäure, welches sich in Aceton löst, in glänzenden Nadeln auftritt, bei 195—197° unter Gasentwicklung schmilzt und ein krystallisirtes Salz C<sub>17</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>7</sub>Ba liefert.

Gabriel.

Ueber Isochinin und Nichin, von Ed. Lippmann und F. Fleissner (*Monatsh. f. Chem.* 14, 553—558). Verf. betrachten ihr Isochinin, welches nach Skraup (*diese Berichte* 25, 2909) ein

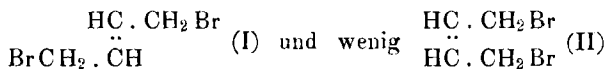
Gemisch von Chinin, Pseudochinin und Nichin sein soll, als eine einheitliche Verbindung; sie ist in trockenem Zustande in Aether schwer löslich, lässt sich durch ihr Chlorhydrat reinigen und schmilzt bei  $185^{\circ}$  (nicht  $182^{\circ}$ ). Nichin bildet ein in Nadeln krystallisirendes Hydrat,  $3 C_{19} H_{24} N_2 O_2 + 2 H_2 O$ , vom Schmp. ca.  $70^{\circ}$  und schmilzt im wasserfreien Zustande bei  $130-132^{\circ}$ ;  $C_{19} H_{24} N_2 O_2 \cdot 2 HCl$  bildet Krystallkörner.

Gabriel.

Ueber die Darstellung der Methyl-3-Pentansäure und die Löslichkeitsbestimmungen ihres Calcium-, Baryum- und Silber-salzes, von V. Kulisch (*Monatsh. f. Chem.* 14, 559-571). Lässt man zu einer Mischung von sec. Butyljodid und Malonester sehr langsam unter Umschwenken mässig concentrirte (1:20) Natriumäthylatlösung tropfen und erhitzt das Ganze 6 Stunden lang am Rückflusskühler, so erhält man 33 pCt. sec. Butylmalonester,  $(C_2 H_5)(CH_3)CH \cdot CH(CO_2 C_2 H_5)_2$ , vom Sdp.  $224-225^{\circ}$ . Die aus letzterem bereitete freie Säure,  $C_7 H_{12} O_4$ , krystallisirt in Tafeln vom Schmp.  $76^{\circ}$  und zerfällt bei der Destillation in Kohlensäure und Methyl-3-pentansäure,  $(C_2 H_5)(CH_3)CH \cdot CH_2 CO_2 H$ , vom Sdp.  $196-198^{\circ}$ , welche folgende Salze liefert:  $(C_6 H_{11} O_2)_2 Ca + 3 H_2 O$  in Prismen, Löslichkeit =  $12.642 + 0.31185(t-1) - 0.00383(t-1)^2$ ;  $(C_6 H_{11} O_2)_2 Ba + 3.5 H_2 O$  in Nadeln, Löslichkeit =  $11.711 - 0.33372 t + 0.00464 t^2$ ;  $C_6 H_{11} O_2 Ag$ , amorph, Löslichkeit =  $0.8803 - 0.00287 t + 0.000066 t^2$ . Die Löslichkeitscurven s. auf der dem Original beigefügten Tafel.

Gabriel.

Neue Synthese des Erythrits und Synthese eines isomeren Erythrits, von G. Griner (*Compt. rend.* 117, 553-556.) Aus Butadiën,  $CH_2:CH:CH:CH_2$ , erhält man durch Anlagerung von Brom bei niedriger Temperatur eine instabile Verbindung  $CH_2:CH \cdot CHBr \cdot CH_2 Br$ , welche sich bei  $100^{\circ}$  umlagert in

Schmp.  $53-54^{\circ}$ ; Sdp.  $92-93^{\circ}$  (15 mm)Sdp. ca.  $70^{\circ}$  (20 mm)

(vergl. diese Berichte 26, Ref. 314 f). Durch weitere Bromanlagerung wird I in Caventon's Tetrabromid, dagegen II in das Tetrabromid von Ciamician und Magnaghi (diese Berichte 20, 3064) verwandelt, während beide Tetrabromide aus Butadiën und Brom sich gleichzeitig bilden. Durch Einführung zweier Hydroxyle (mittels 1procentiger Chamäleonlösung bei  $0^{\circ}$ ) wird aus II das Dibromhydrin (Schmp.  $135^{\circ}$ ) des natürlichen, inactiven Erythrits, dagegen aus I das Dibromhydrin (Schmp.  $83^{\circ}$ ) des racemischen, noch unbekanntes Erythrits erhalten. Letzteres wird durch Essigsäureanhydrid in ein Dibromdiacetin,  $C_4 H_6 Br_2 O_2 (C_2 H_3 O)_2$ , vom Schmp.  $96^{\circ}$  verwandelt, während die isomere Verbindung aus dem anderen Dibrom-

hydrin bei 133—134° schmilzt. Die Umwandlung der Dibromhydrine in die zugehörigen Erythrite kann auf zwei Wegen geschehen: entweder werden erstere durch Silberacetat zunächst in die Tetracetine übergeführt und dann verseift (vergl. l. c.), oder zweckmässiger durch trockenes Kali in die Dioxyde verwandelt und dann durch Wasser unterhalb 100° hydratisirt (vergl. Przibytek, *diese Berichte* 17, 1092). Auf diesem Wege wurde aus dem Dibromhydrin vom Schmp. 135° das Butadiëndioxyd,  $\text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2$ ,

$\begin{array}{c} \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \quad \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \end{array}$

und Sdp. 49° (20 mm), und aus dem Dibromhydrin vom Schmp. 83°

$\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array}$

ein Butadiëndioxyd,  $\text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2$ , vom Schmp. 4°, Sdp.

59—60° (30 mm),  $d_{16} = 1.113$  erhalten. Letzteres verwandelt sich bei 100° unter Wasseraufnahme in einen isomeren Erythrit, welcher in Nadelbüscheln vom Schmp. 72° anschiesst, sich äusserst leicht in Wasser und — leichter als Erythrit — in Alkohol löst und ein Tetracetin vom Schmp. 53° liefert.

Gabriel.

**Ueber Carboxylderivate des Dimethylanilins (Dimethylamido-benzoësäuren)**, von Charles Lauth (*Compt. rend.* 117, 581—583). Bei der Untersuchung der 3 Isomeren  $\text{N}(\text{CH}_3)_2 \text{C}_6\text{H}_4 \text{CO}_2\text{H}$  hat sich Folgendes gezeigt: die Orthoverbindung (Schmp. 175°, löslich in 500 Th. kalten Wassers) lässt sich mit Kupferchlorür oder Chloranil zu einer rothvioletten Tetramethylrosanilintricarbonsäure oxydiren, durch Condensation mit Tetramethyldiamidobenzhydrol und darauf folgende Oxydation mit  $\text{PbO}_2$  in violettblaue Hexamethylrosanilincarbonsäure verwandeln, und mit (*m*-Nitro-) Benzaldehyd zu einem Blaufarbstoff,  $\text{HO} \cdot \text{C} \cdot (\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_3[\text{CO}_2\text{H}]\text{N}[\text{CH}_3]_2)_2$ , vereinigen. — Aus der Parasäure,  $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$  erhält man dagegen auf analogen Wegen nur carboxylfreie, d. h. dieselben Farbstoffe, welche aus Dimethylanilin selber entstehen. — Bei der Metasäure fehlt die Fähigkeit, Farbstoffe zu liefern, fast völlig.

Gabriel.

**Ueber eine neue Darstellungsmethode des Methylamins und über die Constitution des Hexamethylentetramins**, von A. Trillat und Fayollat (*Compt. rend.* 117, 628—630). 100 Th. 33 procentige Formaldehydlösung werden mit wässrigem Ammoniak bis zum Aufhören der Wärmentwicklung versetzt, dann fügt man 200 g Zinkstaub hinzu und lässt innerhalb 8—10 Stunden 750 g Salzsäure unter Kühlung eintröpfeln. Dann wird mit Alkali übersättigt und mit Dampf destillirt, wobei zunächst Ammoniak, dann Methylamin übergeht. — Verf. schlägt für das sog. Hexamethylentetramin die halbrite Formel  $\text{N}_2(\text{CH}_2)_3 = \text{CH}_2 : (\text{N} : \text{CH}_2)_2$  vor.

Gabriel.

Ueber methyl- und äthylweinsäure Alkalisalze, von J. Fayollat (*Compt. rend.* 117, 630—633). Verf. hat die Drehung der Methyl- und Aethylweinsäure, welche durch Erwärmen von Weinsäure mit dem betr. Alkohol auf dem Wasserbade bereitet waren, sowie ihrer Alkalisalze, in Wasser und in Alkohol gemessen. Gabriel.

Untersuchungen über die Homologen des Gallanilids; Darstellung des Gallo-*p*-toluidids, von P. Cazeneuve (*Compt. rend.* 117, 633—635). Im Anschluss an seine frühere Untersuchung (s. diesen Band S. 691) hat Verf. das Gallo-*p*-toluidid in Blättern vom Schmp. 211° dargestellt, welches mit 2H<sub>2</sub>O krystallisirt und ähnlich dem Gallanilid Metallsalze, z. B. C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>Zn und C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>Pb, liefert. Gabriel.

Die Zersetzung von Alkohol-haltendem Chloroform, von D. Brown (*The Pharmac. Journ. and Trans.* 53, 321). Gegenüber der Mittheilung von Schacht und Biltz (*diese Berichte* 26, Ref. 885) wird zwar anerkannt, dass geringe Mengen Alkohols die Zersetzung des Chloroforms verzögern, aber auch durch Versuche dargethan, dass die eingetretene Zersetzung durch Zinkjodid und Stärke, sowie durch Barytwasser angezeigt wird, bevor noch aller Alkohol durch Chlor umgewandelt ist (vergl. auch *diese Berichte* 26, Ref. 592). Schertel.

Canaigre Tannin, von H. Trimble und J. Peacock (*The Pharmac. Journ. and Trans.* 53, 42). Die Knollenwurzel von *Rumex hymenosepalus* enthält in frischem Zustande 11.46 pCt. Gerbstoff (8.1 pCt. reine Gerbsäure). Dieselbe gedeiht auf sandigem Boden in Texas, Neumexico und Arizona und vermag Ernten von 15—20 Tonnen vom Acker zu liefern. Der Auszug der Wurzeln enthält neben dem Gerbstoffe einen schwierig zu entfernenden, gelben Farbstoff, Protocatechusäure und Chrysophansäure. Das Tannin bildet ein lockeres, gelbes Pulver; es scheint der Gruppe jener Gerbstoffe anzugehören, für welche der Gerbstoff der Mangrove typisch ist. Schertel.

Untersuchungen über die Verbindungen mit einem Atom Kohlenstoff, von L. Henry (*Bull. Acad. Roy. de Belgique* [3] 25, 439—440). IV. Ueber die einfach substituirten Halogen-derivate des Methoxydes,  $\text{H}_2\text{C} \begin{matrix} \text{X} \\ \text{O} \end{matrix} \text{CH}_3$ . Der von Friedel 1877 durch Chloriren des Methoxydes dargestellte Monochlormethyläther wird leicht erhalten, wenn man eine concentrirte wässrige Lösung von Formaldehyd mit Methylalkohol mischt und die mittels einer Kältemischung stark gekühlte Flüssigkeit mit Chlorwasserstoffgas sättigt. Es bildet sich eine farblose Oberflächenschicht, aus welcher die bei 59—61° siedende, reine Verbindung leicht gewonnen werden kann. Das Monochlormethoxyd hat bei 10° das spec. Gew. 1.0623. Beim Erwärmen mit Methylalkohol oder Natriummethylat bildet es

Methylal,  $\text{H}_2\text{C}(\text{OCH}_3)_2$ . In gleicher Weise wird Monobrom-methyloxyd,  $\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{OCH}_3$ , dargestellt, eine farblose, stechend riechende Flüssigkeit, welche bei  $87^\circ$  siedet und bei  $12.5^\circ$  das spec. Gew. 1.531 besitzt. In Wasser zerfällt es wieder in die Bestandtheile, aus welchen es sich gebildet hat. Bei der Sättigung von Formaldehyd und Methylalkohol mit Jodwasserstoff entsteht neben Jodmethyl das Monojodmethyloxyd (spec. Gew. 2.0249 bei  $15.9^\circ$ ; Sdp.  $123$  bis  $125^\circ$ ) und Bijodmethyloxyd,  $\text{CH}_2\text{J} \cdot \text{OCH}_2\text{J}$ ; dieses aus der Einwirkung von Jodwasserstoff auf Formaldehyd. Das Monojodmethyloxyd zersetzt sich beim Aufbewahren in polymeres Formaldehyd und Jodmethyl; gegen Wasser und Methylalkohol verhält es sich, wie die Chlor- und Bromderivate. — Gegen die übrigen Alkohole  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{O}$  verhält sich Formaldehyd wie gegen Methylalkohol, analoge Verbindungen bildend. Mit Phenol dagegen entsteht in heftiger Reaction unter sehr starker Wärmeentwicklung ein weisser, porcellanartiger, in allen den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslicher Körper.

V. Ueber die Ammoniakverbindungen des Formaldehyds (*Bull. Acad. Roy. de Belgique* [3], 8, 200—208). Formaldehyd reagirt in wässriger Lösung energisch mit den primären und secundären Aminen. Trägt man eine Lösung von Methylamin in kleinen Antheilen in die wässrige Lösung der äquivalenten Menge Formaldehyd, so tritt lebhaftere Erwärmung ein, welche zur Abkühlung nöthigt. Aus der Lösung wird durch festes Kali Methylmethylenamin,  $\text{H}_2\text{C} : \text{N} \cdot \text{CH}_3$ , ausgeschieden. Dasselbe bildet eine bewegliche, farblose Flüssigkeit, welche in Wasser leicht löslich ist, bei  $18.7^\circ$  das spec. Gew. 0.9215 besitzt und bei  $166^\circ$  siedet. Durch eine Mischung von Aether mit fester Kohlensäure wird sie zum Erstarren gebracht und schmilzt bei  $-27^\circ$ . — Aethylmethylenamin hat das spec. Gew. 0.8923 bei  $18.17^\circ$ ; es siedet bei  $207$ — $208^\circ$  und schmilzt nach dem Erstarren bei  $-45^\circ$  bis  $-50^\circ$ . Normales Propylmethylenamin ist unlöslich in Wasser, es siedet bei  $248^\circ$  und besitzt bei  $18.7^\circ$  das spec. Gew. 0.880. Bei  $-75^\circ$  erstarrt es noch nicht. — 2 Mol. Dimethylamin verbinden sich in wässriger Lösung heftig mit 1 Mol. Formaldehyd. Der bedeutenden Wärmeentbindung wegen darf man nur kleine Mengen der einen Verbindung in die andere eintragen und muss abkühlen. Tetramethylmethylen-diamin,  $\text{CH}_2 \begin{matrix} \text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{N}(\text{CH}_3)_2 \end{matrix}$ , stellt eine farblose, sehr leicht bewegliche, stark riechende Flüssigkeit dar, welche in Wasser sich löst, bei  $18.7^\circ$  das spec. Gew. 0.7491 hat und ungefähr bei  $85^\circ$  siedet. Eine Mischung von Aether und fester Kohlensäure bringt es nicht zum Erstarren. — Tetraäthylmethylen-diamin bildet eine farblose, schwach riechende, in Wasser wenig lösliche Flüssigkeit, welche bei  $168^\circ$  siedet. Spec. Gew. 0.8105 bei  $18.7^\circ$ . — Die entsprechende Propylverbindung siedet unter Zer-

setzung bei 225—230°. Sie hat bei 18° die Dichte 0.8014. — Piperidin bildet mit Formaldehyd eine farblose, etwas zähe Flüssigkeit, welche bei 18.7° das spec. Gew. 0.9148 besitzt. Sie ist unlöslich in Wasser und krystallisirt in kleinen Nadeln, die bei — 2° schmelzen. Methylendiamyldiamin (normal) siedet bei 237—238°. — Alle diese Verbindungen sind unlöslich in stark alkalischen Flüssigkeiten und nehmen, wie die Amine der Säuren und die Nitrile, Wasser auf, indem sie Formaldehyd und die Ammoniakbase regeneriren. — Während Methylmethylendiamin,  $\text{CH}_2 \cdot \text{NCH}_3$ , bei 166° siedet, liegt der Siedepunkt der Verbindung  $\text{CONCH}_3$  bei 43°, so dass die Vertretung von  $\text{H}_2$  durch O im Methylen eine Siedepunktserniedrigung von 120° bewirkt. Anders bei den Diaminen, da Tetramethylmethylendiamin bei 85°,  $\text{CO} < \begin{matrix} \text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{N}(\text{CH}_3)_2 \end{matrix}$ , dagegen bei 177° siedet. — Verf. erwähnt, dass die von ihm dargestellten Verbindungen völlig verschieden sind von denjenigen, welche Trillat (*diese Berichte* 26, Ref. 779), wie es scheint, auf gleichem Wege erhalten hat.

Schertel.

**Ueber die Zersetzung der monochloressigsäuren und monobromessigsäuren Salze**, von J. H. Kastle und A. B. Keiser (*Americ. Chem. Journ.* 15, 471—493). Die Zersetzung der monochloressigsäuren Salze in wässrigen Lösungen von wachsender Verdünnung nimmt denselben Verlauf, wie die Zersetzung des Silbermonochloracetates (*diese Berichte* 26, Ref. 546), ohne dass die Natur der Basis Einfluss auf denselben gewinnt. Für die Zunahme der Zersetzung während längerer Zeit gilt das von Wilhelmy für die Inversion des Rohrzuckers aufgestellte Gesetz. Die Zersetzungsproducte selbst üben einen leise beschleunigenden Einfluss auf den Vorgang. Die Coëfficienten der Zersetzungsgeschwindigkeiten für normale,  $\frac{n}{3}$  und  $\frac{n}{10}$  Lösungen sind umgekehrt proportional zu den Affinitätscoëfficienten bei diesen Verdünnungsgraden. Für die monobromessigsäuren gilt dasselbe wie für die monochloressigsäuren. — Wird Natriummonobromacetat mit wenig Wasser erhitzt, so scheidet sich eine wachsähnliche, weisse Masse aus, welche als Glycolid erkannt wurde.

Schertel.

**Abkömmlinge von Stickstoff-Halogenverbindungen** [II. Abhandlung], von F. Lengfeld und J. Stieglitz (*Americ. Chem. Journ.* 15, 504—518). In der ersten Mittheilung sind durch Einwirkung von Natriummethylat auf Succinimidbromid zwei Körper erhalten worden, von welchen einer bei 33.5°, der zweite bei 65.5° schmilzt. Wie die weitere Untersuchung lehrte, ist der erste Carbmethoxy- $\beta$ -amidopropionsäuremethylester,  $\text{CH}_2\text{OCNH} \cdot \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$ . Denn erhitzt man ihn in geschlossener Röhre mit Salzsäure auf 120 bis 130°, so erhält man das Chlorhydrat der  $\beta$ -Amidopropionsäure.

Verseifen mit Kalihydrat hatte dasselbe Resultat. Es hat also bei der Reaction zwischen Succinimidbromid und Natriummethylat, welche voraussichtlich zur Bildung eines  $\alpha$ -Methylhydroxylamins führen sollte, eine moleculare Umlagerung stattgefunden.

Aus dem Chlorhydrat wurde die  $\beta$ -Amidopropionsäure dargestellt. Dieselbe schmolz bei raschem Erhitzen unter Zersetzung bei  $205^{\circ}$ — $206^{\circ}$  (Hoogewerf und van Dorp geben  $196^{\circ}$  als Schmelzpunkt an; ein nach ihrem Verfahren dargestelltes Präparat schmolz und zersetzte sich auch bei  $206^{\circ}$ ). Das Sulfat der Amidosäure bildet, aus Wasser krystallisirt, feine, weisse Nadeln, die bei  $150^{\circ}$  unzersetzt schmelzen. Das Chlorhydrat des  $\beta$ -Amidopropionsäuremethylesters erscheint in weissen, glänzenden Schuppen, Schmp.  $94^{\circ}$ — $95^{\circ}$ , das Chlorhydrat des Aethylesters schmilzt bei  $65.5^{\circ}$ . Der Carbmethoxy- $\beta$ -amidopropionsäuremethylester wurde aus  $\beta$ -Amidopropionsäuremethylester und Chlorameisensäuremethylester synthetisch dargestellt. Er schmilzt, wie der aus Succinimidbromid erhaltene, bei  $33.5^{\circ}$  und liefert dieselbe bei  $77^{\circ}$  schmelzende Carbmethoxy- $\beta$ -amidopropionsäure,  $\text{CH}_3\text{.OOCNH.CH}_2\text{.CH}_2\text{.COOH}$ . Dieselbe konnte aus amidopropionsaurem Kalium und Chlorameisensäuremethylester direct gewonnen werden. Der Aethylester derselben Säure schmilzt bei  $15.5^{\circ}$ ; ihr Amid krystallisirt aus Wasser oder Ammoniak in grossen, orthorhombischen Tafeln, welche bei  $142.5^{\circ}$  schmelzen. — Aus  $\beta$ -Amidopropionsäuremethylester und Chlorameisensäureäthylester entsteht Carbäthoxy- $\beta$ -amidopropionsäuremethylester, welcher in Kältemischungen erstarrt, aber noch unter  $0^{\circ}$  schmilzt. Durch Verseifen mit Kalkwasser erhält man Carbäthoxy- $\beta$ -amidopropionsäure,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OOC.NH.CH}_2\text{.CH}_2\text{.COOH}$ ; dieselbe bildet farblose, bei  $59^{\circ}$  schmelzende Krystalle, ihr Amid schmilzt bei  $120.5^{\circ}$ . — Succinylo- $\beta$ -ureïdopropionsäuredimethylester,  $\text{CH}_2\text{.NH.CO.NH.CO.CH}_2\text{.COOCH}_3$  entsteht als zweites, bei  $65.5^{\circ}$  schmelzendes Product bei der Reaction zwischen Succinimidbromid und Natriummethylat. Durch Verseifen mit Kalkwasser liefert er Bernsteinsäure und  $\beta$ -Ureïdopropionsäure, durch concentrirte Chlorwasserstoffsäure wird er in Bernsteinsäure und  $\beta$ -Lactylharnstoff verwandelt. —  $\beta$ -Ureïdopropionsäuremethylester,  $\text{NH}_2\text{.CO.NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$ , wurde erhalten durch Mischen der Lösungen des Chlorhydrates des Amidopropionsäuremethylesters und des Kaliumcyanates. Die Mischung wurde langsam zur Trockne gedampft, der Rückstand mit Aether gewaschen und mit warmem Chloroform ausgezogen. Es krystallisirt in seidenglänzenden Nadeln und schmilzt bei  $66.5^{\circ}$ . Durch Verseifung mit Barytwasser wird daraus die  $\beta$ -Ureïdopropionsäure gewonnen. Dieselbe schmilzt bei  $170$ — $171^{\circ}$  und geht leicht in Lactylharnstoff über. Das Kaliumsalz

der Säure wird leicht durch Einwirkung von  $\beta$ -Amidopropionsäure auf cyansaures Kalium gewonnen. Dampft man dasselbe auf dem Wasserbade mit verdünnter Salzsäure ein, so verwandelt es sich

quantitativ in  $\beta$ -Lactylharnstoff,  $\begin{matrix} \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \\ | \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \end{matrix}$  Derselbe schmilzt

bei  $272^\circ$  und ist in jeder Hinsicht identisch mit dem aus Succinyloureidopropionsäuredimethylester erhaltenen.

Schertel.

**Ueber einige Umwandlungsproducte der normalen  $\alpha$ -Aminovaleriansäure**, von A. Menozzi und A. Pantoli (*Gazz. chim.* 28, 2, 209—214). Behandelt man  $\alpha$ -Aminonormalvaleriansäure mit Jodmethyl und Kali, so erhält man das Kaliumsalz des Jodids der Trimethylaminonormalvaleriansäure,  $\text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{CH N}(\text{CH}_3)_3 \text{J} \cdot \text{COOK}$ , welches aus absolutem Alkohol in langen, an der Luft zerfliesslichen Nadeln krystallisirt. Dies Salz giebt mit jodhaltiger Jodwasserstoffsäure ein Oel, welches allmählich zu einer metallglänzenden, grünen Krystallmasse des Perjodids der Base erstarrt. Dieses wird durch Schwefelwasserstoff zum Jodid der Trimethylaminonormalvaleriansäure reducirt, welches aus jodwasserstoffhaltigem Wasser im monoklinen System ( $a:b:c = 1.4852:1:1.2459$ ;  $\beta = 80^\circ 33'$ ) mit 2 Mol. Krystallwasser anschiesst (Schmp.  $181-182^\circ$ ); krystallisirt aber seine alkoholische Lösung, so erhält man würfelförmige Krystalle des Salzes  $[\text{C}_4\text{H}_8 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3 (\text{COOH})_2 \text{J}]_2$ . Aus dem ersten Jodid wurde das Chlorid und aus diesem das Platinsalz dargestellt, welche beide in Prismen krystallisiren; das letztere enthält 2 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  und schmilzt bei  $219^\circ$ , das Goldsalz bildet gelbe Blättchen vom Schmp.  $160^\circ$ . Wird das Anfangs erhaltene Kaliumsalz mit feuchtem Silberoxyd behandelt, die entstandene Lösung nach Entfernung des Jodsilbers eingedampft und das Reactionsproduct schliesslich im Oelbade erhitzt, so wird Trimethylamin und Wasser abgespalten, und es entsteht nach einer von Körner und Menozzi schon wiederholt in anderen Fällen ausgeführten Reaction (*diese Berichte* 14, 2239; 15, 529; 16, 2670) Propylidenessigsäure (Sdp.  $194-195^\circ$ ); das spec. Gew. dieser Säure wurde ein wenig abweichend von den Angaben von Zincke und Küster (*diese Berichte* 22, 494) bei  $0^\circ$  bzw.  $15^\circ$ ,  $20^\circ$ ,  $50^\circ$  zu 1.0074 bzw. 0.9921, 0.9904, 0.9550 gefunden. (Vergl. auch Ott, *diese Berichte* 24, 2601). Neben der Propylidenessigsäure entstehen bei der genannten Reaction auch kleine Mengen  $\alpha$ -Oxynormalvaleriansäure.

oerster.

**Einwirkung des  $\beta$ -Naphtols und des  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphtylamins auf die Nitrobenzaldehyde**, von M. Zenoni (*Gazz. chim.* 28, 2, 215—224). Aehnlich anderen Aldehyden (vergl. *diese Berichte* 19, 3009 und 3316, 25, 3213 und 3477) condensiren sich auch die Nitrobenzaldehyde mit  $\beta$ -Naphtol. Unter der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure geben *o*-Nitrobenzaldehyd und  $\beta$ -Naphtol in Eisessig



gelöst bei gewöhnlicher Temperatur *o*-Nitrophenyl- $\beta$ -dinaphtolmethan (Schmp. 207°); bei Siedetemperatur entsteht das betreffende Oxyd  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} < \begin{smallmatrix} \text{C}_{10} & \text{H}_6 \\ \text{C}_{10} & \text{H}_6 \end{smallmatrix} > \text{O}$ , welches gelbgrüne Nadeln bildet und unter 250° sich zersetzt. *m*-Nitrophenyl- $\beta$ -dinaphtolmethan entsteht mit Hilfe von rauchender Salzsäure als Condensationsmittel, krystallisirt wie die *o*-Verbindung aus einem Gemisch von Chloroform und Ligroin und schmilzt bei 184°. Mit Essigsäureanhydrid giebt es eine Diacetylverbindung (Schmp. 242°) und geht, in Eisessiglösung bei Gegenwart von Schwefelsäure gekocht, in das Oxyd über, welches in silberglänzenden Blättchen vom Schmp. 220° krystallisirt. *o* und *m*-Nitrophenyldinaphtolmethan lösen sich nur schwer in warmer Kalilauge zu unbeständigen Kaliverbindungen auf; in den gewöhnlichen Lösungsmitteln sind sie ebenso wie die aus ihnen entstehenden Oxyde schwer oder nicht löslich. Paranitrobenzaldehyd vereinigt sich mit  $\beta$ -Naphthol in Eisessiglösung schon in der Kälte zu dem Oxyd des *p*-Nitrophenyl- $\beta$ -dinaphtolmethans sowohl, wenn man rauchende Salzsäure, als wenn man concentrirte Schwefelsäure als Condensationsmittel benutzt. Der Körper bildet leuchtend-gelbe Nadeln, welche sich oberhalb 260° zersetzen. Noch leichter als mit dem Naphthol vereinigen sich ohne Mithilfe eines Condensationsmittels die Nitrobenzaldehyde in Eisessiglösung oder in siedender, alkoholischer Lösung mit den Naphtylaminen zu Verbindungen von der Zusammensetzung  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{NC}_{10}\text{H}_7^1$ ). Solche wurden aus *o*-, *m*- und *p*-Nitrobenzaldehyd und  $\alpha$ -Naphtylamin dargestellt mit den Schmelzpunkten 119—120°, bezw. 102—103° und 161—162°, die isomeren Derivate des  $\beta$ -Naphtylamins schmelzen bei 92—93° bezw. 90—91° und 120—121°. Diese Körper bilden gelbe bis gelbgrüne Krystalle und sind besonders in Aether löslich, manche auch in Aceton oder in Chloroform, während sie von Alkohol, Essigsäure und Ligroin meist nur wenig aufgenommen werden. Erhitzt man Nitrobenzaldehyde in alkoholischer Lösung mit  $\beta$ -Naphtylamin und rauchender Salzsäure, so werden krystalline Condensationsproducte erhalten, welche von den obigen verschieden sind und noch näher untersucht werden sollen.

Foerster.

**Ueber die Reductionsproducte des Benzilhydrazons**, von A. Purgotti (*Gazz. chim.* 23, 2, 225—231). Die früher als Reductionsproduct des Benzilhydrazons aufgefundene Base  $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{N}$  (*diese Berichte* 26, Ref. 198) erwies sich als das von Leuckart und Janssen (*ebenda* 22, 1409) beschriebene Diphenyläthylamin  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ .

1) Nach brieflicher Mittheilung des Verfassers beruht die hiervon abweichende Angabe im Original auf einem Irrthum, welcher auch in der *Gazz. Chim.* demnächst berichtigt wird.

$\text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ ; ihr Chlorhydrat schmilzt bei  $242-243^\circ$ , das Platinsalz bei  $188^\circ$ , das Oxalat bei  $158^\circ$  und das Pikrat bei  $190^\circ$ . Als primäre Base giebt sie mit Oxaläther das aus Benzo in we ssen Nadelchen krystallisirende Diphenyläthylloxamid, (Schmp. 1

dieser Base entstehen bei der Reduction des Benzilhydrazons kleine Mengen von Diphenyl; das gesuchte Diphenyläthylendiamin konnte auch bei mannigfacher Abänderung der Versuchsbedingungen nic h erhalten werden.

ster.

**Untersuchungen über die Amidoderivate des Hydroxylamins. II. Mittheilung. Constitution der Dibenzhydroxamsäure**, von G. Minunni und G. Ortoleva (*Gazz. chim.* 23, 2, 237—244). Aehnlich wie Benzhydroxamsäure (*diese Berichte* 24, Ref. 152) reagirt auch Dibenzhydroxamsäure in gelinder Wärme leicht und glatt mit Phenylhydrazin, Anilin oder *p*-Toluidin unter Bildung von Benzoylphenylhydrazin, bew. Benzanilid oder Benz-*p*-to-uidid; ausserdem entsteht nur noch Hydroxylamin. Diese Thatsachen lassen sich nach der Ansicht des Verf. nur erklären, wenn man der Dibenzhydroxamsäure die Formel  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{OCOC}_6\text{H}_5$  zuschreibt; alsdann dürfte die in Rede stehende Reaction in folgenden beiden Phasen verlaufen: I.  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{OCOC}_6\text{H}_5 + \text{H}_2\text{N} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5 = \text{C}_6\text{H}_5\text{CONH} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 + \text{C}_6\text{H}_5\text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{OH}$ . II.  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{OH} + \text{H}_2\text{NNHC}_6\text{H}_5 = \text{C}_6\text{H}_5\text{CONHNHC}_6\text{H}_5 + \text{H}_2\text{NOH}$ . Ein ganz anderer Reactionsverlauf wäre zu erwarten, wenn man annähme, dass die Lossen'sche Formel  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C} \cdot (\text{OH}) : \text{NOCOC}_6\text{H}_5$  für die Dibenzhydroxamsäure richtig wäre, und diese alsdann mit Phenylhydrazin ebenso reagirte, wie andere, die Gruppe  $\text{NOCOC}_6\text{H}_5$  enthaltende Körper (vergl. Minunni und Corselli, *diese Berichte* 26, Ref. 52).

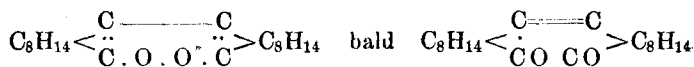
Foerster.

**Ueber zwei neuere, die Benziloxime betreffende Mittheilungen**, von G. Minunni und G. Ortoleva (*Gazz. chim.* 23, 2, 244—248). Verff. versuchen, ganz ohne neues experimentelles Material, ihre früher gemachten Angaben sowie die daraus gezogenen Schlüsse über die Constitution der Benziloxime (*diese Berichte* 26, Ref. 52) gegenüber den Einwendungen von Auwers und Siegfeld (*diese Berichte* 26, 788) und von Claus (*diese Berichte* 26, Ref. 273) aufrecht zu halten.

Foerster.

**Eine neue Reihe von Verbindungen aus der Camphergruppe**, von G. Oddo (*Gazz. chim.* 23, 2, 314—336). Bei Gelegenheit einer früheren Untersuchung (*diese Berichte* 26, Ref. 323) hat Verf. schon darauf hingewiesen, dass, wenn Natrium und Kohlensäure auf  $\alpha$ -Bromcampher einwirken, neben Borneol und Camphocarbonsäure ein Körper  $(\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O})_2$  entsteht; dieses Dicamphochinon, welchem nach zahlreichen Analysen jedoch die Formel  $(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O})_2$  zukommt,

wird am besten auf folgendem Wege gewonnen: Unter möglichstem Ausschluss von Feuchtigkeit werden 18 g Natrium mit 600 g Toluol übergossen, und alsdann 90 g wasserfreier Bromcampher hinzugefügt. Bei 90° tritt eine heftige Reaction ein, welche man nach einigen Minuten noch durch Erwärmen unterstützt; durch sorgfältige Kühlung ist ein Entweichen von Toluol hierbei zu vermeiden. Dann kocht man gelinde noch 10 Stunden, setzt dann die Digestion bei 90° in einem raschen Kohlensäurestrom während 3 Stunden fort und lässt schliesslich unter diesem Gase erkalten. Von dem aus Bromnatrium bestehenden, festen Rückstande giesst man das erhaltene, flüssige Reactionsproduct ab, wäscht es mehrfach mit seinem doppelten Volumen Wasser, welches Borneol und Camphocarbonsäure aufnimmt, treibt dann das Toluol und den entstandenen Campher im Wasserdampfströme ab und krystallisirt den festen Rückstand (30 g) aus einem Gemisch von Alkohol und Wasser. So erhält man das Dicamphochinon in glänzenden, gelben Blättchen oder auch in grossen, rechtwinkligen Prismen vom Schmp. 148—150°; bei 320—325° destillirt es unter Atmosphärendruck, ohne sich zu zersetzen, ist in den meisten der gewöhnlichen Lösungsmittel leicht löslich, besitzt angenehmen Geruch und kein optisches Drehungsvermögen. Der Körper enthält keine Hydroxylgruppe, da er mit Essigsäureanhydrid kein Acetylderivat giebt; bei 150° wird er jedoch durch dieses Reagens in eine bei 129—130° schmelzende Modification verwandelt, welche auch aus verdünntem Alkohol krystallisirt. Bei 220—230° wird die ursprüngliche Verbindung aber durch Essigsäureanhydrid nicht verändert. Während auch Hydroxylamin auf dieselbe nicht einwirkt, reagirt Phenylhydrazin auf das Dibromcamphochinon, und es bilden sich in freilich sehr geringer Menge Nadeln eines Körpers von der Zusammensetzung eines Hydrazons (Schmp. 190—191°), welcher schwach basische Eigenschaften besitzt. Aus diesem Verhalten schliesst Verf., dass das Dicamphochinon wie andere Chinone bald als Superoxyd, bald als Diketon reagire und ihm bald die Formel:



zukomme. Durch Einwirkung von Brom bildet Dicamphochinon ein in Nadeln krystallisirendes, sehr zersetzliches Additionsproduct, welches scheinbar 4 At. Brom enthält. Durch Reduction mit Zinkstaub und der für die Entwicklung von 2 Atomen Wasserstoff nöthigen Menge Essigsäure geht das Chinon in Dicamphoryl, (C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>O)<sub>2</sub> über, welches aus verdünntem Alkohol in weissen Nadeln vom Schmp. 160—162° krystallisirt. Wendet man zur Reduction Alkohol und Natrium an, so erhält man das bei 164—166° schmelzende, aus Spiritus in perlmutterglänzenden Blättchen krystallisirende Dibornyl,

(C<sub>10</sub>H<sub>17</sub>O)<sub>2</sub>. Diese beiden Körper reagiren mit Säurechloriden und enthalten daher den Sauerstoff in Gestalt von Hydroxylgruppen. Darüber sollen noch weitere Untersuchungen stattfinden. Foerster.

Ueber die *m*-Phenylendiessigsäure und das entsprechende Nitril, von G. Oddo (*Gazz. chim.* 23, 2, 337—344). Zur Darstellung der Metaphenylendiessigsäure wurde der von Kipping (*diese Berichte* 21, 42) eingeschlagene Weg verfolgt. Verseift man 24 g des Metaxylylencyanids durch 6-stündiges Kochen mit der gleichen in 100 ccm Alkohol gelösten Menge von Kali, so krystallisirt beim Erkalten der Lösung das Kaliumsalz der *m*-Phenylendiessigsäure, aus welchem dieselbe durch Salzsäure alsbald im Zustande der Reinheit (Schmp. 170°) abgeschieden wird. Das genannte Kaliumsalz krystallisirt aus verdünntem Alkohol in Prismen mit 7 Mol. H<sub>2</sub>O, von denen 6 Mol. im Vacuum über Schwefelsäure entweichen, während das letzte erst bei 115—120° abgegeben wird; das Baryumsalz wird aus seiner wässrigen Lösung durch Alkohol in Nadelchen abgeschieden; das Calciumsalz krystallisirt aus Wasser in strahlenförmig angeordneten Prismen; ausser durch Blei-, Zink- und Silbersalze wird die Lösung von *m*-phenylendiessigsäurem Kalium auch durch Quecksilber-, Kupfer- und Eisenoxydsalze gefällt. Das saure Kaliumsalz der Säure bildet Blättchen vom Schmp. 231—232°, und ihr Methyläther siedet bei 298—300°. — Das Metaxylylencyanid wird durch Schwefelsäure unter Wärmeentwicklung gelöst, und aus der Lösung wird durch Wasser ein sauerstoffhaltiger, weisser, pulveriger Körper gefällt, über dessen chemische Natur nichts Näheres ermittelt wurde. Foerster.

Ueber die Oxydation und Constitution der Erukasäure, von M. Fileti und G. Ponzio (*Gazz. chim.* 23, 2, 382—398).

Ueber die Oxybehensäure, von M. Fileti (*Gazz. chim.* 23, 2, 398—407). Referate über diese Arbeiten siehe *diese Berichte* 26, Ref. 795 und 811. Foerster.

Ueber ein weiteres neues Isomeres des Santonins und ein ebensolches der santonigen Säure, von A. Andreocci (*Atti d. R. Acc. d. Lincei. Rendet.* 1893, II. Sem. 175—183). Wird Desmotroposantonin (*diese Berichte* 26, 1373) mit dem gleichen Gewicht Kali unter Zusatz von etwas Wasser auf 210—220° erhitzt, bis das Ganze erstarrt, so entzieht Wasser dem Reactionsproduct das Kaliumsalz einer der Desmotroposantoninsäure isomeren Säure, und aus der so erhaltenen Lösung fällt Schwefelsäure das entsprechende Lacton, Isodesmotroposantonin, welches aus Alkohol und Aether in Nadeln vom Schmp. 187—188° krystallisirt;  $[\alpha]_D = +127^{\circ}55'$ . Dasselbe enthält ebenso wie das Desmotroposantonin ein Phenolhydroxyl und giebt daher ein Acetylderivat, kleine, glänzende Prismen

vom Schmp. 154°;  $[\alpha]_D = +122^\circ 36'$ . Diese beiden Verbindungen drehen also in alkoholischer Lösung die Ebene des polarisirten Lichtes etwas stärker nach rechts, als das Desmotroposantonin und sein Acetyl-derivat, für welches  $[\alpha]_D = +92^\circ 51'$  ermittelt wurde. Die Isomerie dieser Verbindungen beruht offenbar nur auf der verschiedenen räumlichen Stellung, welche die Wasserstoffatome der Lactongruppe gegenüber einnehmen. Durch Barytwasser geht Iso-desmotroposantonin leicht in das in Wasser leicht lösliche Baryumsalz der Isodesmotroposantoninsäure über; dieselbe wird daraus durch Salzsäure in Freiheit gesetzt und alsdann der Lösung mit Aether entzogen; sie wird in kleinen Nadeln erhalten und ist bei gewöhnlicher Temperatur beständig. Ganz ähnlich wie das Desmotroposantonin wird auch Santonin bei 210° durch Kali in das Kaliumsalz der mit der Santoninsäure isomeren Santonsäure verwandelt, welche ebenfalls in freiem Zustande beständiger ist, als jene. — Reducirt man das Isodesmotroposantonin mit Zinkstaub und Essigsäure, so geht es in die isodesmotroposantonige Säure über, welche aus Alkohol in Nadeln vom Schmp. 176—177° krystallisirt. Sie ist der santonigen Säure sehr ähnlich und unterscheidet sich von dieser nur dadurch, dass sie in alkoholischer Lösung das gleiche, aber entgegengesetzte optische Drehungsvermögen besitzt:  $[\alpha]_D^{28^\circ} = -74^\circ 30'$ , während für diese  $[\alpha]_D^{20^\circ} = 74^\circ 56'$  gefunden wurde. Eine Lösung gleicher Mengen von beiden Säuren in Alkohol ist inactiv, und aus ihr krystallisirt die bereits bekannte isosantonige Säure (Schmp. 153—155°). Die letztere ist also als racemische santonige Säure, die santonige Säure als d-santonige Säure, die isodesmotroposantonige Säure als l-santonige Säure zu bezeichnen. Die Stereoisomerie der beiden letzteren Säuren tritt in ihren Aethyläthern sehr deutlich hervor, welche beide bei 116—117° schmelzen, und deren optisches Drehungsvermögen  $[\alpha]_D^{27^\circ} = +70^\circ 57'$  bzw.  $= -70^\circ 37'$  gefunden wurde. Durch Zusammenkrystallisiren geben sie einen inactiven Aethyläther (Schmp. 125—126°), welcher im Aussehen von ihnen stark abweicht. Ganz ähnlich verhalten sich die schwer krystallisirbaren Methyläther (Schmp. 81—84°). Diese Aether werden von alkoholischem Kali zu Salzen,  $C_{14}H_{18} < \begin{matrix} \text{COOR} \\ \text{OK} \end{matrix}$  gelöst, welche durch Kohlensäure ungeändert wieder gefällt werden können, bei längerer Berührung mit dem Alkali oder in der Wärme werden sie aber von diesem verseift. Für die Erkenntniss der Constitution der d- und der l-santonigen Säure ist es wichtig, dass sie wie die desmotroposantonige Säure bei 360° durch Kali in Wasserstoff, Dimethylnaphthol und Propionsäure gespalten werden.

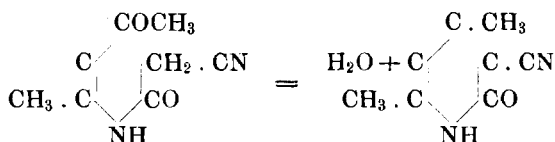
Foerster.

Ueber einige methylirte Derivate der desmotroposantonigen Säure, von A. Andreocci (*Atti d. R. Acc. d. Lincei. Rndct.* 1893, II. Sem., 200—202). Durch Einleiten von Salzsäuregas in eine

methylalkoholische Lösung von desmotroposantoniger Säure (*diese Berichte* 26, 1375) entsteht deren Methyläther, welcher durch Sodalösung gefällt und alsdann durch Verdunsten seiner ätherischen Lösung in Nadeln vom Schmp. 95—96° krystallisiert erhalten wird. Er geht, wenn er mit Jodmethyl und Natrium in Methylalkohol bei einem Ueberdruck von einer Atmosphäre gekocht wird, in den Methyläther der methyl desmotroposantonigen Säure über, welcher unter 80mm Druck bei 300—305° siedet, in der Kälte glasig erstarrt und durch eine Lösung von Natron in Methylalkohol in methyl desmotroposantonige Säure übergeführt wird. Diese krystallisiert aus Petroleumäther bei langsamem Verdunsten der Lösung und schmilzt bei 97—98°. Diese Körper zeigen in Allem das Verhalten der Alkylderivate der Oxybenzoesäuren, und es unterliegt keinem Zweifel, dass die desmotroposantonige Säure ausser dem Carboxyl auch ein Phenolhydroxyl enthält.

Foerster.

Eine neue Methode zur Synthese hydrirter Pyridinverbindungen [II. Mittheilung], von J. Guareschi (*Atti d. R. Acc. delle Scienze di Torino* 28 [1893]). Nach der früher (*diese Berichte* 26, Ref. 450) mitgetheilten Methode zur Synthese N-substituierter Tetrahydropyridine wurde durch Behandlung eines Gemisches von Aceton und Camphylamin mit Cyanessigäther N-Camphyl- $\beta$ -cyan- $\gamma$ -methyl- $\alpha'$ -dimethyl- $\alpha'$ - $\beta'$ -dihydropyridon dargestellt, welches aus Alkohol oder Benzol in Nadeln vom Schmp. 203,5—204,5° krystallisiert und im Uebrigen den früher beschriebenen analogen Verbindungen sehr ähnlich ist. Auch Aethylendiamin condensirt sich mit Aceton und Cyanessigäther bei gewöhnlicher Temperatur zu N-Aethylencyantrimethyl-dihydropyridon, (C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>N<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, welches aus 44-procentiger, kochender Essigsäure in sternförmig angeordneten Nadelchen vom Schmp. 349—350° krystallisiert. Während diese bisher erhaltenen Verbindungen sich vom Tetrahydropyridin herleiten, gelangt man vom Acetylacetonamin (*diese Berichte* 24, 3914) aus zu einem Dihydropyridinderivat. Jenes condensirt sich nämlich mit Cyanessigäther nach folgendem Schema:



zu  $\beta$ -Cyan- $\alpha'$ - $\gamma$ -dimethyl- $\alpha$ -pyridon. Die Reaction verläuft glatt bei gewöhnlicher Temperatur, und die erhaltene Verbindung krystallisiert aus Alkohol oder Wasser in kleinen Nadelchen vom Schmp. 288—289°. Wird seine alkoholische Lösung unter Hinzufügen einiger Tropfen von Ammoniak mit Silbernitrat versetzt, so entsteht, indem

das Wasserstoffatom der Imidgruppe durch Silber ersetzt wird, eine krystallinische, lichtbeständige Silberverbindung, während das aus Diacetonamin entstehende, entsprechende Derivat des Tetrahydropyridins eine ähnliche Verbindung nicht giebt. Das letztere unterscheidet sich vom  $\beta$ -Cyanidimethylpyridon ausserdem dadurch, dass es nicht leicht mit Brom reagirt, während dieses unmittelbar ein bei 260—262° schmelzendes, krystallisirtes Bromderivat liefert. Lässt man die Condensation von Acetylacetonamin und Cyanessigäther in der Kälte vor sich gehen, so entstehen neben dem eben beschriebenen Körper noch reichliche Mengen einer zweiten Verbindung von der Formel  $C_{10}H_{13}NO_3$  (Schmp. 135.5—136.5°), welche noch näher untersucht werden muss.

Foerster.

**Eine Synthese hydrirter Chinolinverbindungen**, von J. Guareschi (*Atti d. R. Acc. delle Scienze di Torino* 28 [1893]). In derselben Weise, wie sich Acetylacetonamin mit Cyanessigäther zu einem Dihydropyridinderivat condensirt (vergl. das vorhergehende Referat), entstehen aus aromatischen Orthoamidoketonen bezw. -aldehyden und Cyanessigäther Dihydrochinolinderivate. Wendet man z. B. Orthoamidoacetophenon an, so erhält man durch längeres Erwärmen desselben mit Cyanessigäther auf etwa 200°  $\beta$ -Cyanlepidon; es wurde aus siedender 44-procentiger Essigsäure oder aus Alkohol in Nadeln krystallisirt erhalten, welche bei 330—332° unter Zersetzung schmelzen, giebt leicht ein Bromderivat (Schmp. 350°) und wird durch Destillation mit Zinkstaub zu Lepidin reducirt. — Geht man vom Orthoamidobenzaldehyd aus und erhitzt diesen mit Cyanessigäther (schliesslich auf 190°), so lange als noch Alkohol abdestillirt, so erhält man in quantitativer Ausbeute  $\beta$ -Cyanpseudocarbostyryl, welches aus Wasser oder Alkohol in langen Nadeln (Schmp. 329—331°) krystallisirt. In beiden beschriebenen Verbindungen kann der Imidwasserstoff durch Silber ersetzt werden; diese Silberverbindungen sind mikrokrySTALLINISCH und werden erhalten, indem man die alkoholischen Lösungen der in Rede stehenden  $\beta$ -Cyanverbindungen mit der geeigneten Silbernitratlösung versetzt und einige Tropfen Ammoniak hinzufügt.

Foerster.

## Physiologische Chemie.

Ueber gewisse chemische Einflüsse auf die Wirksamkeit der Bierhefen, von J. Effront (*Compt. rend.* 117, 559—561). Verf. zieht aus seinen Beobachtungen folgende Schlüsse: Durch Zusatz von 200—300 mg Fluorammonium zur Würze wird das Wachstum der