

des osmotischen Druckes und bei einem Vergleich derselben mit denjenigen des hydrostatischen Druckes in geeigneter Weise in Rechnung ziehen und gelangt dann, wie Verf. an der Hand der Versuche Naccari's selbst darlegt, dahin, dass die Erscheinungen des osmotischen Druckes mit der van 't Hoff'schen Lösungstheorie in bestem Einklange stehen.

Foerster.

Organische Chemie.

Die Synthese von Mononitroparaffinen, von J. Bewad (*Journ. f. prakt. Chem.* 48, 345—383). Siehe diese Berichte 26, 129.

Foerster.

Condensationsproducte einbasischer Säuren mit Resorcin, von G. Cohn (*Journ. f. prakt. Chem.* 48, 384—410). Siehe diese Berichte 26, 2064.

Foerster.

Ueber die Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf Pikraminsäure, von F. Rudolf (*Journ. f. prakt. Chem.* 48, 425—446). Nicht so leicht wie mit *o*-Amidophenol (diese Berichte 20, 177 und 23, Ref. 747) condensirt sich Phosgen mit Pikraminsäure. Erst bei 130 bis 140° tritt zwischen diesen beiden Körpern in Chloroformlösung Reaction ein. Diese verläuft wesentlich anders als in jenem Falle, indem Salzsäure abgespalten wird, und eine Verbindung $C_7H_9N_3O_6$ entsteht, welche als Dinitrooxyphenylisocyanat, $C_6H_3(NO_2)_2(OH)(N:CO)$, aufzufassen ist; die Anwesenheit der Nitrogruppen vermag also den Vorgang zwischen Phosgen und *o*-Amidophenolen sehr stark zu beeinflussen, sodass er in diesem Falle in dem gleichen Sinne verläuft wie zwischen Anilin und Phosgen. Jenes Isocyanat krystallisirt aus Wasser in langen, bellbraunen Spiessen vom Schmelzpunkt 222—223° und ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln ausser in Benzol und Chloroform leicht löslich. Die Anwesenheit der Hydroxylgruppe ergiebt sich aus der Existenz krystallisirter, gelbbrauner Alkalisalze des Isocyanats; im Uebrigen zeigt dieses ganz das Verhalten anderer Isocyanate: mit Wasser wird es im Rohr bei 100° in Kohlensäure und Pikraminsäure gespalten; durch Lösen in möglichst wenig heissem, verdünntem Ammoniak geht es in das krystallisirte rothe Ammoniumsalz des Dinitrooxyphenylharnstoffs über, welcher aus der Lösung desselben durch Salzsäure in gelben Nadeln gefällt wird und mit Griess' Uramidodinitrophenol (*Journ. f. prakt. Chem.* 5, 1) identisch ist. Durch geeignete Behandlung mit Anilin oder Phenylhydrazin wird das Isocyanat in das Phenyl- bzw. Phenylhydrazinderivat des genannten Harnstoffs verwandelt; kocht

man seine alkoholische Lösung andauernd, so entsteht der Dinitro-oxyphenylcarbaminsäureäthylester, gelbe seidglänzende Nadeln vom Schmp. 152—153°, welcher gut krystallisirte K-, NH₄- und Ag-Salze von rother bzw. gelbrother Farbe giebt; die mit Hilfe dieser Salze versuchte Darstellung eines in der OH-Gruppe äthylirten Derivates des Urethans gelang nicht. Der ganz ähnliche Dinitro-oxyphenylcarbaminsäuremethylester schmilzt bei 179°.

Foerster.

Ueber eine neue Bildungsweise secundärer aromatischer Amine, von V. Merz und S. Paschkowesky (*Journ. f. prakt. Chem.* 48, 454—466). Secundäre aromatische Amine können aus primären dargestellt werden, wenn diese mit monohalogenirten, am besten bromirten, aromatischen Kohlenwasserstoffen bei Gegenwart reichlicher Mengen von Natronkalk in zugeschmolzenen Röhren auf 350—390° erhitzt werden. Die Reactionsproducte werden mit Aether ausgezogen, diese Lösung durch Salzsäure vom unangegriffenen primären Amin befreit, und der nach dem Abdestilliren des Aethers hinterbleibende Rückstand mit Wasserdampf destillirt. Es wurden auf diese Weise Phenyl-*p*-tolylamin, Phenyl-*o*-tolylamin, Diphenyl- und Di-*p*-tolylamin dargestellt; die Ausbeuten beliefen sich wiederholt auf 40—50 v. H. der Theorie, waren aber auch gelegentlich viel geringer und mehrfach recht schwankende. Auch Anilin und *p*-Toluidin konnten mit Hilfe von Natronkalk aus Brombenzol bzw. -toluol und Ammoniumcarbonat oder Chlorcalciumammoniak durch Erhitzen dieser Stoffe auf 360—370° in kleinen Mengen gewonnen werden.

Foerster.

Ueber die Synthesen unter dem Einfluss von Zinkchlorid, von J. Kondakoff (*Journ. f. prakt. Chem.* 48, 467—486). Ueber die Arbeit ist schon in *diesen Berichten* 26, Ref. 1012 nach dem *Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* referirt worden.

Foerster.

Ueber die Zusammensetzung des Rüböls, von G. Ponzio (*Journ. f. prakt. Chem.* 48, 487—488 u. *Gazz. chim.* 23, 2, 595—597). Nachdem sich herausgestellt hatte, dass käufliche Erukasäure 1 v. H. Arachinsäure enthält (*diese Berichte* 26, Ref. 811), hat sich nun auch ergeben, dass die dritte Säure, welche in kleiner Menge neben Erukasäure und Rapinsäure im Rüböl enthalten ist, und welche Will und Reimer (*diese Berichte* 20, 2389) als Behensäure angesprochen haben, vielmehr Arachinsäure ist. Diese schmilzt bei 75°, während der Schmelzpunkt der Behensäure bei 84° liegt; ihre Menge im Rüböl beläuft sich auf etwa 4 v. H.

Foerster.

Ueber Chinazolinsynthesen (I. Mittheilung), von C. Paal (*Journ. f. prakt. Chem.* 48, 537—575). Nach der vom Verf. in Gemeinschaft mit Busch ausgearbeiteten Methode zur Synthese substituirtur Chinazoline (*diese Berichte* 22, 2683 und 23, Ref. 530) wurden eine Reihe von Vertretern dieser Körperklasse dargestellt,

indem *o*-Nitrobenzylchlorid mit bestimmten Basen zunächst zu Basen der allgemeinen Formel $C_6H_4 \begin{matrix} \text{NO}_2 \\ \text{CH}_2 \end{matrix} \cdot NH \cdot R$ condensirt wurde, welche alsdann formylirt und schliesslich durch Reduction in Abkömmlinge

des Dihydrochinazolins, $\begin{matrix} & & N \\ & & / \quad \backslash \\ C_6H_4 & & CH \\ & & \backslash \quad / \\ & & N \cdot R \\ & & \backslash \quad / \\ & & CH_2 \end{matrix}$, übergeführt wurden. In der-

selben Weise, wie es früher (a. a. O.) geschah, wurden diese durch alkoholische Permanganatlösung in Ketodihydrochinazoline, durch Reduction mit Natrium in Tetrahydrochinazoline umgewandelt. In ihrer physiologischen Wirkung gleichen die im Folgenden zu beschreibenden Dihydrochinazoline dem Phenylidihydrochinazolin nicht, indem sie entweder wirkungslos oder giftig sind, während jenes durch seine hungererregende Wirkung ausgezeichnet ist und daher von Penzoldt unter der Bezeichnung *Orexin* in die Heilkunde eingeführt wurde.

1. **Synthese des 3(*n*)-*p*-Chlorphenylidihydrochinazolins**, von W. Krückeberg. *o*-Nitrobenzyl-*p*-chloranilid, bildet gelbe, zugespitzte Prismen vom Schmp. 85°, sein Formylderivat weisse Nadeln (Schmp. 110°). 3(*n*)-*p*-Chlorphenylidihydrochinazolin, aus Alkohol in weissen Nadeln oder Blättchen (Schmp. 143°), besitzt ebenso wie die im Folgenden zu beschreibenden Basen im wesentlichen die gleichen Lösungsverhältnisse wie Phenylidihydrochinazolin; es giebt ein schwerlösliches Zinndoppelsalz, Chlorhydrat (Schmp. 240°), Platinsalz (Schmp. 317°) Goldsalz, Nitrat (Schmp. 156°) und Bisulfat (Schmp. 185°) werden leicht durch Wasser dissociirt; ausserdem wurde ein Chlorzinkdoppelsalz (Schmp. 89°), ein in Wasser schwer lösliches saures Oxalat (Schmp. 168°) und ein schwer lösliches Pikrat (Schmp. 192°) erhalten. 3(*n*)-*p*-Chlorphenyl-4-ketodihydrochinazolin, gelbliche Nadeln vom Schmp. 177°, giebt ein krystallisiertes Chlorhydrat (Schmp. 192°) und ein Platinsalz (Blättchen vom Schmp. 315°), welche durch Wasser dissociirt werden. Durch Natrium und Alkohol wird Chlorphenylidihydrochinazolin zu Phenyltetrahydrochinazolin reducirt.

2. **Synthese des 3(*n*)-*p*-Bromphenylidihydrochinazolins**, von F. Koch. *o*-Nitrobenzyl-*p*-bromanilid, gelbe Tafeln oder Prismen vom Schmp. 82–83°, giebt mit Zinn und Salzsäure reducirt, ähnlich wie das obige *p*-Chloranilid ein Phenylindazolderivat (vergl. C. Paal, *diese Berichte* 24, 961), mit Zinkstaub und Essigsäure bei 25–30° behandelt, dagegen *o*-Amidobenzyl-*p*-bromanilid, Nadeln vom Schmp. 104°. *o*-Nitrobenzyl-*p*-bromformanilid bildet farblose Prismen (Schmp. 105°). Aus 3(*n*)-*p*-Bromphenylidihydrochinazolin, Blätter oder flache Nadeln vom Schmp. 142°, wurden Chlorhydrat, (Schmp. 268°), Goldsalz, saures Oxalat und Pikrat

(Schmp. 202°), krystallisirt erhalten, während das Platinsalz amorph ausfiel. 3(*n*)-*p*-Bromphenyl-4-ketodihydrochinazolin bildet Nadeln vom Schmp. 174°; statt des Bromphenyltetrahydrochinazolins entsteht auch hier bei der Reduction die bromfreie Base.

3. Synthese des 3(*n*)-*p*-Phenetyldihydrochinazolins, von S. Küttner. *o*-Nitrobenzyl-*p*-phenetid in bildet rothe Blätter vom Schmp. 52° und giebt ein weisses Chlorhydrat, lange Nadeln vom Schmp. 162°. Die Formylverbindung krystallisirt in Pyramiden oder Tafeln und schmilzt bei 96°. 3(*n*)-*p*-Phenetyldihydrochinazolin (Schmp. 190°) entsteht oft in Begleitung von *p*-Phenetyldiazol, dessen Oxalat zum Unterschiede von dem der ersteren Base durch Wasser zersetzt wird. Es wurden vom Chinazolin das Chlorhydrat (Schmp. 207°), das Zinndoppelsalz (Schmp. 132°), Platin- und Goldsalz (Schmp. 206° bezw. 179°), das saure Oxalat (Schmp. 162°) und das Pikrat (Schmp. 194°) gut krystallisirt erhalten. Die Ketobase schmilzt bei 154°, das 3(*n*)-*p*-Phenetyltetrahydrochinazolin bei 124°; es krystallisirt aus Aether in Blättchen und bildet keine gut gekennzeichneten Salze.

4. Synthese des 3(*n*)-*m*-Amidophenyldihydrochinazolins, von A. Neuburger. *o*-Nitrobenzyl-*m*-nitranilin (Schmp. 142° bis 143°) giebt eine bei 140° schmelzende Formylverbindung, welche durch Zinn und Salzsäure in alkoholischer Lösung zu 3(*n*)-*m*-Amidophenylchinazolin reducirt wird; es krystallisirt dabei das Zinndoppelsalz (Schmp. 264°) aus, welches durch Verreiben mit gelber Schwefelkaliumlösung zersetzt wird. Die Base (Schmp. 147°) giebt eine schwer krystallisirende Benzoylverbindung (Schmp. 82°); ihr Chlorhydrat (Schmp. 230°—232°), Platinsalz, Oxalat (Schmp. 157°—159°) und Pikrat (Schmp. 189°) wurden krystallisirt erhalten. Mit 2 Mol. Jodmethyl verbindet sich die Base zu jodwasserstoffsaurem *m*-Methylamidophenyldihydrochinazolinjodmethylat, welches aus Wasser in grossen, sternförmig gruppirten Krystallen (Schmp. 153°) erhalten wird; das freie Jodmethylat krystallisirt aus Wasser in Prismen vom Schmp. 185°. *m*-Amidophenyltetrahydrochinazolin, Blättchen vom Schmp. 156°, giebt ein gut krystallisirtes Chlorhydrat und Zinndoppelsalz.

5. Synthese des 3(*n*)-Allyldihydrochinazolins, von K. Stollberg. *o*-Nitrobenzylallylamin ist gleich seiner Formylverbindung ein farbloses, nicht unzersetzt siedendes Oel; es giebt ein krystallisirtes Chlorhydrat (Schmp. 136—137°) sowie Platinsalz (Schmp. 163°); 3(*n*)-Allyldihydrochinazolin entsteht durch Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure oder Salzsäure und destillirt nicht ohne Zersetzung zwischen 280° und 290°. Chlor-, Brom- und Jodhydrat sind in Wasser leicht löslich, schmelzen bei 165°, 168° bezw. 199° und wurden gleich dem Platinsalz

(Schmp. 191° — 192°), dem sauren Oxalat (Schmp. 172°) und dem Pikrat (Schmp. 172° — 173°) gut krystallisirt erhalten. Die entsprechende Ketobase konnte nicht gewonnen werden. Allyltetrahydrochinazolin siedet bei 270° — 272° und giebt ein aus Aether-Alkohol in Prismen krystallisirendes saures Oxalat vom Schmp. 164° .

Foerster.

Ueber die Constitution des Benzols, von A. Claus (*Journ. f. prakt. Chem.* 48, 576—595). Während v. Baeyer den geeignetsten Ausdruck der von ihm und Anderen am Benzol beobachteten That-sachen darin findet, dass er dieses für tautomer erklärt und in ihm bald Parabindungen, bald Orthobindungen annimmt, glaubt Verf. auch gegenüber den Gründen v. Baeyers, dass seine freilich ein-fachere Annahme von Centralbindungen im Benzol den That-sachen vollkommen gerecht werde. Weiterhin wendet er sich gegen die Berechtigung des von Stohmann aus dessen thermochemischen Untersuchungen der hydrirten Benzole gezogenen Schlusses, dass im Benzol auf Grund der thermischen Verhältnisse nicht drei gleich-werthige Doppelbindungen vorhanden seien. Er führt dagegen Rech-nungen auf, nach denen Benzol und Dihydrobenzol endotherm, Tetra- und Hexahydrobenzol aber exotherm wären; dieser grundlegende Unterschied lasse sich nur durch die Annahme von Centralbindungen verstehen. Schliesslich bekämpft er die von Marckwald (*diese Be-richte* 26, Ref. 402) für die Kekulé'sche Benzolformel vorgeführten Gründe, indem er besonders betont, dass der Unterschied im Ver-halten der 1, 2- und 2, 3-Orthostellung im Naphtalin und Chinolin mit der Annahme centraler Bindungen nicht im Widerspruch stehe, sondern sich aus der verschiedenen Stellung dieser Bindungen gegen die γ -Kohlenstoffe in jenen Ringsystemen erklären lasse. Hinsichtlich der weiteren Einwendungen gegen die Beweisführung Marckwald's muss auf das Original verwiesen werden.

Foerster.

Bemerkungen zur Abhandlung »Zur Kenntniss der Auramine«, von A. Stock (*Journ. f. prakt. Chem.* 48, 601). Bei der Spaltung substituirtur Auramine durch wässriges Ammoniak tritt die Bildung nicht substituirtur Auramine gegenüber der Spaltung in Keton und Amin umso mehr als Hauptreaction in den Vordergrund, je stärker basisch einerseits der Amidrest des angewandten substituirtur Auramins ist (*diese Berichte* 26, Ref. 406) und in je concen-trirterer Lösung andererseits der Vorgang sich abspielt.

Foerster.

Ueber die Bildung von Hydrochinondisulfosäure in altem Hydrochinonentwickler, von L. Storch (*Sonderabdr. aus »Ber. der österr. Ges. zur Fördrg. der chem. Ind.«* 1893). Der Hydrochinonentwickler (5 g Hydrochinon und 25 g Na_2SO_3 in 300 ccm Wasser) nimmt bei längerer Berührung mit Luft eine stark alkalische Re-action an, indem sich nach der Gleichung: $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2 + 2\text{Na}_2\text{SO}_3$

+ O₂ = C₆ H₂ (OH)₂ (SO₃ H)₂ + 2 Na OH. eine Hydrochinondisulfosäure bildet. Ihr Natriumsalz wurde aus der neutralisirten und stark eingedampften Lösung durch Kochsalz ausgesalzen und durch Lösen in Wasser und Fällen mit Alkohol gereinigt. Die Constitution der erhaltenen Säure blieb bisher unangeklärt.

Foerster.

Ueber Citronensäuregährung, von C. Wehmer (*Sitzungsber. d. Königl. Preuss. Akad. d. Wissensch. zu Berlin* 1893, 519—523). Durch gewisse Pilze, welche mit *Penicillium glaucum* grosse Aehnlichkeit besitzen, und welche als *Citromyces Pfefferianus* und *Citromyces glaber* bezeichnet werden, wird aus Zucker in so reichlicher Menge Citronensäure gebildet, dass ein Verfahren zur technischen Gewinnung derselben auf diesen Vorgang begründet werden konnte. Da die Citronensäure nur ein Zwischenproduct in dem durch jene Mikroorganismen hervorgerufenen Zerfall der Zuckermoleküle ist und von jenen weiter zersetzt wird, und andererseits eine zu grosse Anhäufung von Säure der Pilzentwicklung schädlich ist, ist die Festlegung der abgespaltenen Citronensäure in Form von Salzen für die Erzielung guter Ausbeuten erforderlich. Weiterhin bedarf es zu der Entwicklung der Pilze der Innehaltung einer bestimmten Temperatur sowie der Anwesenheit reichlicher Sauerstoffmengen; auch die Anwesenheit von Chloriden wirkt günstig, während schon Spuren freier Mineralsäuren sehr schädlich sind (vergl. auch *diese Berichte* 25, Ref. 647 und *diese Berichte* 26, Ref. 696).

Foerster.

Ueber die Herstellung von Bleitriäthyl, von A. Ghira (*Atti d. R. Acc. d. Lincei. Rndet.* 1893, II. Sem. 216—218). Die von Löwig und Klippel beobachtete heftige Reaction einer Bleinatriumlegirung mit Jodäthyl, bei welcher diese Forscher Bleitriäthyl erhielten, tritt nur bei Gegenwart von kleinen, aber nicht zu geringen Mengen von Wasser ein; doch konnte Verf. dabei bisher nur Bleitetraäthyl, nicht aber Bleitriäthyl erhalten, so dass er es für wahrscheinlich hält, dass Löwig und Klippel an Stelle des letzteren nur unreines Bleitetraäthyl unter den Händen hatten.

Foerster.

Ueber die Oxydation der Camphersäure. II., von L. Balbiano (*Atti d. R. Acc. d. Lincei. Rndet.* 1893, II. Sem. 240—244). Verf. hat seine Versuche über die Oxydation von Camphersäure durch Permanganatlösung bei gewöhnlicher Temperatur (*diese Berichte* 25, Ref. 640) mit einer grösseren Menge des Ausgangsmaterials angestellt. Das dabei erhaltene, einen dicken Syrup bildende Gemisch von Säuren wurde mit Wasserdämpfen destillirt, wobei Essigsäure neben kleinen Mengen Ameisensäure und Buttersäure überging. Die hinterbleibenden Säuren wurden in ihre Baryumsalze übergeführt, aus welchen zunächst eine kleine Menge camphoronsauren Baryums abgeschieden wurde. Dann wurde die Lösung der Baryumsalze mit Alkohol gefällt, aus dem Niederschlag die Säuren isolirt und diese in die Cal-

ciumsalze übergeführt. Aus der wässrigen Lösung derselben scheidet sich zunächst das Salz $C_8 H_{10} O_5 Ca, 2 H_2 O$ krystallisirt ab. Die entsprechende Säure $C_8 H_{12} O_5$, glänzende Blättchen vom Schmp. 120 bis 121°, ist das Hauptproduct der Oxydation, als welches früher die nicht krystallisirende Säure $C_9 H_{16} O_6$ angegeben wurde. Die Mutterlaugen des genannten Calciumsalzes wurden mit der Hälfte der zur Bindung des Kalks nothwendigen Menge Oxalsäure gefällt und alsdann mit Alkohol versetzt. Während dabei Oxycampfersäure gelöst bleibt, wird ein zerfliessliches, saures Calciumsalz ausgeschieden, welches in das neutrale, nicht mehr zerfliessliche Salz $(C_7 H_9 O_5 Ca)_2 O$ übergeführt wurde. Die dazu gehörige freie Säure krystallisirte nicht. Schliesslich konnte aus den Mutterlaugen, aus welchen das Baryumsalz der Säure $C_8 H_{12} O_6$ gefällt war, noch, allerdings nicht im Zustande der Reinheit, eine Säure abgeschieden werden, welcher vermuthlich die Formel $C_9 H_{16} O_6$ zukommt (vergl. auch W. Königs, *diese Berichte* 26, 2337).

Foerster.

Ueber die Constitution des Dicyanphenylhydrazins und der Triazolverbindungen von J. A. Bladin, von A. Andreocci (*Atti d. R. Acc. d. Lincei. Rndct.* 1893, II. Sem. 302—310). Durch ähnliche Erwägungen, wie sie Bamberger und de Gruyter (*diese Berichte* 26, 2385) kürzlich angestellt haben, ist auch Verf. schon früher dazu geführt worden, das Dicyanphenylhydrazin als Cyanamidrazon, $C_6 H_5 N H . N : C (C N) (N H_2)$, aufzufassen und auf Grund hiervon die mehrfachen Widersprüche, zu welchen Bladin's und seine Untersuchungen über Triazolverbindungen geführt haben, durch Abänderung der Bladin'schen Formeln zu beseitigen. Dass dies durch die beobachteten Thatsachen auch nur berechtigt sei, hat auch O. Widmann dargethan (*diese Berichte* 26, 2617). Hinsichtlich der Benennung der von Bladin u. A. als Triazolverbindungen, von ihm aber als Pyrrodiazolverbindungen bezeichneten Körper tritt Verf. für den von ihm gewählten Namen ein, da dieser zumal die Beziehungen der in Rede stehenden Verbindungen zum Pyrrol andeutet. Vergl. auch E. Fischer u. Fr. Müller (*diese Berichte* 27, 185).

Foerster.

Ueber die gebundenen Säuren, welche sich im Lanolin vorfinden, von De-Sanctis (*Atti d. R. Acc. d. Lincei. Rndct.* 1893, II. Sem. 310—317). Lanolin wurde mit Natriumalkoholat verseift und das dabei erhaltene Säuregemisch durch Dampfdestillation in zwei Theile zerlegt. Das Gemisch der nicht flüchtigen Fettsäuren wurde in die Bleisalze übergeführt und diese durch Extraction mit Benzol, Alkohol und Aether weiter von einander geschieden. Es liessen sich so Cerotinsäure, Palmitinsäure, Capronsäure und Oelsäure auffinden, unter denen die erste in dem untersuchten Lanolin der Menge nach erheblich überwog. Die nur in sehr geringer Menge

erhaltenen, mit Wasserdampf flüchtigen Säuren bestanden aus Stearinsäure, Isovaleriansäure und Normal-Buttersäure. Foerster.

Ueber wasserfreie Oxalsäure, von W. W. Fischer (*Proc. Chem. Soc.* 1892, 186). Wasserfreie Oxalsäure wird am besten krystallisirt erhalten, wenn man das gewöhnliche Hydrat längere Zeit mit starker Schwefelsäure, welche mehr als 70 v. H. H_2SO_4 enthält, in Berührung lässt; auch aus warmer Schwefelsäure sowie aus Salpetersäure vom spec. Gew. 1.5 kann wasserfreie Oxalsäure gut krystallisirt erhalten werden, während sie sich aus ihrer Lösung in Oxaläther oder in Eisessig stets nur in Pulverform abscheidet. Wird Oxalsäure, am besten bei 60° im Vacuum, entwässert und alsdann bei Wasserbadhitze ebenfalls im Vacuum sublimirt, so erhält man die wasserfreie Oxalsäure in den bekannten Nadeln; schliesst man diese aber ein, so entstehen durch freiwilliges Sublimiren bei gewöhnlicher Temperatur Krystalle, welche den aus Schwefelsäure zu erhaltenden vollkommen gleichen. Die Flüchtigkeit der wasserfreien Oxalsäure ist erheblich grösser als diejenige, freilich sehr geringe, welche schon von Faraday an der wasserhaltigen Oxalsäure beobachtet wurde.

Foerster.

Die Griess-Sandmeyer'schen Reactionen und Gattermann's Abänderung derselben, von H. E. Armstrong und W. P. Wynne (*Proc. Chem. Soc.* 1892, 199). Die zahlreichen Erfahrungen, welche Verff. bei der Anwendung von Diazoreactionen gemacht haben, lehrten, dass bei Anwendung des Sandmeyer'schen Verfahrens häufig der Umstand, dass man in kochender Lösung arbeitet, daran Schuld trägt, dass geringe Ausbeuten und unreine Stoffe erhalten werden. Man kann dies häufig vermeiden, wenn man eine unter dem Kochpunkt liegende Temperatur anwendet. Genaueres lässt sich allerdings über dieselbe nicht angeben, da die günstigste Temperatur für die genannten Diazoreactionen nicht immer dieselbe ist und daher von Fall zu Fall ermittelt werden muss. Auf der Innehaltung niederer Temperaturen scheinen den Verff. auch die Vorzüge der Gattermann'schen Abänderung des Sandmeyer'schen Verfahrens im Wesentlichen zu beruhen. Alle Schwierigkeiten bei der Ueberführung von Amidoverbindungen in Halogenverbindungen sind freilich durch die Arbeitsweise bei mässiger Temperatur noch nicht gehoben; so gelingt auch nach derselben z. B. die Umwandlung der β -Naphthylamine in β -Chlornaphtaline nicht ohne die Bildung erheblicher Mengen harziger Nebenstoffe.

Foerster.

Ortho- Para- und Peridisulfonderivate des Naphtalins, von H. E. Armstrong und W. P. Wynne (*Proc. Chem. Soc.* 1893, 166—169). Die noch fehlenden 1,2-, 1,1'- und 1,4-Naphtalindisulfosäuren, welche durch Sulfonirung von Naphtalin oder seinen Derivaten nicht zu erhalten waren (vergl. *diese Berichte* 24, Ref. 718),

können sehr leicht nach dem von den Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. patentirten Verfahren (*diese Berichte* 26, Ref. 955) durch Oxydation der aus den geeigneten Amidosulfonsäuren dargestellten Disulfidsulfonsäuren erhalten werden, wie dies seitens der genannten Firma schon mitgetheilt wird. Indem Verff. deren Angaben durchaus bestätigen, beschreiben sie das Kaliumsalz der 1.1'-Naphtalindisulfosäure, $C_{10}H_6(SO_3K)_2, H_2O$, als eine in heissem Wasser schwer lösliche, in vierseitigen Blättern krystallisirende Substanz; die 1, 2-Naphtalindisulfosäure giebt ein sehr lösliches Kaliumsalz mit $\frac{2}{3} H_2O$. Durch Phosphorpentachlorid gehen beide Säuren in Anhydride über, von denen das der ersteren in schiefwinkligen, in Benzol schwer, in Xylol und Eisessig leichter löslichen Platten von Schmp. 227° , das der letzteren aus Benzol in langen, gestreiften Prismen krystallisirt. Das Kaliumsalz der 1, 4-Naphtalindisulfosäure bildet leicht lösliche Nadelchen mit $1\frac{1}{3} H_2O$ und ihr Chlorid vierseitige, monosymmetrische Platten vom Schmp. 160° . — 2, 2', 3'-Naphtalintrisulfosäure giebt ein Kaliumsalz mit $3 H_2O$, ihr Chlorid krystallisirt aus Benzol in langen, gestreiften Platten vom Schmp. 200° .

Foerster.

Ueber das Isoconicin, von A. Ladenburg (*Bull. soc. chim.* [3], 9, 801). Gegen eine Kritik seiner in *diesen Berichten* 26, 854 veröffentlichten Arbeit setzt Verf. seine Ansicht über den stereochemischen Bau des Isoconicins ins Klare.

Schertel.

Ueber die Constitution der Fuchsine, von A. Rosenstiehl (*Bull. soc. chim.* [3], 9, 833—847). Siehe *diese Berichte* 26, Ref. 150.

Schertel.

Die Nomenclatur der Harnstoffverbindungen, von L. Maquenne (*Bull. soc. chim.* [3], 9, 907—914). Die Bezeichnung der substituirten Harnstoffe soll nach dem Vorschlage des Verf. derjenigen der zusammengesetzten Ammoniake nachgebildet werden, so dass man wie von Aminen und Amidin, Iminen und Imiden, von Uraminen und Uramiden, Uriminen und Urimiden spricht. Die Durchführung des Vorschlages muss aus dem Original entnommen werden.

Schertel.

Ueber die Einwirkung von Jod auf einige Phenole und verwandte Verbindungen in Gegenwart von freiem Alkali und eine daraus hervorgehende neue Classe von Verbindungen, von Th. R. Carswell (*Chem. News* 68, 87 ff.). Der von Messinger und Vortmann (*diese Berichte* 22, 2312 und 23, 2753) erhaltene rothviolette Körper ist nach den Ergebnissen des Verf. nicht homogen. Derselbe (sowie die auf gleiche Weise aus anderen Phenolen dargestellten Substanzen) enthält Jod lose gebunden oder eingeschlossen, welches entweder durch Behandlung mit Wasser und feinvertheiltem Kupfer oder durch Erwärmen auf 300° entfernt werden muss. Durch

Alkohol, Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff kann man dem Niederschlage nach einander Antheile verschiedener Zusammensetzung entziehen, welche sämmtlich ärmer an Jod sind als Trijodophenol. Für die aus dem rothvioletten Körper erhaltenen Substanzen werden die Formeln $C_{20}H_8J_8O_8$ (Schmp. 180°), $C_{12}H_6J_4O_4$ und $C_{12}H_4J_4O_4$ aufgestellt und Constitutionsformeln gegeben. Bestimmungen der Moleculargrösse finden sich nicht. — Geschieht die Einwirkung des Jodes auf Phenol in Gegenwart eines grossen Ueberschusses von Alkali bei etwa 60° , so entsteht ein Niederschlag erst nach Uebersättigung mit Säure. Derselbe besteht aus weissen seideartigen Nadeln, die bei 66° schmelzen und aus Dijodophenol bestehen. — Aus Salicylsäure geht bei der Behandlung mit Jod in alkalischer Lösung nicht Dijodsalicylsäure ($C_6H_4J \cdot O \cdot J \cdot CO_2H$) hervor, sondern unter Abspaltung von Kohlensäure bilden sich die aus Phenol erhaltenen Verbindungen $C_{12}H_6J_4O_4$ und $C_{12}H_4J_4O_2$. Die Versuche mit Thymol und Resorcin lieferten Producte, welche ihrem Verhalten nach den beschriebenen ähnlich, von den von Messinger und Vortmann erhaltenen aber durchaus verschieden waren. Auf dieselben kann hier nicht eingegangen werden, weil ihr Verhalten nicht näher untersucht ist, und die auf die Elementaranalysen gegründeten Constitutionsformeln der Bestätigung bedürfen.

Schertel.

Die in Kohlenstaub eingeschlossenen Gase, von P. Phillips Bedson (*Chem. News* 68, 187). Kohlenstaub von der Ryhope Colliery, Durham, wurde in einem Kolben, welcher mit einer Quecksilberluftpumpe verbunden war, nach Herstellung des Vacuums auf verschiedene Temperaturen erhitzt und das bei jeder Temperatur abgeseugte Gas analysirt. Aus 600 g Kohlenstaub wurden 753.3 ccm Gas gewonnen. Das Ergebniss war:

Temperatur	$30^\circ C.$	50°	60°	$60-80^\circ$	100°
CO_2	5.77	8.34	12.12	27.35	20.8
CO	—	—	—	1.68	2.34
O	9.33	7.31	5.35	0.56	4.16
$C_n H_{2n}$	—	0.39	0.77	2.14	4.74
$C_n H_{m+2}$	3.16	4.95	9.39	31.86	29.8
N	81.6	79.01	72.37	35.70	38.16

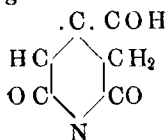
Der höhere Sauerstoffgehalt des bei 100° abgegebenen Gases rührt daher, dass zuvor die Verbindung gelöst worden und der Staub wieder mit Luft in Berührung gekommen war. Stücke der Kohle aus jener Grube gaben folgendes Gasgemisch ab: CO_2 0.7; CO 0.1; O 9.4; $C_n H_{2n}$ 16.6; N 73.0. Hierauf wurden die Stücke zu Pulver zerrieben und dieses bei 100° ausgepumpt; die Zusammensetzung desselben war: CO_2 0.85; CO Spur.; O 6.95; $C_n H_{2n}$ 1.10; $C_n H_{2n+2}$ 17.90; N 73.20. Mancher Kohlenstaub giebt nur ein Gemenge von Kohlensäure, Sauerstoff und Stickstoff ab.

Schertel.

Ueber das wahre Atomgewicht des Kohlenstoffes, von J. A. Wanklyn (*Chem. News* 69, 27). Schertel.

Salze einer neuen Platinschwefelharnstoffbase, von W. J. Sell und T. H. Easterfield (*Chem. News* 68, 223). Fügt man Platinchlorid zu einer kochenden Lösung von Schwefelharnstoff in verdünnter Salzsäure, so erhält man, wenn man die filtrirte Lösung mit starker Salzsäure versetzt, Krystallnadeln des Salzes $\text{Pt}(\text{CSN}_2\text{H}_4)_4\text{Cl}_2$. Die freie Base konnte noch nicht rein erhalten werden. Das Sulfat bildet reguläre Octaëder. Schertel.

Ueber Citrazinsäure, von W. J. Sell und T. H. Easterfield (*Chem. News* 68, 223). An Stelle der von Behrmann und Hoffmann gegebenen Formel der Citrazinsäure wird die tautomere Formel



gesetzt, durch welche die zweibasische Natur der Säure, ihre leichte Umwandlung in Aconitsäure, ihre Fähigkeit, ein Trichlorsubstitutionsproduct zu liefern, sowie ihre Reaction mit salpetriger Säure klargestellt wird. Schertel.

Die Metallverbindungen des Acetylen, von E. H. Keiser (*Americ. Chem. Journ.* 15, 535—539). Während Acetylen aus wässriger wie ammoniakalischer Lösung von Silbernitrat nur die Verbindung C_2Ag_2 niederschlägt, fällt es aus wässriger Sublimatlösung einen nicht explodirenden, körnigen, aus alkalischer Quecksilberlösung (z. B. Nessler's Reagens) einen flockigen weissen Niederschlag. Dieser hat die Zusammensetzung C_2Hg , zerlegt sich bei raschem Erhitzen unter heftiger Explosion in Kohlenstoff und Quecksilber, löst sich in Salzsäure unter Entbindung von Acetylen und wird durch eine alkoholische Jodlösung in Dijodoacetylen verwandelt, welches sich zu einem bei 187° schmelzenden Körper (Hexajodbenzol?) polymerisirt. Der aus wässriger Sublimatlösung erhaltene Körper, dessen Eigenschaften Kutschero w (*diese Berichte* 17, 13) untersucht hat, besitzt die Zusammensetzung $\text{C}_2(\text{HgCl})_2$. Schertel.

Die Acetyl- und Benzoylderivate der Pentosen, von W. E. Stone (*Americ. Chem. Journ.* 15, 653—656). Xylose und Arabinose gehen, mit Essigsäureanhydrid und geschmolzenem Natriumacetat erwärmt, leicht in Tetracetylderivate über. Tetracetylxylose, $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_5(\text{CH}_3\text{CO})_4$, krystallisirt aus Alkohol in weissen, glänzenden Schuppen, aus warmem (90°) Wasser in feinen Nadeln. Von kaltem Wasser wird es nicht, von Aether und Benzol leicht gelöst. Es schmeckt bitter und reducirt Fehling'sche Lösung erst nach längerem Kochen. Bei $123.5\text{—}124.5^\circ$ schmilzt es ohne Zersetzung. Eine Lösung in absolutem Alkohol zeigte das Rotationsvermögen $(\alpha)_D = -25.43$. — Tetracetyl-arabinose bildet einen dicken klaren Syrup von

schwach gelber Farbe. Bei -15° erstarrte derselbe nicht, aber in einer Mischung von Aether und fester Kohlensäure wurde er fest und schmolz dann bei -7.6° . Der Geschmack ist bitter, das Rotationsvermögen in alkoholischer Lösung wurde $[\alpha]_D = +26.39$ gefunden. — Das Benzoylderivat der Xylose krystallisirt aus Alkohol in grossen zugespitzten Krystallen (Schmp. $164-165^{\circ}$), das Derivat der Arabinose konnte nur entweder als Oel oder in amorphen Flocken, welche bei $68-69^{\circ}$ schmelzen, erhalten werden. Beide scheinen Gemenge verschiedener Verbindungen zu sein.

Schertel.

Elektrolytische Oxydation des Glycerols, von W. E. Stone und H. N. McCoy (*Americ. Chem. Journ.* 15, 656—660). Wird Glycerin in verdünnter Lösung der Wirkung eines schwachen Stromes ($0.2-0.3$ Ampère) ausgesetzt (um leitend zu werden, muss die Lösung mit einer Säure oder Alkali oder einem Salze versetzt sein), so erfährt sie Oxydation, bei welcher Glyceral und dessen Polymerisationsproducte und Säuren gebildet werden. Unter den letzteren tritt auch inactive Glycerinsäure auf.

Schertel.

Die Kohlenhydrate der Frucht des Kentucky-Kaffeeussbaumes (*Gymnocladus canadensis*), von W. E. Stone und H. Test (*Americ. Chem. Journ.* 15, 660—663). Der genannte Baum ist nahe verwandt mit *Gleditschia* und mit der europäischen *Ceratoniasiliqua*. Die Früchte bestehen aus mehrere Zoll langen lederartigen Schoten, welche zwei bis sechs braune sehr harte Samen enthalten, die in eine grünliche, wachs- oder gummiartige Masse von unangenehm süßem Geschmache eingebettet sind. Der zur Reifezeit weiche Gummi erhärtet später hornartig. Er enthält etwa 15 pCt. Sacrose (auf Trockensubstanz berechnet) und etwa die gleiche Menge Glucose. Der Rückstand von der Extraction der beiden Zuckerarten wurde mit verdünnter Schwefelsäure hydrolysiert: Man gewann einen süßen Syrup, aus welchem die Phenylhydrazinverbindungen der Glucose und Arabinose dargestellt wurden. Glucose und Arabinose sind vermuthlich in dem Gummi als eine Verbindung, welcher der Name Glucoaraban gegeben wird, vorhanden.

Schertel.

Einwirkung von Zinkäthyl auf Benzil, von M. Delacré (*Bull. Acad. Roy. de Belgique* [3] 26, 268—271.) Laurent's Benzil, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CO \cdot C_6H_5$, reagirt in der Kälte nicht mit Zinkäthyl. Beim Erwärmen auf dem Wasserbade entsteht lebhafte Gasentwicklung; das mit Wasser und Salzsäure zersetzte Reactionsproduct erwies sich als Benzoin ($C_{14}H_{12}O_2$), Schmp. $129-130^{\circ}$, Sdp. $343-344^{\circ}$. Mit Salpetersäure giebt das Product ein gelbes Oel, welches, mit Alkohol behandelt, Krystalle von Benzil liefert; mit Jodwasserstoff erhält man Dibenzyl, mit Phenylhydrazin wird es in die bei 218° schmelzende Verbindung übergeführt, welche man vom Benzoin kennt.

Schertel