

**Ueber die artesischen Wasser in St. Petersburg**, von Th. Grosset (*Bull. de l'Acad. des sciences de St. Petersbourg* 1893, XIII, 289—319). Der im Sommer 1892 im Hofe des Technologischen Instituts erbohrte artesische Brunnen giebt bei einer Tiefe von 553 Fuss täglich etwa 250000 Hektoliter Wasser von der Temperatur 11.1<sup>0</sup> und dem spec. Gew. 1.0029 (bei 18<sup>0</sup>). Die chemische Analyse ergab in 100000 Theilen Wasser:

als directes Resultat:	als daraus berechnet:
Chlor . . . . . 229.401	Chlornatrium . . . . . 319.000
Brom . . . . . 0.640	Chlorkalium . . . . . 2.921
Schwefelsäureanhydrid . . . . . 0.468	Chlormagnesium . . . . . 25.986
Kohlensäure . . . . . 11.255	Chlorcalcium . . . . . 23.314
Salpetersäureanhydrid . . . . . 0.736	Brommagnesium . . . . . 0.738
Kieselensäure . . . . . 0.700	Salpetersaures Kalium . . . . . 1.378
Eisenoxydul . . . . . 0.502	Kohlensaures Natrium . . . . . 1.864
Kalk (im Ganzen) . . . . . 17.102	Kohlensaures Calcium . . . . . 9.041
Magnesia . . . . . 11.175	Schwefelsaures Calcium . . . . . 0.646
Baryt . . . . . 0.168	Schwefelsaures Baryum . . . . . 0.256
Kali . . . . . 2.488	Eisenoxyd . . . . . 0.558
Natron . . . . . 170.180	Kieselensäure . . . . . 0.700
	Summa 386.402

Der bei 180<sup>0</sup> getrocknete Rückstand wog 388.233. Das gleichzeitige Vorhandensein von kohlensaurem Natrium neben Chlorcalcium nimmt Verf. zur Erklärung der alkalischen Reaction des Wassers an. Wie aus einer Vergleichung der vorliegenden mit den noch vorhandenen Analysen von sieben anderen Brunnen St. Petersburgs hervorgeht, zeigt die Zusammensetzung der artesischen Wasser dieser Stadt beträchtliche Differenzen.

Jawein.

### Organische Chemie.

**Ueber die Oxydation der fetten Oele**, von W. Fahrion (*Chem.-Ztg.* 17, 1453 und 1848—1850). Um die Oxydirbarkeit von fetten Oelen an der Luft zu bestimmen, lässt man gewisse Mengen derselben von Sämschleder absorbiren und hängt dann dieses an der Luft auf. Während Thran oder Leinöl schon nach einigen Tagen das Maximum der Gewichtszunahme erreichten, erlangten andere Oele ein solches viel später und in geringerem Betrage: bei Sesamöl betrug nach 3 Wochen die maximale Gewichtszunahme weniger als die Hälfte

der bei jenen Oelen beobachteten, und Olivenöl zeigte nach 6 Wochen noch keine Gewichtszunahme. Ist das Maximum der Gewichtszunahme erreicht, so erfolgt eine Abnahme des Gewichts in Folge Bildung flüchtiger Oxydationsproducte. Weiterhin sind die flüssigen oder festen Oxydationsproducte näher untersucht worden, welche entstehen, wenn Cottonöl oder Leinöl oder Dorschleberthran in mit ihnen getränktem Sämschleder der Luft ausgesetzt werden. Die dabei in Gestalt ihrer Glyceride entstehenden Oxylinolsäuren, Oxylinolensäuren bezw. Oxyjecorinsäuren (vergl. *diese Berichte* 26, Ref. 538), welche nach geschehener Verseifung mit Hilfe von Petroleumäther von den unoxydirten Fettsäuren getrennt wurden (vergl. *diese Berichte* 26, Ref. 554) bilden mehr oder weniger dickflüssige, braunrothe Oele. In ihnen lagen stets mehrere Oxydationsstufen gleichzeitig vor, welche sich nicht in ihre Bestandtheile zerlegen liessen. Die Oxydation schreitet mit der Zeit immer weiter, ohne dass bisher ein bestimmter Endpunkt für sie festgestellt wurde. Ueber die Natur dieser Vorgänge ist Verf. zu der Ansicht gelangt, dass, da, wie bekannt, Oelsäure durch den Luftsauerstoff nicht in Oxyensäuren verwandelt wird, in den ungesättigten Fettsäuren eine doppelte Bindung unverändert bleibt, während die anderen durch Hinzutreten von Hydroxylgruppen gesättigt werden. Gleichzeitig treten aber solche auch an Stelle von Wasserstoffatomen; in dem Masse nun, in welchem sich die Hydroxylgruppen in den Säuremolekülen anhäufen, werden die Säuren immer dickflüssiger und neigen immer mehr zur Polymerisation und inneren Anhydridbildung, wodurch allmählich ein Erstarren der oxydirten Oele herbeigeführt wird.

Foerster.

**Ueber die elektrolytische Reduction von Indigo**, von J. Mullerus (*Chem.-Ztg.* 17, 1454). Die Versuche des Verfassers zeigen, dass die elektrolytische Reduction der Indigoküpe praktisch wohl kaum durchführbar sein dürfte, da der in Alkalilauge suspendirte Indigo nur sehr schwer reducirt, das gelöste Indigoweiss aber leicht weiter von dem nascirenden Wasserstoff angegriffen wird.

Foerster.

**Notiz über Stearinpech**, von E. Donath und R. Strasser (*Chem. Ztg.* 17, 1788). Durch vorsichtiges Fractioniren des bei der Destillation von Fettsäuren mit hochgespannten Wasserdämpfen zurückbleibenden Stearinpechs liess sich zeigen, dass dieses grosse Mengen vasinartiger Kohlenwasserstoffe enthielt und daher zur Erzeugung consistenter Schmiermittel verwerthet werden könne. Schon vor längerer Zeit fand Stas, dass bei der in der Stearinkerzenfabrication angewandten Destillation der rohen Fettsäuren mit überhitzten Wasserdämpfen auch Kohlenwasserstoffe übergingen. Die Verfasser weisen auf die Bedeutung hin, welche diese Beobachtungen über Zersetzung der Fette für die Engler-Höfer'sche Theorie der Erdölbildung besitzen.

Foerster.

**Notiz über die Reaction einiger Zuckerarten gegen Boraxlösung**, von E. Donath (*Chem.-Ztg.* 17, 1826). Die verschiedensten Zuckerarten, wie Saccharose, Dextrose, Lävulose, Maltose, Lactose, Raffinose, Mannit, reagiren auf mit Phenolphthalein rothgefärbte Boraxlösung so, wie es für Glycerin schon bekannt ist, indem ein Zusatz ihrer concentrirten Lösungen in der Kälte Entfärbung bewirkt, während beim Erwärmen die Rothfärbung wieder eintritt, um alsdann beim Erkalten der Lösung wieder zu verschwinden. In verdünnter Lösung tritt die Reaction nicht ein. Diese Beobachtungen bilden eine neue Stütze dafür, dass Borsäuren und Zuckerarten in Lösung zu eigenthümlichen Verbindungen zusammentreten. Vergl. E. Fischer, *diese Berichte* 24, 538; G. Magnanini, ebenda 23, Ref. 542.

Foerster.

**Ueber eine von der Weinsäure sich herleitende ketonartige Verbindung**, von E. Mulder (*Rec. trav. chim.* 12, 51—100). Im Anschluss an seine früheren Untersuchungen (*diese Berichte* 25, Ref. 683; 24, Ref. 195) hat Verf. die beiden schon beschriebenen Producte, von denen das eine löslich, das andere unlöslich ist, näher studirt. Die lösliche Verbindung liefert ein Kupfersalz  $C_{16}H_{24}CuO_{11}$ , welches beim Zersetzen mit Schwefelwasserstoff einen Syrup von der Zusammensetzung  $C_{16}H_{24}O_{10}$  ergibt. Mit Phenylhydrazin bildet das in verdünnter Salzsäure gelöste Kupfersalz einen öligen Körper. Aus der oben erwähnten unlöslichen Verbindung konnte ein krystallisirtes Kupfersalz nicht gewonnen werden. Verf. glaubt, dass der Dinatriumweinsäureäthylester unter dem Einfluss des Chloräthyls in einen Körper vom Typus der Tartrylweinsäure verwandelt wird.

Freund.

**Beiträge zur Kenntniss der *Ilex paraguayensis* (Maté) und ihrer chemischen Bestandtheile**, von H. Kunz-Krause (*Arch. d. Pharm.* 231, 613—640). Ausser den schon von anderen Bearbeitern isolirten Stoffen hat Verf. noch folgende Substanzen in der Droge gefunden: a) gebundenes Cholin, b) einen reducirenden, aber nicht drehenden Zucker als Zersetzungsproduct der Gerbsäure, c) Kalium- und Magnesiumsalze.

Freund.

**Ueber das Hydrastin**, von E. Schmidt (*Arch. d. Pharm.* 231, 541—579). Die Hydrastonsäure,  $C_{20}H_{18}O_7$  (vergl. *diese Berichte* 23, Ref. 492), bildet ein Oxim, dessen Natronsalz,  $C_{20}H_{17}NaO_6(NOH)$ , analysirt wurde. Bei der Oxydation geht die Hydrastonsäure in das Hydrastlacton,  $C_{10}H_8O_5$ , über, dessen Schmelzpunkt bei  $154^{\circ}$  beobachtet wurde, und welches durch weitere Zufuhr von Sauerstoff sich in Hydrastsäure,  $C_9H_6O_6$ , verwandelt. Nebenbei entsteht in geringer Menge eine mit der Hemipinsäure isomere Säure  $C_{10}H_{10}O_6 + 2H_2O$ , welche bei  $146-148^{\circ}$  schmilzt, gegen  $167^{\circ}$  wieder fest wird, um dann erst bei  $220^{\circ}$  von neuem zu schmelzen. Sowohl Methylhydrastin, wie auch Methylhydrastinhydrat reagiren mit salzsaurem Hydroxylamin unter

Bildung des Salzes  $C_{22}H_{24}N_2O_6 \cdot HCl + 3H_2O$ . Das freie Oxim-anhydrid, Schmp.  $158^\circ$ , geht unter verschiedenen Bedingungen in das Hydrat  $C_{22}H_{26}N_2O_7$ , Schmp.  $202-203^\circ$ , über. Für das schon früher erwähnte, bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf Hydrastin entstehende Product (vergl. *diese Berichte* 23, Ref. 204) stellt Verf. eine ähnliche Formel auf wie für Methylhydrastin. Ferner werden die Formeln für dies letztere, für Methylhydrastinhydrat und das Hydrastin selbst nochmals discutirt.

Freund.

**Ueber das Pfeilgift der wilden Stämme von Malâka (I. Abhandlung), Ueber Blay-Hitam**, von H. und C. G. Santesson. (*Arch. d. Pharm.* 231, 591—612). Blay-Hitam ist die malaische Bezeichnung für eine Schlingpflanze, welche bei der Bereitung des Ipoopfeilgiftes Verwendung findet. Die Pflanze ist unzweifelhaft eine Strychnosart. Bei der chemischen Verarbeitung wurde Brucin in reichlicher Menge isolirt.

Freund.

**Piazin (Pyrazin) -Derivate, II**, von A. Mason (*Journ. chem. Soc.* 1893, 1, 1284—1293). Der von Strache (*diese Berichte* 21, 2363) aus Benzil und  $\alpha$ -Propylendiamin in alkoholischer Lösung hergestellte Körper geht bei der Destillation unter Abgabe von zwei Atomen Wasserstoff in 2, 3-Diphenyl-5-methylpiazin,  $C_{17}H_{14}N_2$ , über, eine bei  $86-87^\circ$  schmelzende Base. Bei der Einwirkung von Aethylendiamin auf Phenanthrenchinon entsteht zunächst Phenanthrenpiazindihydrid,  $C_{16}H_{12}N_2$ , Schmp.  $97-99^\circ$  (vergl. *diese Berichte* 20, 268; 22, Ref. 346). Die Base geht sehr leicht in Phenanthrenpiazin,  $C_{16}H_{10}N_2$ , über. Das aus Retenchinon und Aethylendiamin zunächst entstehende Methyl-isopropyl-Phenanthrenpiazin-dihydrid, Schmp.  $77-79^\circ$ , wird in analoger Weise durch alkoholische Eisenchloridlösung leicht in Methyl-isopropyl-Phenanthrenpiazin, Schmp.  $110^\circ$ , übergeführt; ebenso das aus Chrysochinon und Aethylendiamin dargestellte Chrysopiazin-dihydrid, Schmp.  $132^\circ$ , in Chrysopiazin, Schmp.  $128^\circ$ . Das Dihydrid des Phenanthrenmethylpiazins hat Verf., so wenig wie Strache (*diese Berichte* 21, 2362) isoliren können. Das aus Retenchinon und  $\alpha$ -Propylendiamin hergestellte Methyl-isopropyl-Phenanthrenchinon-methylpiazin-dihydrid, Schmp.  $83-85^\circ$  wird leicht in das bei  $143-144^\circ$  schmelzende -methylpiazin umgewandelt. Das Dihydrid des aus Chrysochinon, Propylendiamin und Eisenchlorid hergestellten Chrysomethylpiazins, Schmp.  $144-146^\circ$ , wurde nicht isolirt.

Schotten.

**Piazinderivate, III**, von A. Mason und L. A. Dryfoos (*Journ. chem. Soc.* 1893, 1, 1293—1309). Beim Erhitzen des 2, 3-Diphenyl-5, 6-Dihydrids und der nachfolgenden Behandlung mit Salzsäure entsteht nicht nur, wie früher (*diese Berichte* 20, 268, und 22, Ref. 346) angegeben, Diphenylpiazin, sondern daneben durch moleculare Um-

lagerung des Dihydrids das zwei Iimidgruppen enthaltende 2,3-Diphenylpiazin-1,4-Dihydrid, welches sich seiner Unbeständigkeit wegen nicht im reinen Zustand isoliren, aber leicht durch die Ueberführung in Diphenyl-1,4-dibenzoyldihydrid, Schmp. 188°, und Diphenyl-1,4-diacetyldihydrid, Schmp. 132°, kennzeichnen liess. Beim Erhitzen mit Salzsäure im Rohr werden die beiden letzteren Verbindungen in Benzoëssäure, bezw. Essigsäure, Benzil und Aethylen-diamin gespalten. Lässt man zu einer alkoholischen Lösung von 5,6-Dihydrid und Cyankali in der Wärme tropfenweise Eisessig zufließen, so bildet sich Hydrocyan-2,3-Diphenylpiazin-5,6-Dihydrid, Schmp. 203—204°. Alkylderivate des einen oder des anderen Dihydrids herzustellen, ist nicht gelungen. Wird das 5,6-Dihydrid mit alkoholischer Kalilauge am Rückflusskühler gekocht, so scheiden sich im Verlauf mehrerer Stunden, während die Hauptmenge in Diphenylpiazin übergeht, mikroskopische, rothe Krystalle von Tetraphenyldipiazin,  $(C_6H_5)_4C_8N_4$ , ab. Aus Benzol umkrystallisirt, erscheint dieses in farblosen Nadeln, Schmp. 271°. Das durch Digestion von Anisil (*diese Berichte* 22, 376) mit Aethylendiamin und Alkohol hergestellte 2,3-Dimethoxyphenylpiazin-5,6-Dihydrid, Schmp. 126°, lagert sich beim Erhitzen zum Theil in das 1,4-Dihydrid um, dessen Dibenzoylderivat bei 182° schmilzt. Beim Erhitzen des 5,6-Dihydrids mit alkoholischer Kalilauge erhält man 2,3-Dimethoxyphenylpiazin, Schmp. 134°, neben Tetramethoxyphenyldipiazin, Schmp. 254°. Wird das 2,3-Diphenylpiazin-5,6-Dihydrid mit alkoholischer Cyankalilösung erhitzt, so entsteht neben wenig Tetraphenyldipiazin ein 2,3-Diphenylpiazincarbonsäureamid, Schmp. 197°, welches von alkoholischer Kalilauge zu 2,3-Diphenylpiazincarbonsäure, Schmp. 175°, verseift wird. Von dieser Säure, welche beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in Kohlensäure und Diphenylpiazin zerfällt, ist eine Anzahl von Salzen, der Methyl-ester, Schmp. 115°, und der Aethylester, Schmp. 91°, dargestellt worden. Das aus dem Anisilpiazindihydrid dargestellte 2,3-Dimethoxyphenylpiazincarbonsäureamid, Schmp. 240°, liefert eine bei 224° schmelzende Carbonsäure.

Schotten.

Ueber die Darstellung von Mono-, Di- und Tri-Benzylamin, von A. Mason (*Journ. chem. Soc.* 1893, 1, 1311—1314). Wenn man auf Benzylchlorid mehrere Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur alkoholisches Ammoniak in nur geringem Ueberschuss oder gar in berechneter Menge einwirken lässt, so ist trotzdem Tribenzylamin das Hauptproduct, während bei Anwendung eines Ueberschusses von 15—20 Mol. Ammoniak auf 1 Mol. Benzylchlorid Mono- und Dibenzylamin als Hauptproducte entstehen. Die weitere Trennung erfolgt durch fractionirte Destillation bei vermindertem oder gewöhnlichem Druck und durch Krystallisation der Chloride, von denen das

jenige des Tribenzylamins am wenigsten, das des Monobenzylamins am leichtesten in Wasser löslich ist.

Schotten.

**Ueber Condensationsproducte von Aethylendiamin und Acetessigsäurederivaten**, von A. Mason und L. A. Dryfoos (*Journ. chem. Soc.* 1893, 1, 1310—1311). Aethylacetessigester und Aethylendiamin vereinigen sich, in alkoholischer Lösung erhitzt, zu Aethylen-Di- $\beta$ -amido- $\alpha$ -äthylcrotonsäureester,  $C_2H_4[NH.C(CH_3)C(C_2H_5)CO_2C_2H_5]_2$ , Schmp. 106—107°. Der entsprechende -methylcrotonsäureester schmilzt bei 103—104°; der Aethylen-Di- $\beta$ -amidocrotonsäuremethylester, aus Aethylendiamin und Acetessigsäuremethylester dargestellt, schmilzt bei 136—137°. Es ist nicht gelungen, aus den beschriebenen Estern die Säuren darzustellen.

Schotten.

**Halogenderivate des Chinons; III: Derivate des Chinhydrons**, von A. Ling und J. Baker (*Journ. chem. Soc.* 1893, 1, 1314—1327). Ihre Versuche über die Vereinigung von Chinon mit Chlorhydrochinon und von Chlorchinon mit Hydrochinon deuten die Verfasser so, dass äquimoleculare Verbindungen entstehen, welche aber leicht der Zersetzung anheimfallen. Chlorchinon und Chlorhydrochinon vereinigen sich zu Dichlorchinhydron,  $C_6H_3ClO_2.C_6H_3Cl(OH)_2$ , Schmp. 93—94°, welches aus Wasser mit 1 Mol. aq. als ein bei 70—72° schmelzendes Hydrat krystallisirt. Das von Städeler (*Lieb. Ann.* 69, 300) als violettes Dichlorhydrochinon beschriebene Tetrachlorchinhydron entsteht bei raschem Eindampfen einer Benzollösung von *p*-Dichlorchinon und *p*-Dichlorhydrochinon, beim Verreiben von *p*-Dichlorchinon mit einer wässrigen Lösung von *p*-Dichlorhydrochinon und bei einer partiellen Oxydation von *p*-Dichlorhydrochinon mit Eisenchlorid. Es zersetzt sich oberhalb 100° ohne bestimmten Schmelzpunkt; ein mit 2 Mol. aq. krystallisirendes Hydrat schmilzt meist bei 140—145°. Auf denselben Wegen und zwar am besten beim Arbeiten mit einer Benzollösung wurde aus *m*-Dichlorchinon, bezw. -hydrochinon ein bei 135° schmelzendes Tetrachlorchinhydron erhalten; aus Trichlorchinon bezw. -hydrochinon entsteht ein bei 103° schmelzendes Hexachlorchinhydron. Ein Octochlorchinhydron hat sich nicht darstellen lassen. Dibromchinhydron, Schmp. 98°, bildet sich beim Kochen von Monobromchinon und -hydrochinon mit Wasser und beim Oxydiren von Monobromhydrochinon mit Eisenchlorid oder Kaliumbichromat und Schwefelsäure. *p*-Tetrabromchinhydron bildet mit 2 Mol. aq. ein bei etwa 150° schmelzendes Hydrat. Endlich wurden aus *p*-Dichlorchinon und *p*-Dibromhydrochinon und aus *p*-Dibromchinon und *p*-Dichlorhydrochinon äquimoleculare, mit 2 Mol. aq. krystallisirende Verbindungen erhalten.

Schotten.

Ueber Synthesen unter der Einwirkung von Chlorzink, von J. Kondakow (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1893 [1], 345 bis 363 und 456—467). Vor etwa zwei Jahren hatte Verf. ganz unerwartet Verbindungen des Chlorzinks mit Kohlenwasserstoffen der Aethylenreihe erhalten und bald darauf (*diese Berichte* 1892, Ref. 864) zeigte er, dass unter dem Einflusse des Chlorzinks mit Körpern der Fettreihe Synthesen ausgeführt werden können, die analog denjenigen sind, die in der aromatischen Reihe in Gegenwart der Haloïdsalze des Aluminiums vor sich gehen. Gegenwärtig hat er sowohl die von ihm entdeckten Verbindungen mit Chlorzink, als auch die durch letzteres bedingten Synthesen ausführlicher untersucht. — Verbindungen des Chlorzinks mit Olefinen. Lässt man das sogen. »gemischte Amylen« vom Sdp. 25—29° in zugeschmolzenen Röhren mit geschmolzenem und gepulvertem Chlorzink bei Zimmertemperatur stehen, so erscheinen, wenn das angewandte Amylen vorher über Wasser gestanden hatte, nach etwa zwei Wochen durchsichtige, nadel förmige, zuweilen gegen 10 mm lange Krystalle. Benutzt man über Natrium destillirtes Amylen, so treten die Krystalle viel später auf und sind dann auch kleiner. In beiden Fällen wurden die Röhren erst nach Verlauf eines Jahres geöffnet und der Inhalt dann in Eiswasser gegossen. Das hierbei aufschwimmende Oel erwies sich als ein Gemisch von Isopropyläthylen (Sdp. 20—21°) und Diamylen (Sdp. 154—156°). Das Waschwasser enthielt tertiären Amylalkohol, dessen Bildung durch die Zersetzung der Krystalle durch Wasser zu erklären ist. Um diese Krystalle in genügender Menge schon in drei bis vier Tagen zu erhalten, muss das der Einwirkung des Chlorzinks überlassene Olefin durchaus feucht sein. Die Krystalle sind äusserst hygroskopisch und entwickeln schon beim Anhauchen den Geruch des tertiären Amylalkohols. Das Chlorzink tritt nie vollständig in die erscheinenden Krystalle ein, welche sich in Folge dessen nur äusserst schwierig und unvollkommen in der Weise isoliren lassen, dass man sie einzeln unter reinem Isopentan oder leicht flüchtigem Petroläther ansucht und letzteren dann durch einen Wasserstoffstrom entfernt. Die Analyse ergab Zahlen, die zwischen den von den Formeln  $C_5H_{10} \cdot 2ZnCl_2$  und  $C_5H_{10} \cdot 2ZnCl_2 \cdot H_2O$  geforderten lagen. Bei der Behandlung mit Wasser gaben die Krystalle Dimethyläthylcarbinol und mit Chlorwasserstoffgas das Chlorür desselben. Die Bildung dieser beiden Producte ist zweifellos auf Kosten des unsymmetrischen Methyläthyläthylens zu schreiben. Wird das gemischte Amylen anstatt bei Zimmertemperatur bei 100° dem Einfluss des Chlorzinks ausgesetzt, so erhält man bei der Zersetzung mit Wasser nur Isopropyläthylen und Diamylen, da die Krystalle schon bei 40° sich zersetzen. Um zu entscheiden, ob die Bildung der Krystalle in der That aus dem unsymmetrischen Methyläthyläthylen erfolgt, unterwarf Verf. der

gleichen Einwirkung des Zinkchlorids auch die isomeren Amylene und noch andere Olefine. Es erwies sich, dass mit dem Trimethyläthylen und dem Isobutylene die krystallinischen Verbindungen mit dem Chlorzink noch leichter, als mit dem gemischten Amylene entstehen. Das Trimethyläthylen giebt schon nach zwei Tagen prismatische Krystalle, welche dann bei der Behandlung mit Wasser und mit Chlorwasserstoffgas — Dimethyläthylcarbinol, resp. das tertiäre Amylchlorid bilden. Genügend übereinstimmende und der Formel  $C_5H_{10} \cdot 2 Zn Cl_2$  oder  $C_5H_{10} \cdot 2 Zn Cl_2 \cdot H_2O$  entsprechende Analysenergebnisse konnten nicht erhalten werden. Die krystallinische Verbindung des Isobutylens mit Chlorzink lieferte bei der Zersetzung durch Wasser — Trimethylcarbinol. Versuche, die Chlorzinkverbindungen mit Isopropyläthylen und dem symmetrischen Methyläthyläthylen zu erhalten, blieben erfolglos. Es kommt also die Fähigkeit zur Bildung der krystallinischen Verbindungen mit Chlorzink nur solchen Olefinen zu, die bei doppelter Bindung noch ein tertiäres Kohlenstoffatom enthalten. Die Olefine erlangen hierbei eine grössere Reaktionsfähigkeit. Die Bildung tertiärer Alkohole bei der Zersetzung dieser krystallinischen Verbindungen ist als das Resultat der Ersetzung des mit dem Kohlenwasserstoff gebundenen Chlorzinks durch Wasser zu betrachten. Von den oben angeführten Formeln hält Verf. die ohne Wasser für wahrscheinlicher, trotzdem die Krystalle früher erscheinen, wenn feuchte, als wenn trockne Olefine der Einwirkung des Chlorzinks ausgesetzt werden. Wird nämlich an das mit Trimethyläthylen z. B. und Chlorzink beschickte Rohr ein anderes angeschmolzen, in das man Trimethyläthylen mit etwas Wasser bringt, und zwar in der Weise, dass die Röhren communiciren, so unterbleibt die Bildung der Krystalle. — Durch die Gegenwart von Chlorzink bedingte Synthesen von Estern tertiärer Alkohole aus Olefinen und organischen Säuren. Die Säure und das tertiäre Olefin werden in molecularen Mengen mit 3—5 g gepulverten Zinkchlorids auf je 25 g des Kohlenwasserstoffes in einem Kölbchen bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Das Zinkchlorid beginnt sofort zu zerfliessen, ohne dass Erwärmung erfolgt, und die Flüssigkeit scheidet sich in zwei Schichten. Die untere giebt bei der Zersetzung mit Wasser den erwarteten Ester. Lässt man dagegen rubig stehen, so erscheinen in dem Kölbchen lange, durchsichtige Nadeln. In den meisten Versuchen wurde nach Verlauf von etwa 20 Stunden der Kolbeninhalt sammt den Krystallen in kaltes Wasser gegossen, das Unlösliche dann gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und fractionirt. Es gaben z. B. 25 g Trimethyläthylen 10 g des tertiären Essigsäureamylesters, also 20 pCt. der theoretischen Menge. Die Ausbeute ist noch viel reichlicher, wenn die in Folge des Zerfliessens des Chlorzinks entstehende untere Schicht beständig entfernt wird.

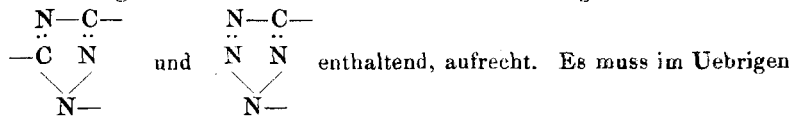


Auch bei längerem, als 20 stündigem Stehen steigt die Ausbeute, jedoch erhält man dann neben dem Ester auch Diämylen. Der Ester entsteht aus der zunächst auftretenden krystallinischen Verbindung bei ihrer Zersetzung durch Wasser, die ohne Ausscheidung von Zinkhydroxyd erfolgt. Zur Analyse wurden die nadelförmigen Krystalle der Verbindung auf ein Saugfilter gebracht, mit Petroläther gewaschen und zwischen Fliesspapier getrocknet, wobei aber schon der Geruch des tertiären Amylesters und der Essigsäure bemerkbar wurde. Diese leichte Zersetzbarkeit der Krystalle erklärt es, dass nur schwankende Resultate erhalten werden konnten, die noch am besten mit der Formel  $C_5H_{10}OC_2H_3O \cdot 2 ZnCl_2 \cdot C_2H_4O_2$  übereinstimmen. In derselben Weise wie die Synthese des Essigsäureamylesters (Sdp. 124 bis 124.5°) führte Verf. auch die Synthesen der folgenden tertiären Ester aus, indem er also das entsprechende tertiäre Olefin mit der Säure und dem Zinkchlorid stehen liess und die entstandene krystallinische Verbindung dann durch Wasser zersetzte.

Ester tertiärer Alkohole	Siedepunkt	Specificsches Gewicht bei 0°	Ausbeute in 20 Stunden
Ameisensäureamylester . . .	112—113°	0.9088	18 pCt.
Propionsäureamylester . . .	142—143.5°	0.8769	18 »
Normalbuttersäureamylester .	164°	0.8769	18 »
Isobuttersäureamylester . . .	153—155°	0.8706	17 » und 35 pCt. in 40 St.
Isovaleriansäureamylester . .	173—174°	0.8729	— und 37 pCt. in 40 St.
Essigsäurebutylester . . . .	51°	—	—
Essigsäurehexylester . . . .	143°	—	—

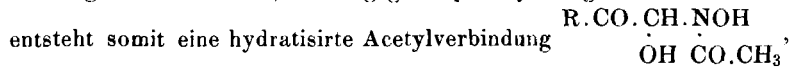
Als allgemeine Schlussfolgerung ergibt sich, dass die Kohlenwasserstoffe der Aethylenreihe, die bei doppelter Bindung ein tertiäres Kohlenstoffatom enthalten, mit grosser Leichtigkeit schon bei Zimmertemperatur in Gegenwart von Zinkchlorid sich mit organischen Säuren verbinden. Die hierbei entstehenden Ester gehen dann mit dem Zinkchlorid in doppelte Verbindungen ein von der allgemeinen Formel:  $C_nH_{2n}R \cdot COHO \cdot 2 ZnCl_2 \cdot R \cdot COHO$ . Den anderen Olefinen, dem Isopropyläthylen, dem symmetrischen Methyläthyläthylen, dem Propylen und Aethylen geht diese Fähigkeit ab, wie directe Versuche gezeigt haben. Ester bilden also nur die Olefine, die auch mit Zinkchlorid krystallinische Verbindungen geben. Der praktische Werth der beschriebenen Synthesen liegt darin, dass man in ihnen eine neue Methode zur einfachen und raschen Darstellung der Ester tertiärer Alkohole hat. —

**Ueber Triazol- und Tetrazolverbindungen**, von J. A. Bladin (*Nova Acta Reg. Soc. sc. Ups. Ser. III*). Verf. hat seine Untersuchungen über diese Verbindungen schon 1885 angefangen und bis in neuester Zeit fortgesetzt. Die Resultate sind in kurzen Mittheilungen in diesen Berichten veröffentlicht. Verf. giebt jetzt eine ausführliche Zusammenstellung der von ihm dargestellten Triazol- und Tetrazolverbindungen, sowie allgemeine Betrachtungen über ihre Darstellung, Constitution und Verhalten. Gegen Andreocci hält Verf. seine Auffassung über die Constitution dieser Verbindungen, als die Kerne



auf die umfassende Abhandlung verwiesen werden. Hjelt.

**Eine neue Darstellungsweise der  $\alpha$ -Ketonaldehyde**, von H. G. Söderbaum (*Oefvers. Kongl. Vet. Acad. Verh. 1893, No. 3*). Bei seinen Untersuchungen über die Einwirkung von Acetylchlorid auf aromatische Isonitrosoketone (*diese Berichte 24, 3459*) hat Verf. beobachtet, dass die erhaltenen Acetylverbindungen leicht in Ketonaldehyde übergeführt werden können. Diese Methode zur Darstellung letztgenannter Verbindungen hat Verf. als sehr bequem und ergiebig gefunden. Die Acetylverbindung wird einfach mit Wasser gekocht, wobei Ketonaldehydhydrat und Acethydroxamsäure entstehen:  $\text{R. CO. CH: NO CO CH}_3 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{R. CO. CH(OH)}_2 + \text{CH}_3\text{CO. NH OH}$ . Diese letztgenannte Verbindung ist identisch mit der von C. Hofmann (*diese Berichte 22, 2854*) aus Acetamid erhaltenen Acethydroxamsäure. Die leichte Spaltbarkeit der Acetylverbindung ist auffallend. Das Entstehen der Acethydroxamsäure macht es aber sehr wahrscheinlich, dass die Acetylgruppe nicht an Sauerstoff, sondern an Stickstoff gebunden ist. Verf. denkt sich, dass zuerst eine Addition des Chloracetyls zu dem Isonitrosoketon stattfindet, unter Aufhebung der doppelten Bindung zwischen C und N, wonach, schon bei Einwirkung kalten Wassers, Chlor gegen Hydroxyl ausgetauscht wird. Es



welche durch kochendes Wasser, wie oben angegeben, gespalten wird. Nach dieser Methode hat Verf. *p*-Tolylglyoxal, *p*-Bromphenylglyoxal und *p*-Aethoxyphenylglyoxal dargestellt. Diese Verbindungen hat Verf. durch Darstellung ihrer Oxime und Osazone näher charakterisirt. Hjelt.

**Ueber eine aus Aepfelpektin entstehende Zuckerart**, von W. Bauer (*Landwirthsch. Vers.-Stat. 18, 191*): Verf. weist durch Bestimmung des optischen Drehungsvermögens der durch verdünnte

Schwefelsäure aus Aepfelsaftpektin entstehenden Lösung und Isolirung eines bei 170° C. schmelzenden Osazons die Entstehung von Xylose bei der Hydrolyse des Aepfelpektins nach und schliesst daraus auf das Vorkommen von Xylan in diesem Pektin.

Will

---

### Physiologische Chemie.

**Ueber die butylalkoholische Gährung und das Butylalkoholferment**, von M. W. Beyerinck (*Rec. trav. chim.* 12, 141—154). Verf. hat einen neuen Mikroorganismus, *Granulobacter butylicum* benannt, aufgefunden, welcher sich mit dem von Fitz beschriebenen *Granulobacter saccharo butyricum* auf der Oberfläche der Getreidekörner vorfindet und so in das Mehl gelangt. Jedoch giebt es auch einige Getreidearten, wie *Hordeum distichon nudum*, welche nur das erste Ferment enthalten. Dasselbe bildet bei der Gährung ausser Butylalkohol noch Kohlensäure und Wasserstoff, aber keine flüchtigen organischen Säuren. Die Ausbeute schwankt zwischen 1—2 pCt. von dem Gewichte des Getreides, welches zur Bereitung der Würze gedient hat.

Freund.

---

### Analytische Chemie.

**Prüfung der Zuverlässigkeit der gebräuchlichsten Verfahrensweisen zur Bestimmung des im Eisen enthaltenen Kohlenstoffs**, von A. Ledebur (*Verhdlg. des Vereins zur Befördrng. des Gewerbjf.* 1893, 280—318). Es wurden folgende gebräuchlichen Verfahren zur Bestimmung des Gesamtkohlenstoffs im Eisen mit einander auf ihre Zuverlässigkeit hin verglichen: 1. Verbrennung des Eisens im Sauerstoffstrom. 2. Auflösen des Eisens in Chromschwefelsäure ohne Verbrennung der entweichenden Kohlenwasserstoffe. 3. Auflösen des Eisens in Chromschwefelsäure mit Verbrennung der entweichenden Kohlenwasserstoffe. 4. Zerlegung des Eisens mit Kupfersulfat ohne Verbrennung der Kohlenwasserstoffe. 5. Zerlegung des Eisens mit Kupfersulfat mit Verbrennung der Koh-