

Der kritische Coëfficient in Beziehung zur Formel $\frac{n-1}{d}$, von R. Nasini (*Gazz. chim.* 23, 2, 576—587).

Ueber die elektrolytische Dissociation in Beziehung zum optischen Drehungsvermögen, von G. Carrara (*Gazz. chim.* 23, 2, 587—595).

Weiteres über das kryoskopische Verhalten der Acetate schwacher Basen, von A. Ghira (*Gazz. chim.* 23, 2, 598—600).

Untersuchungen über das Brechungsvermögen des Coniins und seiner Salze, von F. Zecchini (*Gazz. chim.* 23, 2, 601—607). Ueber vorgenannte Arbeiten wurde in diesen Berichten (26, Ref. 926, 927, 928 und 929) schon aus den *Atti d. R. Acc. d. Lincei Rndct.* referirt.

Foerster.

Organische Chemie.

Ueber das Verhalten ungesättigter Basen gegen Chlorwasserstoff, von W. Jacobi und G. Merling (*Lieb. Ann.* 278, 1—20). Merling hatte früher (*diese Berichte* 24, Ref. 751) gezeigt, dass ungesättigte Basen [z. B. Dimethylpiperidin, $\text{CH}_2 : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$] unter Anlagerung von HCl in Hydrochlorbasen [z. B. $\text{CH}_3 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{N}(\text{CH}_3)_2$] übergehen und letztere beim Erhitzen sich in isomere salzsaure Salze resp. Ammoniumchloride von Pyrrolidinbasen [z. B. $\text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \text{---} \text{N}(\text{CH}_3)_2 \text{Cl}$ = Dimethyl- α -methylpyrrolidinammoniumchlorid) umlagern. Verff. haben drei andere ungesättigte Basen analoger Constitution, nämlich Methylbutallylcarbindimethylamin, Methylbutallylmethylcarbinamin und Allylbutallylmethylcarbinamin auf demselben Wege in Pyrrolidinbasen übergeführt.

1. Methylbutallylcarbindimethylamin, $\text{CH}_2 : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$, bildet sich neben Wasser, wenn man Dimethyl- β -piperolinammoniumjodid ¹⁾, $\text{CH}_2 < \begin{array}{c} \text{CH}_2 \text{---} \\ \text{CH}(\text{CH}_3) \end{array} \text{CH}_2 > \text{N}(\text{CH}_3)_2 \text{J}$

¹⁾ Das zugehörige Chlorid ist zerfliesslich, liefert ein Goldsalz vom Schmp. 235—236° (unter Gasentw.) und ein Platinsalz vom Schmp. 258—259° (unter Zers.) und zerfällt durch Destillation in Chlormethyl und *n*-Methyl- β -piperocolin (Sdp. 124—126°, $d_{15} = 0.818$), dessen Platinsalz bei 156—158° schmilzt.

(Schmp. 196—197°) mit Silberoxyd in die Ammoniumbase verwandelt, und diese destillirt; die neue Base riecht nach Piperidin, siedet bei 129—130° und hat $d_{15} = 0.767$; ihr geschmolzenes Chlorhydrat liefert mit trockenem Chlorwasserstoff salzsaures Hydrochlormethylbutallylcarbindimethylamin, $\text{CH}_3 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{HCl}$ (Syrup), welches ein Gold- resp. Platinsalz vom Schmp. 68—70° resp. 77—78° bildet; die durch Natron abgeschiedene freie Hydrochlorbase (Oel) lagert sich, auf dem Wasserbade erhitzt, unter heftiger Reaction in Dimethyl- α - β_1 -dimethylpyrrolidinammoniumchlorid, $\text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 > \text{N}(\text{CH}_3)_2 \text{Cl}$ (Krystalle), um, welches durch Destillation zerfällt in Chlormethyl und Methyl- α - β_1 -Dimethylpyrrolidin (Sdp. 111—113°, $d_{15} = 0.790$, Platinsalz: Schmp. 179—180°, Goldsalz: Schmp. 98—99°).

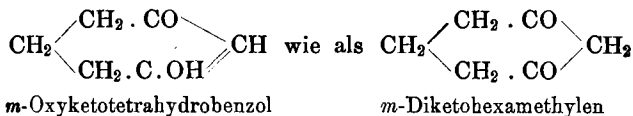
2. Methylbutallylmethylcarbinamin, $\text{CH}_2 : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{NH}_2$, entsteht, wenn man Methylallylacetone, $\text{C}_3\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)\text{HCOCH}_3$ (aus Methylallylacetessigester), vom Sdp. 138—140° und $d_{15} = 0.845$ in das Hydrazone verwandelt und dies nach Tafel's Methode reducirt; die neue ungesättigte Base riecht piperidinähnlich, siedet bei 133—136°, hat $d_{15} = 0.793$, und giebt ein Platinsalz vom Schmp. 157—158° (u. Zerf.); ihr geschmolzenes Chlorhydrat liefert mit trockenem Chlorwasserstoff salzsaures Hydrochlormethylbutallylmethylcarbinamin, $\text{CH}_3 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$ (krystallinisch), welches ein Platinsalz (Schmp. 157—158° u. Zerf.) bildet und mit Natronlauge die freie Hydrochlorbase ergibt; letztere, ein leichtes Oel, gesteht auf dem Wasserbade zu einem Syrup von salzsaurem $\alpha\alpha_1\beta$ -Trimethylpyrrolidin, aus welchem die freie Base $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{N}$ vom Sdp. 126—128°, $d_{15} = 0.816$ gewonnen wurde (Platinsalz: Schmp. 205—206° u. Zerf.).

3. Allylbutallylmethylcarbinamin, $(\text{CH}_2 : \text{CH} \cdot \text{CH}_2)_2 \text{CHCH}(\text{CH}_3) \cdot \text{NH}_2$, wird aus Diallylacetone nach Tafel's Methode als piperidinähnlich riechendes Oel vom Sdp. 174—176° und $d_{15} = 0.826$ erhalten, giebt ein Platinsalz vom Schmp. 159—160° (u. Zerf.) und wird durch Chlorwasserstoff in salzsaures Hydrochlorallylbutallylmethylcarbinamin, $\text{CH}_3 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{C}_3\text{H}_5) \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{NH}_2$ (Platinsalz vom Schmp. 158—159° u. Zerf.) verwandelt, welches als freie Base (in ätherischer Lösung erwärmt) übergeht in $\alpha\alpha_1$ -Dimethyl- β -allylpyrrolidinchlorhydrat; die aus letzterem isolirte Base hat den Sdp. 174—176° und $d_{15} = 0.685$. Alle drei beschriebenen Pyrrolidinbasen geben als Chlorhydrate mit Zinkstaub destillirt Dämpfe, welche einen salzsäurebefeuchteten Fichtenspann röthen (Reaction der Pyrrolbasen).

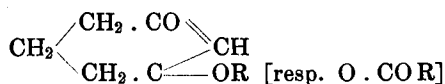
Gabriel.

Ueber Dihydroresorcin, von G. Merling (*Lieb. Ann.* 278, 20—57). Nach A. v. Baeyer's Untersuchungen vermag Phloro-

glucin nicht nur als Trioxybenzol, sondern auch als Triketohexamethylen zu fungiren. Verf. hat gefunden, dass Resorcin leicht zu Dihydroresorcin, $C_6H_8O_2$, reducirt wird, welches ähnlich dem Phloroglucin sowohl als

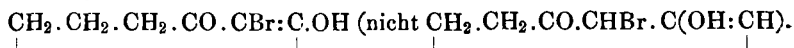


zu reagiren vermag. Die Reduction wird in der Weise vorgenommen, dass man in die siedende wässrige Lösung Natriumamalgam einträgt und durch Einleiten von Kohlensäure die Bildung von freiem Natriumhydrat verhindert. Alsdann wird unverändertes Resorcin durch Aether ausgezogen, und das Dihydroresorcin nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure mit Aether extrahirt. Letzteres reagirt sauer, zersetzt die Carbonate der Alkalien und Erdalkalien, krystallisirt aus Benzol, Toluol und Essigester in Prismen vom Schmp. $104-106^{\circ}$ (unter Zerfall), löst sich leicht in Wasser, Alkohol, Aceton, Chloroform, sehr schwer in wasserfreiem Aether, Schwefelkohlenstoff und Ligroin; es liefert die Salze $C_7H_6O_2Na$ (zerfliesslich), $(C_7H_6O_2)_2Ca$ und $(C_7H_6O_2)_2Ca$ (luftbeständige Krystalle), $C_7H_6O_2Ag$ (Nadeln) und condensirt sich, längere Zeit im Schmelzen erhalten, zu einer gelben glasigen Substanz $C_{12}H_{14}O_3$, d. h. $2 C_6H_8O_2 - H_2O$. In alkalischer Lösung wird Dihydroresorcin durch Chamäleon momentan oxydirt, indem Glutarsäure und Kohlensäure neben wenig Bernsteinsäure und Oxalsäure entstehen. Aus dem erwähnten Silbersalz des Dihydroresorcins lassen sich durch Alkyl- resp. Acidylhalogenide die Alkyl- und Acidyl-derivate des Dihydroresorcins,



bereiten, z. B. der Methyl-, Aethyl- und Allyläther, ferner Acetyl- und Benzoyldihydroresorcin, welche sämmtlich ölförmig sind und durch Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Rückbildung von Dihydroresorcin zerlegt werden; eine zweite Acetylgruppe liess sich nicht einführen, was auf die Unfähigkeit der Gruppe $\cdot CH_2 \cdot CO \cdot$ in $\cdot CH : C(OH) \cdot$ überzugehen, schliessen lässt. Als ungesättigte Verbindung vereinigt sich der Hydrokörper mit Chlorwasserstoff resp. Brom zu Monochlortetrahydroresorcin, $\text{CH}_2 \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \\ \diagdown \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \end{array} \text{CHCl}$ (krystallinisches Pulver), und Dibromtetrahydroresorcin, $\text{CH}_2 \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \\ \diagdown \text{CH}_2 \cdot \text{CBr}(\text{OH}) \end{array} \text{CHBr}$, ein krystallinisches Pulver, welches unter Abgabe von HBr leicht in Bromdihydroresorcin (Blätter vom Schmp. 166° [unter Zerf.]) übergeht; letzteres

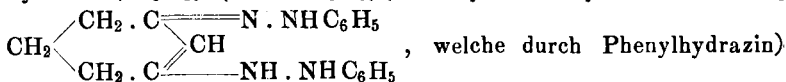
liefert ein Salz $C_6H_6BrO \cdot ONa$ (Kryställchen) und besitzt, da es zu Dihydroresorcin reducirt ist, die Constitution:



Somit verhält sich bei den vorbeschriebenen Reactionen das Hydroresorcin wie *m*-Oxyketotetrahydrobenzol. Dagegen reagirt es, wie aus Folgendem erhellt, mit Hydroxylamin, Phenylhydrazin und Blausäure wie *m*-Diketoexamethylen:

1. Mit *Hydroxylamin* giebt es Dihydroresorcindioxim, $C_6H_8(NO_2)_2$, welches mit $2H_2O$ aus sehr verdünnten Lösungen in Prismen anschießt, wasserfrei bei $154-157^\circ$ schmilzt, kochende Fehling'sche Lösung reducirt, ein Salz $C_6H_8N_2O_2 \cdot HCl$ (Blättchen) liefert, und in alkoholischer Lösung durch Natrium zu *m*-Diamidohexamethylen, $C_6H_{10}(NH_2)_2$, reducirt wird; dies Diamin riecht wie Aethylendiamin, zieht Kohlensäure an, ist mit Wasser mischbar, siedet bei 193° [752 mm], hat $d_{15}^{20} = 0.956$, liefert die Salze $RH_2PtCl_6 \cdot 2H_2O$ (Schmp. 255° u. Zerf.) und $R \cdot 2HAuCl_4 \cdot 2H_2O$ und ein Diacetylproduct vom Schmp. 256° und wird durch Salpetrigsäure in Dihydrobenzol verwandelt.

2. Mit *Phenylhydrazin* (1 Mol.) wird Dihydroresorcin in das Monohydrazon, $C_6H_8O : N_2HC_6H_5$ (farblose Nadeln vom Schmp. $176-177^\circ$), übergeführt; durch mehr Phenylhydrazin erhält man vermuthlich nach vorübergehender Bildung des unbeständigen Dihydrazons, $C_6H_{10} \cdot (N \cdot NH_2C_6H_5)_2$, die Hydrazon-Hydrazinverbindung



leicht zu dem Hydrazonazokörper $C_6H_7 \begin{cases} \text{=} N \cdot NH_2C_6H_5 \\ \text{=} N : N_2C_6H_5 \end{cases}$ (aus Alkohol in granatrothen Prismen) oxydirt wird.

3. *Blausäure* vereinigt sich mit Dihydroresorcin zu Dihydroresorcindicyanhydrin, $CH_2 \begin{cases} \text{CH}_2 \cdot C(OH) \text{---} CH_2 \text{---} CN \\ \text{CH}_2 \cdot C(OH) \text{---} CH_2 \text{---} CN \end{cases}$, welches durch Wasser partiell wieder dissociirt wird, dagegen durch concentrirte laue (45°) Salzsäure übergeführt wird in Dioxyhexahydroisophtalimid, $CH_2 \begin{cases} \text{CH}_2 \cdot C(OH) \text{---} CH_2 \text{---} CO \\ \text{CH}_2 \cdot C(OH) \text{---} CH_2 \text{---} CO \end{cases} \text{---} NH$; dies krystallisirt aus siedendem Wasser in Prismen vom Schmp. $272-273^\circ$ (unter Gasentw.) und giebt — ebenso wie das Dicyanhydrin — durch Kochen mit Salzsäure die Dioxyhexahydroisophtalsäure, $C_6H_6(OH)_2(CO_2H)_2$, welche sich leicht in heissem Wasser, fast garnicht in Alkohol löst, in Prismen anschießt, bei $217-218^\circ$ (unter Gasentw.) schmilzt, und ein Barytsalz $C_8H_{10}O_6 \cdot Ba \cdot 4H_2O$ (Prismen) liefert. Die verdünnte salzsaure Lösung des Barytsalzes giebt an Aether

ein Gemenge der Dioxyhexahydroisophtalsäure und deren Anhydrid, $C_8H_{10}O_5$, ab; letzteres löst sich leicht in Alkohol und krystallisirt aus Eisessig in Prismen vom Schmp. 174—176°. Bei der Reduction des Dioxyhexahydroisophtalimids in Amylalkohol mittels Natriums wurde ein Gemisch ölförmiger Basen erhalten, dessen Hauptantheil aus Piperidin bestand.

Gabriel.

Jodwismuthverbindungen des Hexamethylenamins, von H. Ley (*Lieb. Ann.* 278, 57—60). Je nach den bei der Darstellung herrschenden Bedingungen erhält man eines der folgenden 3 Salze: 3 $(C_6H_{12}N_4HJ)BiJ_3$ orangefarben, amorph, 2 $(C_6H_{12}N_4HJ)BiJ_3$ zinnobrothe kleine Säulen und $C_6H_{12}N_4HJ \cdot BiJ_3$ rothe, sechsseitige Blättchen.

Gabriel.

Ueber den Eintritt der Halogene in das Molekül des Acetessigesters, von A. Hantzsch (*Lieb. Ann.* 278, 61—69). Nach den auf des Verf. Veranlassung ausgeführten Untersuchungen von Steude (*diese Berichte* 24, Ref. 32) und Schiffer (*ebend.* 25, 728) ist nur ein Chloracetessigester und zwar die α -Verbindung $CH_3COCHClCOOC_2H_5$ (Allihn) bekannt, während man 2 Bromderivate kennt, nämlich die γ -Verbindung $CH_2Br \cdot CO \cdot CH_2CO_2C_2H_5$, welche durch directe Bromirung (Duisberg) entsteht, und die α -Verbindung, welche sich aus dem Kupferacetessigester und Brom (Schönbrodt) bildet. Mit diesen Ergebnissen waren aber die Resultate anderer Forscher theilweise nicht vereinbar: nach Haller und Held (*diese Berichte* 22, Ref. 255; 25, Ref. 324) resp. Nef (*ebend.* 25, Ref. 18) sollen die nach Allihn und Schönbrodt resp. nach Duisberg erhältlichen Producte Gemische von α - und γ -Verbindung darstellen. Die von Hantzsch bewiesene Constitution der Halogenacetessigester ist nunmehr auf's Neue bestätigt worden durch die folgende Untersuchung:

Ueber chlorirte und bromirte Acetessigester, von G. Epprecht (*Lieb. Ann.* 278, 69—87), deren Ergebnisse sich etwa wie folgt zusammenfassen lassen:

1. *Ueber den chlorirten Acetessigester und dessen angebliche Ueberführung in Citronensäure*: Das Chlorirungsproduct ist lediglich α -Chloracetessigester; die nach Haller und Held angeblich gleichzeitig erhältliche γ -Chlorverbindung konnte nie nachgewiesen werden; H. und H. wollen letztere indirect durch Ueberführung in γ -Cyanacetessigester und schliesslich in Citronensäure ermittelt haben, eine Umsetzung, welche trotz Innehaltung derselben Bedingungen dem Verf. nicht gelungen ist.

2. *Ueber die isomeren Monobromacetessigester*: Im Gegensatz zu Nef's Behauptung, siedet der durch Bromirung des Acetessigesters erhältliche γ -Bromester constant und zwar bei 125° [8—10 mm], (während der α -Ester 20° niedriger kocht) und giebt mit rauchender

Salpetersäure nicht Bromoximidoessigester, $\text{Br} \cdot \text{C} : (\text{NOH}) \text{CO}_2 \text{C}_2 \text{H}_5$, (welcher die Anwesenheit von α -Bromester beweisen würde), sondern ein Oel, welches ein Bromirungsproduct des Dinitrosacyldicarbonesters, $\text{CO}_2 \text{R} \cdot \text{C} : \text{N} \cdot \text{O}$
 $\text{CO}_2 \text{R} \cdot \dot{\text{C}} : \text{N} \cdot \dot{\text{O}}$ darstellt, durch dessen Bildung also die Anwesenheit des α -Bromesters nicht erwiesen wird. Ebenso wenig wurde die Angabe Nef's, dass der Duisberg'sche Ester mit Natriumacetessigester sich zu Diacetbernsteinester umsetze, also α -Bromester enthalte, bestätigt gefunden.

3. *Isomere Dibromacetessigester.* $\alpha\gamma$ -Dibromacetessigester, $\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CO} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CO}_2 \text{C}_2 \text{H}_5$, wird durch Bromiren des γ -Bromesters oder des Kupfersalzes desselben gewonnen, bildet Nadeln vom Schmp. 45—49° und giebt ein Kupfersalz als hellgrüne Fällung vom Schmp. 145°. $\alpha\alpha$ -Dibromacetessigester, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CBr}_2 \cdot \text{CO}_2 \text{C}_2 \text{H}_5$ entsteht aus Brom und dem α -Bromester (oder dessen Kupfersalz), bildet ein Oel und giebt mit Hydroxylamin den Methylsynglyoximcarbonsäureester, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{NOH}) \cdot \text{C}(\text{NOH}) \text{CO}_2 \text{C}_2 \text{H}_5$. Als Resultat er giebt sich also:

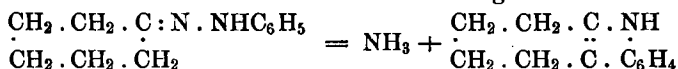
»Während das Chlor unter allen Umständen zuerst in dem Methylen substituirt, tritt das Brom bei Anwendung von freiem Acetessigester umgekehrt zuerst in das Methyl, dagegen verhält sich das Brom nicht nur gegenüber sämmtlichen Kupferverbindungen, sondern auch gegenüber den beiden freien monobromirten Estern wie das Chlor; das Brom tritt in diesen Derivaten ebenfalls in das Methylenein.«

Gabriel.

Ueber die Constitution des Benzols, von A. Baeyer, 9. Abhandlung¹⁾ (*Lieb. Ann.* 278, 88—116). Ueber die vorliegende ausführliche Untersuchung hat Verf. bereits in *diesen Berichten* 25, 1037, 1840; 26, 229 kurze Mittheilungen veröffentlicht; zur Ergänzung derselben sei Folgendes nachgetragen: Der durch Reduction des Diketohexamethylens (Cyclohexandions) erhaltliche Chinit, $\text{CHOH} \left\langle \begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{array} \right\rangle \text{CHOH}$, bildet 2 Diacetylproducte: trans: Schmp. 102—103°, cis: Schmp. 34—36°; beide sieden bei 145 bis 147° resp. 245—250° unter 25 resp. 710 mm Druck. Der aus ihnen abgeschiedene trans- resp. cis-Chinit schmilzt bei 139° resp. 100 bis 102°. Dihydrobenzol (Cyclohexadien) aus Dibromhexamethylen durch Erwärmen mit Chinolin bereitet, siedet bei 84—86° (corr.), das daraus erhaltliche Tetrabromid schmilzt bei 184—185°, das Dijodid des Chinitis (*p*-Dijodhexamethylen) ist in der trans-Form fest (Schmp. 144—145°), in der cis-Form flüssig. Tetrahydrophenol (Cyclohexenol) entsteht, wenn man das aus Chinit

¹⁾ 8. Abhdlg: Diese Berichte 26, Ref. 721.

und Jodwasserstoff erhaltliche Gemisch von Jodhydrin und Dijodid mit Chinolin behandelt, und siedet bei 163° (716 mm). Das Oxyhexamethylen (Cyclohexanol) liefert eine Acetylverbindung vom Sdp. 172—174° (720 mm), ein Phenylurethan (mit Phenylcyanat) vom Schmp. 80—81° und wird durch Beckmann'sche Chromsäuremischung oxydirt zu Ketohexamethylen; letzteres ist mit dem aus Pimelinsäure erhaltlichen (*diese Berichte* 26, Ref. 709) identisch und liefert ein Oxim (Prismen vom Schmp. 88°), welches in Alkohol durch Natrium reducirt wird zu Hexamethylenamin. Diese Base siedet bei 130—131° (717 mm), riecht coniinartig, zieht Kohlensäure an und liefert ein Chlorhydrat (Schmp. 204°), ein Goldsalz (+ 1 H₂O; Schmp. 190—191°), ein Acetyl- resp. Benzoylderivat (Schmp. 104 resp. 147°), einen Phenylharnstoff (Schmp. 180°) und einen Phenylthioharnstoff (Schmp. 147—148°). Das Phenylhydrazon des Ketohexamethylens (Schmp. 74—77° unter Zerfall) wird durch Erwärmen mit Mineralsäuren nach der Gleichung:



in Hydrocarbazol verwandelt (Schmp. 114°; nach Graebe und Glaser: Schmp. 120°; Drechsel's Hydrophenonanilid vom Schmp. 109° ist mit dem Hydrocarbazol offenbar identisch; vergl. auch Zanetti, *diese Berichte* 26, 2006). — Ketohexamethylen lässt sich in wässrigem Aether durch Natrium zurückverwandeln in Oxyhexamethylen; dieses liefert mit Brom- resp. Jodwasserstoffsäure Bromhexamethylen vom Sdp. 162—163° (714 mm) resp. Jodhexamethylen vom Sdp. 180° (unter geringem Zerfall). — Aus Tetrahydrobenzol erhält man ein Dibromid, welches bei 215—220° (713 mm) unter geringem Zerfall siedet, und ein Nitrosat, welches bei 150° (unter Zerfall), ein Nitrosit, welches gegen 150° (unter Zerfall) schmilzt. — Hexamethylen (Cyclohexan), welches aus dem Monojodhydrin des Chinitis mittels Eisessig und Zinkstaub entsteht, siedet bei 77—77.5° (718 mm), also um etwa 10° niedriger, als gewöhnlich angegeben wird. — Die beschriebenen Hydrobenzolkörper sind, soweit unsere Kenntniss auf dem Terpengebiet reicht, die Muttersubstanzen folgender Derivate der Terpenreihe:

Dihydrobenzol	Terpen?
Tetrahydrobenzol	Menthen
Hexahydrobenzol	Hexahydrocymol
Chinit	Terpin
Dibromid des Chinitis	Dihydrobromid des Limonens
Tetrahydrophenol	Terpineol
Hexahydrophenol	Menthol
Ketohexamethylen	Menthon
Bromhexamethylen	Menthylbromid.

Das Resultat der thermochemischen Untersuchung der Hydrobenzole (Stohmann, *diese Berichte* 27, Ref. 103) steht im vollsten Einklang mit der rein chemischen.

Gabriel.

Ueber die Einwirkung von Natrium auf Aceton, von P. C. Freer (*Lieb. Ann.* 278, 116—140). Bei der Fortsetzung seiner Untersuchungen (vergl. *diese Berichte* 23, Ref. 585 und 24, Ref. 663) hat Verf. gefunden, dass das Natriumaceton, welches er früher als einheitlichen Körper beschrieben hatte, in Wirklichkeit ausser dieser Substanz noch mehrere andere enthält. Unter Benutzung eines eigens für vorliegenden Zweck construirten Apparates (vergl. Zeichnungen im Original) stellt Verf. zunächst fest, dass reines Aceton mit Natrium keinen Wasserstoff entwickelt, dass aber das mit Aether, Ligroin, Toluol oder Xylol verdünnte Aceton Wasserstoff entwickelt und zwar um so mehr, je grösser die Verdünnung, bis die Gasmenge bei dem Verhältniss von 1 Aceton auf 100 Lösungsmittel ein Maximum erreicht, welches 62 pCt. des berechneten Volumens beträgt; somit wird wirklich Wasserstoff frei, obwohl ein grosser Theil selbst unter den günstigsten Verhältnissen zur Reduction verwandt wird. Die resultirenden Natriumverbindungen enthalten neben Acetonnatrium, C_3H_5ONa , auch Natriumisopropylat-pinakonat und vielleicht die Natriumverbindungen des Mesityloxyds und Phorons, denn aus dem Reactionsproduct werden durch verdünnte Essigsäure alle diese Körper freigemacht. — Das entstandene Acetonnatrium ist theils in Aether löslich, theils darin unlöslich: wahrscheinlich liegen also zwei verschieden constituirte Natriumverbindungen vor, von denen die unlösliche complicirter zusammengesetzt ist. Um festzustellen, ob das Metall im Acetonnatrium an Kohlenstoff oder an Sauerstoff haften, wurde das Product der Einwirkung von Natrium auf Aceton mit Benzoylchlorid behandelt. Dabei ergab sich, dass Natriumaceton der Formel $CH_3 \cdot C(ONa) : CH_2$ (Natrium- β -Allylalkoholat) entspricht; es wurde nämlich β -Allylbenzoat¹⁾, $CH_3 \cdot C(OC_7H_5O) : CH_2$, (Sdp. 137.5—139° (80 mm) erhalten, welches durch Salzsäure zu Aceton etc. verseift wird; neben dem Allylbenzoat liessen sich Mesityloxyd, Mono- und Dibenzoylacetone, ferner ein Körper $C_{20}H_{18}O_3$ vom Schmp. 218° (Dibenzoylmesityloxyd?) und eine Verbindung $C_{17}H_{16}O_3$ vom Schmp. 156—157.5° isoliren. Gabriel.

Ueber einige Abkömmlinge der 3-Disulfobenzoësäure (1:3:5), von K. Hopfgartner (*Monatsh. f. Chem.* 14, 685—698). Das Trichlorid der von Barth und Senhofer (*Lieb. Ann.* 159, 217) zuerst dargestellten Säure, $C_6H_3(SO_2Cl)_2COCl$, krystallisirt mit 1 Mol. Benzol, schmilzt benzolfrei bei 86.5—87°, verwandelt sich

¹⁾ Das Product einer einzigen Darstellung ausgenommen enthielt das Allylbenzoat stets noch Isopropyl- und Aethylbenzoat beigemischt.

durch mehrtägige Berührung mit Wasser oder durch Kochen mit feuchtem Aether in das Dichlorid, $C_7H_4O_6S_2Cl_2$ (krystallinisches Pulver vom Schmp. 183°), liefert ein Amid, $C_7H_3O_5S_2(NH_2)_3$, in mikroskopischen Nadeln vom Schmp. ca. 290°, und ein Anilid, $C_7H_3O_5S_2(NHC_6H_5)_3$, in Krystallen vom Schmp. 222°. Das Kalisalz liefert, wenn man es mit Kalilauge auf 160—165° erhitzt, Sulfoxybenzoësäure, $C_7H_6O_6S$; letztere krystallisirt mit 1 H₂O, ist hygroskopisch, giebt die Salze $C_7H_4SO_6Pb + 3\frac{1}{2}H_2O$ (Nadeln) und $C_7H_4SO_6K_2 + 3H_2O$ (Prismen) und liefert, mit Kali verschmolzen, 3-Dioxybenzoësäure vom Schmp. 227°.

Gabriel.

Ueber den Wassergehalt der Calciumsalze von Bernstein-säure und Methyläthyllessigsäure, von D. Milojkovic (*Monatsh. f. Chem.* 14, 699—706). Wie bereits Fehling gefunden, enthält der aus Chlornatrium und bernsteinsaurem Natrium erhaltliche Niederschlag von Calciumsuccinat 3 H₂O resp. 1 H₂O, je nachdem die Fällung bei gewöhnlicher oder bei Siedetemperatur vorgenommen wird. Das wasserreichere Salz geht in das wasserärmere über durch Schütteln mit Wasser resp. Salzlösung von 60°, und umgekehrt verwandelt sich das wasserärmere in das wasserreichere Salz durch Schütteln mit Wasser resp. Salzlösung von 23°. Da nun die Löslichkeitscurve des genannten Salzes bei etwa 30° einen Knick zeigt (*diese Berichte* 19, Ref. 728 u. 729), bezieht sich der ansteigende Theil der Curve zwischen 0—30° gewiss auf das wasserreichere, der absteigende Theil von 30 bis 80° auf das wasserärmere Salz. — Aehnliche Verhältnisse zeigt das methyläthyllessigsäure Calcium, da es, je nachdem es in Berührung mit gesättigter Lösung bei 0°, 25° oder 90° steht, entweder 5 oder 3 oder 1 Mol. Krystallwasser bindet: in Hinblick auf die Löslichkeitscurve (*diese Berichte* 20, Ref. 722) scheint das Salz + 3aq bei etwa 40° in dasjenige + 1aq überzugehen und der absteigende Theil der Curve sich auf letzteres Salz zu beziehen.

Gabriel.

Ueber Vitin und den Wachskörper der Traubenbeeren amerikanischer Reben und deren Hybriden (I. Mitthlg.), von W. Seifert (*Monatsh. f. Chem.* 14, 719—737). Das vom Verf. aus amerikanischen Traubenbeeren mittels Chloroform ausgezogene Vitin, $C_{20}H_{32}O_2$, krystallisirt aus Alkohol in concentrisch gruppirten Nadeln, ist nicht in Wasser, leicht in heissem, schwer in kaltem Alkohol, leicht in Chloroform, weniger in Aether und Benzol, schwer in Alkali und Soda löslich, zeigt in alkoholischer Lösung $[\alpha]_D = + 59.87^\circ$ und schmilzt unter vorangehender Bräunung und Sinterung bei 250—255°. Es giebt ähnlich dem Urson und der Abiëtinsäure mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure schöne Färbungen, nämlich in Essigsäureanhydrid mit viel resp. wenig Schwefelsäure eine purpurrothe resp. tiefblauviolette Lösung; die Absorptionsspectren derselben sowie der

entsprechenden des Ursons und der Abiëtinsäure siehe auf der dem Original beigegebenen Tafel. Das Acetylvitin, $C_{20}H_{31}O \cdot OC_2H_3O$, krystallisirt aus Benzol in Nadeln und schmilzt unter vorangehender Sinterung und Bräunung bei 239° . Das Vitin liefert Salze $C_{20}H_{31}RO_2 \cdot C_{20}H_{32}O_2$ ($R = NH_4, Ca\frac{1}{2}, Cu\frac{1}{2}, Pb\frac{1}{2}, Ag$), von denen die ersten drei in Nadeln krystallisiren; das Silbersalz ist ätherlöslich. — Die Wachsubstanz der Traubenbeeren scheint nach vorläufigen Untersuchungen grösstentheils aus solchen Verbindungen zu bestehen, welche einerseits dem Ceryl- und Myricylalkohol, andererseits der Palmitin- und Cerotinsäure nahe stehen. — Auch in den Beeren von *vitis vinifera* scheint ein dem Vitin sehr nahestehender Körper vorzukommen.

Gabriel.

Ueber ein neues Isomeres des Cinchonins, von E. Jungfleisch und E. Léger (*Compt. rend.* 118, 29—32). Lässt man auf Hydrobromcinchonindibromhydrat (d. i. das Additionsproduct von Bromwasserstoff an Cinchonin) alkoholisches Kali wirken (vergl. Comstock und Königs, *diese Berichte* 20, 2521), so entstehen Cinchonilin, Cinchonifin, Apocinchonin und nur wenig δ -Cinchonin. Letzteres bildet sich etwas reichlicher, wenn man statt des alkoholischen Kalis alkoholisches Natron oder Natriumalkoholat benutzt; dabei übt das Alkali nur eine secundäre Wirkung aus: denn durch 24stündiges Kochen einer Lösung von 10 g des genannten Bromhydrates in 200 g 50procentigem Alkohol wird über die Hälfte des Salzes zerlegt und in Cinchonilin und Apocinchonin (auch Cinchonifin?) zerlegt. Absoluter Alkohol wirkt langsamer. — Freies Hydrobromcinchonin (100 g) löst sich in 85procentigem Alkohol (1 L) nach 5stündigem Kochen klar auf; dann wird der Alkohol verjagt und der Rückstand mit Bromwasserstoff versetzt; es krystallisirt das Dibromhydrat der unveränderten Base aus. Aus der von letzterem abgesogenen Mutterlauge werden die entstandenen Basen freigemacht und mit Aether ausgezogen, welcher Apocinchonin zurücklässt. Aus der ätherischen Lösung scheidet sich über Nacht Hydrobromcinchonin und Apocinchonin ab; die abfiltrirte Lösung liefert beim Verdunsten ein Gemisch von Cinchonilin und δ -Cinchonin, welche man in ihre basischen Chlorhydrate überführt, von denen das der letzteren Base allmählich auskrystallisirt. Das δ -Cinchonin löst sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol und ziemlich leicht (wenn frisch gefällt) in Aether, krystallisirt in Prismen, schmilzt bei 150° , zeigt in Alkohol $\alpha_D = +125.2^{\circ}$, in Wasser + 2HCl $\alpha_D = +176.9^{\circ}$, in Wasser + 4HCl $\alpha_D = +178.2^{\circ}$, bildet ein Chlorhydrat mit $1.5H_2O$, welches sich bei 110° bräunt, ein Bromhydrat mit $2H_2O$ vom Schmp. ca. 188° (unter Zerfall) und ein Oxalat mit $5H_2O$. Die Lösung der Base und ihrer Salze bräunen sich ziemlich schnell durch Luft und Licht.

Gabriel.

Einwirkung der Schwefelsäure auf Holzkohle, von A. Verneuil (*Compt. rend.* 118, 195—198). Verf. hat in dem 90—100 g

betragenden Rückstände, welcher verbleibt, wenn 1400 g Schwefelsäure mit 100 g Kohle etwa 6 Stunden lang erhitzt wurden, Benzolhexacarbonsäure (Mellithsäure) und Benzolpentacarbonsäure aufgefunden. Er lässt es dahingestellt, ob sie sich wirklich aus dem Kohlenstoff gebildet haben oder von wasserstoffhaltigen Körpern herrühren, die in Folge unvollkommener Verwitterung des Holzes zurückgeblieben sind.

Gabriel.

Condensation des Isovaleraldehyds mit Aceton, von Th. Barbier und L. Bouveault (*Compt. rend.* 118, 198—201). Verff. haben unter Benutzung der Claisen'schen Methode Isovaleraldehyd (100 g) mit Aceton (100 g) durch dreitägiges Stehenlassen mit 100 g 10proc. Natronlauge und 600 g Wasser condensirt zu Iso-Amylidenaceton (Methylheptenon) $C_8H_{14}O$. Der Körper siedet bei 180° [750 mm], hat $d_{20} = 0.8580$, zeigt $n_D = 1.4425$, $n_D = 1.4581$ bei 17° für $\lambda_2 = 645$, $\lambda_6 = 452.6$ und liefert ein Oxim vom Sdp. $225-230^\circ$. Das neue Keton hat die Constitution $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CH_3$ [nicht $(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$], da es sich zu Isovaleralsäure oxydiren lässt. Da es ferner mit Brom und Soda kein krystallisiertes Product liefert, mit Chlorzink kein Dihydro-*m*-xylol giebt, höher siedet und niedrigeren Brechungscoefficienten besitzt, ist es nicht identisch mit Wallach's Methylheptenon vom Sdp. $173-174^\circ$ (*diese Berichte* 23, Ref. 641—642); Letzteres besitzt demnach offenbar die ihm von Wallach ertheilte Formel $(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ und ist entgegen Tiemann und Semmler (*diese Berichte* 26, 2708) nicht Isoamylidenaceton.

Gabriel.

Untersuchungen über die Trocknung des Stärkemehls, von Bloch (*Compt. rend.* 118, 146—149). Stärkemehl wird nicht bei $100-110^\circ$, sondern erst bei $155-160^\circ$ völlig wasserfrei. Gabriel.

Ueber ein Homologes des Asparagins und einige Derivate der Homoasparaginsäuren, von W. Körner und A. Menozzi (*Atti d. R. Acc. d. Lincei Rend.* 1893, II. Sem. 368—374). Die von den Verff. u. A. schon in mehrfachen Fällen angewandte Methode der Synthese von Amidosäuren durch Einwirkung von Basen auf die Aether ungesättigter Säuren (*diese Berichte* 21, Ref. 86; 22, 735 und 736), führt von den Diäthyläthern der Citrakonsäure, Mesakonsäure und Itakonsäure zu Derivaten einer und derselben Homoasparaginsäure $CH_3 \cdot C(NH_2)COOH \cdot CH_2COOH$. 15 g der genannten Aether werden dazu mit 45 ccm 11- bis 12-proc. alkoholischen Ammoniacs mehrere Tage auf etwa 105° (nicht aber bis 110°) erhitzt. Geht man dabei von der Itakonsäure aus, so scheidet sich aus der Lösung alsbald ein krystallisirter Körper aus, während dies für die beiden anderen Säuren erst nach mehrwöchentlichem Stehen der Fall ist. Der aus Citrakonsäurediäthyläther auf diese Weise entstehende Körper

[9*]

ist das Diamid der Homoasparaginsäure, welches aus Wasser oder Alkohol in Nadeln vom Schmp. 175° krystallisirt. Durch Verdampfen der alkoholischen Mutterlaugen, aus denen dieses sich abgeschieden hat, erhält man das Homoasparagin, welches mit 2 Mol. Wasser in grossen trimetrischen Tafeln krystallisirt, $a : b : c = 0.695 : 1 : 2.414$. Es gleicht in seinem Verhalten ganz dem Asparagin und giebt das schwer lösliche Kupfersalz $(C_5H_9N_2O_3)_2Cu + 2H_2O$, welches erst bei $130-135^{\circ}$ sein Wasser abgiebt. Durch Behandlung von Mesakonsäure und Itakonsäure mit alkoholischem Ammoniak bildet sich — im ersteren Falle neben dem schon beschriebenen Diamid und dem Homoasparagin — das in leuchtenden weissen Nadeln vom Schmp. 195° krystallisirende Imid der Homoasparaginsäure, welches gleich dem Diamid oder dem Homoasparagin durch Verseifen mit Barytwasser in die Homoasparaginsäure übergeführt wird. Dieselbe krystallisirt mit 1 Mol. Wasser in glänzenden Prismen, wird bei 100° wasserfrei, schmilzt bei $166.5-167^{\circ}$ und bildet zum Theil schön krystallisirte Salze. Sie ist, ebenso wie ihre vorher beschriebenen Derivate, optisch inactiv; ihre trimetrischen Krystalle ($a : b : c = 0.658 : 1 : 1.211$) zeigen aber hemiëdrische Asymmetrie und durch Ausschneiden derselben lässt sich die ursprüngliche racemische Verbindung in ihre beiden optisch activen, entgegengesetzt drehenden Bestandtheile zerlegen.

Foerster.

Ueber einige Derivate der Glutaminsäure, active Pyroglutaminsäuren und Pyroglutamide, von A. Menozzi und G. Appiani (*Atti d. R. Acc. d. Lincei Rendic.* 1893, II. Sem. 415—423). Vor einiger Zeit haben Verff. gezeigt (*diese Berichte* 26, Ref. 20), dass in genetischer Hinsicht in der Mitte zwischen der gewöhnlichen *d*-Glutaminsäure und der *i*-Pyroglutaminsäure die *l*-Pyroglutaminsäure steht; ihr $[\alpha]_{D17^{\circ}}$ wird jetzt $= -7.21^{\circ}$ angegeben. Es hat sich nun gezeigt, dass zwischen dieser und dem früher (*diese Berichte* 24, Ref. 399) als actives Glutimid beschriebenen Körper ein enger Zusammenhang besteht, indem diese Verbindung in der That kein Imid, sondern ein Amid und zwar das *l*-Pyroglutamid ist. Wird sie nämlich mit $\frac{1}{2}$ Mol. $Ba(OH)_2$ in wässriger Lösung gekocht, so geht sie in das Baryumsalz der genannten *l*-Pyroglutaminsäure über, sie hat also die Constitution $CO \cdot NH_2 \cdot CH \cdot CH_2CO \cdot NH$. Da die *l*-Pyroglutamin-

säure aus der *d*-Glutaminsäure entsteht, so muss sich ihr optisches Isomeres aus *l*-Glutaminsäure darstellen lassen. Diese lässt sich, wie früher schon gezeigt ist (*diese Berichte* 24, Ref. a. a. O.), aus der inactiven Glutaminsäure durch Auslese ihrer durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser mit entgegengesetzten hemiëdrischen Flächen erhaltenen Krystalle gewinnen; doch ist dieser Weg ein sehr langwieriger. Leichter gelingt die gewünschte Spaltung der *i*-Glutamin-

säure in ihre optisch activen Bestandtheile durch Culturen von *Penicillium glaucum*, welches die *d*-Glutaminsäure zerstört. In der dabei erhaltenen Lösung führt man die Säure in ihr Baryumsalz über, zersetzt dieses mit Schwefelsäure, bildet mittels feuchten Kupferhydroxyds das Kupfersalz und gewinnt aus diesem die *l*-Glutaminsäure, $[\alpha]_{D26^\circ} = -12.9^\circ$; sie ist geschmacklos, während die *d*-Säure einen ihr eigenthümlichen Geschmack besitzt, ähnlich wie sich auch die beiden Asparagine durch ihren Geschmack unterscheiden. In ganz derselben Weise wie das *l*-Pyroglutamid aus *d*-Glutaminsäure dargestellt wurde, lässt sich auch die *l*-Glutaminsäure in *d*-Pyroglutamid überführen, welches, was Schmelzpunkt und Krystallwassergehalt betrifft, dem *l*-Pyroglutamid vollkommen gleicht; bezogen auf die wasserfreie Substanz zeigt es $[\alpha]_{D26^\circ} = +41.29^\circ$ in wässriger Lösung und vereinigt sich mit einem Molekül *l*-Pyroglutamid zu *i*-Pyroglutamid, als welches nunmehr das von Habermann dargestellte inactive Glutimid angesprochen werden muss. Durch Verseifen mit 1 Mol. $\text{Ba}(\text{OH})_2$ wird das *d*-Pyroglutamid in *l*-Glutaminsäure zurückverwandelt, durch $\frac{1}{2}$ Mol. $\text{Ba}(\text{OH})_2$ aber geht es in *d*-Pyroglutaminsäure über, welche $[\alpha]_{D25^\circ} = +7^\circ$ zeigt und im Uebrigen der früher beschriebenen *l*-Säure durchaus gleicht. Sie geht beim Erhitzen auf 180° oder beim Zusammenkrystallisiren mit der gleichen Menge *l*-Pyroglutaminsäure in *i*-Pyroglutaminsäure (Schmp. 182°) über.

Foerster.

Ueber das Verhalten des Jodmethylates des Methyltetrahydroisochinolins, von A. Ferratini (*Gazz. chim.* 23, 2, 409—415). Das schon früher (*diese Berichte* 26, Ref. 91) dargelegte Verhalten des Jodmethylates des Methyltetrahydroisochinolins wird näher besprochen, wobei in einzelnen Punkten mehrfache Abweichungen gegen die früheren Angaben vorkommen. Wird Tetrahydroisochinolin mit Jodmethyl methylirt und das alkalisch gemachte Reactionsproduct mit Wasserdämpfen destillirt, so geht Methyltetrahydroisochinolin neben unverändertem Tetrahydroisochinolin über, von welch' letzterem es auf Grund der Schwerlöslichkeit von dessen Carbonat in Aether getrennt wird. Die freie Base ist ölig, ihr Chlorhydrat zerfliesslich, ihr Platinsalz (Schmp. $208-209^\circ$) krystallisirt aus warmer Salzsäure, ihr Pikrat schmilzt bei $148-150^\circ$ und Goldlösungen werden durch das Chlorhydrat der Base reducirt. Wird deren Jodmethylat mit Kali destillirt, so geht ausser etwas Methyltetrahydroisochinolin eine neue Base über, welche von jenem mit Hülfe ihres in Salzsäure sehr leicht löslichen Platinsalzes getrennt werden kann. Sie entsteht vermuthlich nach einer ähnlichen Reaction wie das sogen. Dimethylpiperidin aus dem Jodmethylat des *N*-Methylpiperidins, oder wie das Methylhydrodrastinin aus dem Chlormethylat des Hydrodrastinins (Freund, *diese Berichte* 24, 2732) und ist dann nach der Formel

$C_6H_4 < \begin{matrix} CH_2 \cdot N(CH_3)_2 \\ CH : CH_2 \end{matrix}$ constituirt, also als *o*-Vinyldimethylbenzylamin anzusehen. Dies wird dadurch bestätigt, dass die Base beim Erhitzen Trimethylamin abspaltet, und dass sie Brom addirt. Dabei entstehen zwei krystallisirte Körper, der eine ist $C_{11}H_{14}NBr_3 \cdot HBr$ vom Schmp. 108° , der andere schmilzt bei 186° . Das Jodmethylat der Base wurde früher beschrieben, ihr Chlormethylat giebt ein Platinsalz vom Schmp. 224° , ein Goldsalz vom Schmp. $159-161^\circ$, aus dem entsprechenden Ammoniumhydrat wurde ein Pikrat vom Schmp. 156 bis 159° erhalten.

Foerster.

Einwirkung von Chlorschwefel auf Acetylaceton, von F. Magnani (*Gazz. chim.* 23, 2, 415—419). Wird Acetylaceton (2 Mol.) langsam mit Chlorschwefel (1 Mol.) versetzt, so geht eine lebhafte Reaction vor sich, nach deren Beendigung auf Wasserzusatz ein bald erstarrendes Oel gefällt wird. Der Körper krystallisirt aus Alkohol in gelblichen Blättchen vom Schmp. $89-90^\circ$ und ist als Dithiodiacetylaceton, $(CH_3CO)_2CH \cdot S \cdot CH(COCH_3)_2$ aufzufassen. Mit Hydroxylamin giebt er ein aus Petroleumäther in weissen Nadeln vom Schmp. $77-78^\circ$ krystallisirendes Dithiodiisoxazol, $C_{10}H_{12}O_2N_2S_2$ und mit Phenylhydrazin in eisessigsaurer Lösung gelbe Nadelchen des Dithiodipyrzols, $C_{22}H_{22}N_4S_2$ (Schmp. $78-79^\circ$).

Foerster.

Ueber die basischen Eigenschaften der Pyrrole, von G. Ciamician und C. U. Zanetti (*Gazz. chim.* 23, 2, 420—432). Vergl. diese Berichte 26, 1711 und Ref. 886.

Foerster.

Einwirkung der Halogenketone auf Schwefelharnstoffe und auf das thiocarbaminsaure Ammonium, von G. Marchesini (*Gazz. chim.* 23, 2, 437—443). Werden je 1 Mol. von unsymmetrischem Dibenzylthioharnstoff und Bromacetophenon in alkoholischer Lösung mit einander erwärmt, so erhält man beim Abkühlen einen aus verdünntem Alkohol in weissen Nadeln krystallisirenden, bromfreien Körper (Schmp. 106°) von der Zusammensetzung $C_{23}H_{20}N_2S$, welcher auch mit HBr kein Salz giebt. Wendet man bei der Reaction mit Bromacetophenon aber symmetrischen Dibenzylthioharnstoff an, so erhält man monokline, bei 173° schmelzende Krystalle eines in Wasser schwer, in Alkohol leicht löslichen Bromhydrates, aus welchem durch Kalilauge die zugehörige, in Alkohol und Aether leicht lösliche Base (Nadeln vom Schmp. $66-67^\circ$) gewonnen wird. Die letztere hat ebenfalls die Zusammensetzung $C_{23}H_{20}N_2S$ und würde ihrer Bildung nach, der Auffassung Traumann's entsprechend (diese Berichte 22, Ref. 19), als α -Phenyl-*n*-benzyl- μ s-benzylimidothiazolin anzusprechen sein, während obige isomere Base danach als α -Phenyl- μ s-dibenzylamidothiazol zu betrachten wäre. Es scheint jedoch die Verschiedenheit der Reactionen beider Körper hierdurch keinen ge-

nügenden Ausdruck zu finden; über ihre wahre Natur werden weitere Versuche entscheiden müssen. Als eine wässrige Lösung von thio-carbaminsaurem Ammonium mit alkoholischem Chloraceton unter Kühlung behandelt wurde, gelang es nicht, das dem Carbaminthioacetophenon (*diese Berichte* 25, Ref. 638) entsprechende Carbaminthioacetone zu isolieren, sondern es wurde alsbald das aus diesem durch Condensation entstehende α -Methyl- μ s-oxythiazol (*diese Berichte* 22, Ref. 17; 25, 3648) erhalten.

Foerster.

Die Santonsäure und ihre Derivate, von L. Francesconi (*Gazz. chim.* 23, 2, 457—468). Diejenige Säure, welche unmittelbar durch Oxydation der Santonsäure mit Kaliumpermanganat entsteht (*diese Berichte* 25, Ref. 465), und von welcher eine Ausbeute von 65 pCt. der angewandten Santonsäure erhalten wird, wenn man die Oxydation bei möglichst niedriger Temperatur (3—6°) beginnen lässt, wird als α -Säure bezeichnet und die damit isomere Säure, welche aus den bei 193° und 151° schmelzenden Anhydriden der α -Säure oder unmittelbar aus dieser durch Erhitzen mit Salzsäure auf 180° entsteht, erhält die Bezeichnung β -Säure. Der Tetramethyläther der α -Säure ist viscos, $[\alpha]_D = + 56.02^\circ$, während der Tetramethyläther der β -Säure aus Alkohol oder Aether in glänzenden Würfeln vom Schmp. 99 bis 100° krystallisiert und optisch inactiv ist. Wird die α -Säure, $C_{13}H_{18}O_8$ in eisessigsaurer Lösung bei 200—210° mit Jod behandelt, so geht sie in eine neue, aus Wasser in sechsseitigen Blättchen krystallisierende Säure, $C_{13}H_{14}O_8$ (Schmp. 250—251°) über; in alkoholischer Lösung ist $[\alpha]_{D24} = + 42.80^\circ$. Ihre Methyl- und Aethyläther sind viscos Flüssigkeiten, ein Acetylderivat konnte nicht erhalten werden; die Zusammensetzung des Baryumsalzes, $C_{13}H_{12}O_8 \cdot Ba + H_2O$, welches aus Wasser in langen, seideglänzenden Nadeln krystallisiert, zeigt, dass die Säure $C_{13}H_{14}O_8$ nur zweibasisch ist. Wird die α -Säure mit der vierfachen Menge Natronhydrat auf 280—300° erhitzt, so erfolgt eine Reaction quantitativ im Sinne der Gleichung: $C_{13}H_{18}O_8 + 2 H_2O = H_2 + CO_2 + CH_3 \cdot COOH + C_{10}H_{16}O_6$. Diese neue Säure ist, wie die Analyse ihres Silbersalzes zeigt, dreibasisch; ihr Baryumsalz, welches zu ihrer Reindarstellung dient, bildet mikroskopische Krystalle mit 2 Mol. H_2O und ist in kaltem Wasser leichter löslich als in warmem. Die freie Säure krystallisiert aus Aether in Nadelchen vom Schmp. 125—126°, sie sowohl wie ihr viscoser Methyläther sind optisch inactiv. Lässt man die Einwirkung des Natronhydrates bei etwa 400° vor sich gehen, so findet eine weitere Zersetzung der Säure, $C_{10}H_{16}O_6$ statt und zwar einerseits im Sinne der Gleichung: $C_{10}H_{16}O_6 = 2 CO_2 + H_2O + C_8H_{14}O$, wobei die Verbindung $C_8H_{14}O$ als ein bei 169—171° siedendes, optisch inactives Oel überdestilliert, und andererseits unter Bildung einer öligen Säure aus der Fettreihe, deren Natur noch nicht endgültig festgestellt ist.

Foerster.

Ueber zwei neue Isomere des Santonins und zwei neue Isomere der santonigen Säure, von A. Andreocci (*Gazz. chim.* 23, 2, 468—493). Die Arbeit enthält eine ausführliche Zusammenfassung der in diesen Berichten 26, 1373 und Ref. 941 und 942 schon kurz mitgetheilten Untersuchungen des Verf. über das Desmotropo- und Isodesmotroposantonin und deren Derivate. Foerster.

Ueber einige Aether des symmetrischen Tribromphenols, von G. de Varda (*Gazz. chim.* 23, 2, 493—496). Tribromphenol wurde mit Kali und Jodäthylen in alkoholischer Lösung bei 100° oder auch bei gewöhnlicher Temperatur behandelt und dadurch in seinen schon bekannten Methyläther, ferner den Aethyläther (Schmp. 72—73°), den Propyläther (Schmp. 33—34°) und den Allyläther (Schmp. 77°) übergeführt. Diese Körper krystallisiren aus Alkohol in farblosen Nadeln und sind ausser in Wasser in den meisten gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht löslich. Der Tribromphenoläthyl- und der Tribromphenolallyläther sublimiren leicht beim Erhitzen. Foerster.

Untersuchungen in der Camphergruppe. III. Ueber den Campholalkohol, von G. Errera (*Gazz. chim.* 23, 2, 497—500). Da das Campholamin die Gruppe CH_2NH_2 enthält (*diese Berichte* 26, Ref. 21), so sollte der mittels Silbernitrit aus dem Chlorhydrat dieser Base entstehende Campholalkohol, $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{OH}$, primär sein und bei der Oxydation Campholsäure geben. Dies ist aber nicht der Fall; vielmehr ergab sich, als nach Menschutkin die Geschwindigkeit, mit welcher in einem Gemisch gleicher Moleküle von Campholalkohol und Essigsäure Esterbildung eintritt, bestimmt wurde, dass der Campholalkohol tertiär sei. Es liegt also hier wieder eines der schon häufig, und auch schon in der Camphergruppe, beobachteten Beispiele vor, dass bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Amine Umlagerungen in der Kohlenstoffkettung vorkommen. Foerster.

Untersuchungen in der Camphergruppe. IV. Camphelamin und Camphelalkohol, von G. Errera (*Gazz. chim.* 23, 2, 500 bis 519). Das früher aus Camphelylisocyanat dargestellte Camphelamin, $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{NH}_2$ (*diese Berichte* 25, Ref. 466) lässt sich auch, und zwar in sehr guter Ausbeute, darstellen, wenn man Dicumphelylharnstoff mit geschmolzenem Kali destillirt; in ganz reinem Zustande siedet es bei 175.5° und schmilzt bei 43°; seine Krystalle sind monoklin, $a : b : c = 2.4949 : 1 : 1.8758$, $\beta = 63^\circ 55'$. In ätherischer Lösung wird es durch Essigsäureanhydrid in das in den gewöhnlichen Lösungsmitteln ausser in Wasser sehr lösliche Acetylcumphelamin (Schmp. 82°), durch Benzoylchlorid in das aus verdünntem Alkohol in glänzenden, ebenfalls sehr löslichen Blättchen krystallisirende Benzoylcumphelamin (Schmp. 96—97°) übergeführt. Allylcumphelylsulfoharnstoff krystallisirt aus Petroleumäther in seide-

glänzenden Nadelchen vom Schmp. 79—80°, Phenylcamphelylsulfoharnstoff aus verdünntem Alkohol in glänzenden Blättchen vom Schmp. 105—106°. Campheldithiocarbaminsaures Camphelylamin wird durch Verdunsten seiner Lösung in Schwefelkohlenstoff in grossen Krystallen (Schmp. 95—96°) erhalten, welche durch Erhitzen auf dem Wasserbade unter Schwefelwasserstoffentwicklung in ein Gemenge von Camphelamin und Camphelylsenföl zerfallen; man zieht die Base mit verdünnter Salzsäure aus, destillirt den Rückstand nach Zusatz von sehr wenig Bleiacetat mit Wasserdämpfen, und wiederholt dieses Trennungsverfahren mehrere Male. So erhält man das reine Senföl in nahezu quantitativer Ausbeute; es krystallisirt gut, schmilzt bei 24°, zersetzt sich beim Sieden und erinnert in seinem Geruche etwas an Campher. Bei gewöhnlicher Temperatur reagirt es nicht mit Camphelamin, bei 100° jedoch vereinigt es sich mit demselben zu Dicumphelsulfoharnstoff, welcher aus Petroleumäther in prismatischen Krystallen vom Schmp. 108—109° krystallisirt. Behandelt man salzsaures Camphelamin mit Silbernitrit und destillirt die erhaltene Lösung, so verflüchtigt sich mit den Wasserdämpfen ein Oel, welches durch fractionirte Destillation in zwei Körper zerlegt werden kann. Zuerst geht ein bei 132° siedender Kohlenwasserstoff, C_9H_{16} , über, welcher sehr wahrscheinlich mit dem bei der Darstellung des Chlorids der Campholsäure als Nebenproduct entstehenden Oele identisch ist. Die höher siedende Fraction besteht aus Camphelalkohol, $C_9H_{17}OH$, welcher in reinem Zustande in Prismen vom Schmp. 25—26° krystallisirt und bei 179—180° siedet. Er besitzt angenehmen Geruch und ist in Wasser wenig löslich. In Berührung mit kleinen Mengen desselben verbindet er sich mit $\frac{1}{2}$ Mol. H_2O zu Krystallen vom Schmp. 36—37°, welche gleich denen der wasserfreien Verbindung ausserordentlich flüchtig sind. Hinsichtlich seiner Constitution konnte für den Camphelalkohol auf demselben Wege, wie es für den Campholalkohol geschah (vergl. das vorhergehende Referat), nachgewiesen werden, dass er ein tertiärer Alkohol ist. Als solcher zerfällt er sehr leicht in Wasser und den Kohlenwasserstoff C_9H_{16} , so dass er bisher noch nicht glatt in sein Chlorid übergeführt werden konnte. Zur Kennzeichnung des früher beschriebenen Camphelylisocyanats wird anhangsweise erwähnt, dass es sich leicht mit Phenylhydrazin zu Phenylcamphelylsemicarbazid und mit Diacetonamin zu Diacetoncamphelylharnstoff vereinigt, welcher aus Petroleumäther in sternförmig angeordneten Nadeln vom Schmp. 115° krystallisirt.

Foerster.

Merkurammoniumbasen, welche sich vom Dimethylanilin ableiten, von L. Pesci (*Gazz. chim.* 23, 2, 521—529). Ueber diese Arbeit wurde schon aus den *Atti d. R. Acc. d. Lincei. Rendet.* in diesen Berichten (26, Ref. 601) referirt.

Foerster.

Ueber die Constitution des Mercuriophenylamins und des Methylphenylmercurammoniumhydrats, von L. Pesci (*Gazz. chim.* 23, 2, 529—533). Die grosse Aehnlichkeit der früher als Mercuriophenylamin, C_6H_5NHg , und als Methylphenylmercurammoniumhydrat, $C_6H_5NCH_3HgOH$, beschriebenen Basen (*diese Berichte* 26, Ref. 642 und 909) mit derjenigen, welche aus Dimethylanilinacetat und Quecksilberoxyd entsteht, liess vermuthen, dass jene eine ähnliche Constitution hätten wie diese (vergl. das vorhergehende Referat). Dies liess sich dadurch bestätigen, dass sie beide auf demselben Wege wie die aus Dimethylanilin erhaltene Base in Mercuriodiphenylenhexamethyldiammoniumjodid verwandelt werden konnten. Ferner giebt Mercuriodiphenylamin beim Erwärmen mit Schwefelnatrium Paramercurioanilin, $Hg(C_6H_4NH_2)_2$, vom Schmp. 174° und Methylphenylmercurammoniumhydrat bei der gleichen Reaction Paramercuriomethylanilin, $Hg(C_6H_4NHCH_3)_2$, (Schmp. 178 bis 179°); beide Körper krystallisiren aus Benzol in langen Nadeln. Man muss daher die bisher für die beiden eingangs erwähnten Basen angenommenen Formeln verdoppeln, und das Mercuriophenylamin als

Paramercuriodiphenylenmercuriodiamin, $Hg \begin{matrix} \diagup C_6H_4NH \\ > Hg \\ \diagdown C_6H_4NH \end{matrix}$, das Methylphenylmercurammoniumhydrat als Paramercuriodiphenyldimethylmercuriodiammoniumhydrat, $Hg \begin{matrix} \diagup C_6H_4N(CH_3)OH \\ > Hg \\ \diagdown C_6H_4N(CH_3)OH \end{matrix}$, auffassen.

Foerster.

Organische Quecksilberverbindungen, welche sich vom Diäthylanilin ableiten, von A. Piccinini (*Gazz. chim.* 23, 2, 534 bis 543). Setzt man zu einer alkoholischen Lösung von Quecksilberacetat eine solche von Diäthylanilin, so scheiden sich alsbald lange, seidenglänzende Nadeln des *p*-Mercuriodiphenyltetraäthylmercuriodiammoniumacetats (Schmp. 104.4°) aus, welches durch

Kali in die freie Base $Hg \begin{matrix} \diagup C_6H_4N(C_2H_5)_2OH \\ > Hg \\ \diagdown C_6H_4N(C_2H_5)_2OH \end{matrix}$ (Nadeln, welche bei

200° u. Zers. schmelzen) übergeführt wird. Ihr Chlorid krystallisirt aus heissem Wasser in dünnen Nadeln vom Schmp. 164.5°. Die Constitution dieser Base ergibt sich in derselben Weise, wie sie für ähnliche Verbindungen schon früher nachgewiesen wurde (vergl. die vorhergehenden Referate). Bei der Behandlung mit Jodmethyl nämlich geht die Base, indem die Hälfte ihres Quecksilbers in HgJ_2 übergeführt wird, in das *p*-Mercuriodiphenyltetraäthylmethylammoniumjodid, $Hg[C_6H_4N(C_2H_5)_2 \cdot CH_3J]_2$, über, welches aus Wasser in kleinen Prismen vom Schmp. 202.8° krystallisirt. Das entsprechende Chlorid giebt ein in glänzenden Blättchen anschliessendes

Quecksilberchloridsalz (Schmp. gegen 200° u. Zers.). Dem Jodide entzieht eine Lösung, welche 50 v. H. Schwefelnatrium enthält, in der Wärme alles Quecksilber, und man gelangt zu Salzen des Phenyläthylmethylammoniumhydroxyds, von denen das Quecksilberchloridsalz (Schmp. 100.6°) und das Platinsalz aus Wasser in Prismen krystallisiert erhalten wurden, während das Jodid nicht in festem Zustande gewonnen werden konnte. Lässt man ferner 1 Mol. Schwefelnatrium auf *p*-Mercuriodiphenylentetraäthylmercuriodiammoniumhydrat in der Wärme einwirken, so entsteht *p*-Mercuriodiphenylentetraäthylamin, $\text{Hg}[\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$, welches aus Benzol in Prismen vom Schmp. 160.6° erhalten wird, und einerseits in das oben beschriebene *p*-Mercuriodiphenylentetraäthylmethylammoniumjodid mit Hilfe von Jodmethyl übergeführt werden, andererseits aber synthetisch aus *p*-Bromdiäthylanilin mittels Natriumamalgam gewonnen werden kann, wenn man beide in Xylol bei Gegenwart von etwas Essigäther in der Siedehitze auf einander einwirken lässt. Foerster.

Organische Quecksilberverbindungen, welche sich vom Aethylanilin ableiten, von G. Ruspaggiari (*Gazz. chim.* 23, 2, 544—548). Vom Aethylanilin leiten sich ganz ähnliche Quecksilberverbindungen ab, wie vom Diäthylanilin (vergl. das vorhergehende Referat) und anderen aromatischen Basen. *p*-Mercuriodiphenylendiäthylmercuriammoniumhydrat entsteht durch Kali aus dem entsprechenden Acetat (Prismen vom Schmp. 130°) und krystallisiert aus Wasser in Nadeln, welche sich bei 145° zersetzen. Das Chlorid wird aus heissem Alkohol in sechsseitigen Blättchen vom Schmp. 142° erhalten. Das durch Methylierung der Base entstehende *p*-Mercuriodiphenylendimethyläthylammoniumjodid bildet lange, seidenglänzende Nadeln vom Schmp. 202° , und das entsprechende Chlorid giebt ein bei 169° schmelzendes Quecksilberchloriddoppelsalz. Durch Einwirkung von 1 Mol. Schwefelnatrium entsteht aus der obigen Base Mercurioäthylanilin, $\text{Hg}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}\text{C}_2\text{H}_5)_2$, welches aus Xylol in Nadeln, aus Benzol oder Alkohol in Blättchen (Schmp. 166°) krystallisiert. Foerster.

Ueber die Benzylthioharnstoffe; Antwort an H. Salkowsky, von P. Spica (*Gazz. chim.* 23, 553—558). Die Antwort bezieht sich auf einige von Salkowsky (*diese Berichte* 26, 2501) gegen Mazzaron (*diese Berichte* 26, Ref. 322, wo irrtümlich der Name Mazzara angegeben ist) gerichtete Bemerkungen und soll im Wesentlichen die Entwicklungsgeschichte der Kenntniss der Beziehungen der Rhodanate von Aminbasen zu Thioharnstoffen, zumal in der Benzylreihe, darlegen. Zur Ergänzung derselben kann Referent anführen, dass schon im Jahre 1887 Reimarus (Dissert., Berlin, S. 27) gefunden hat, dass der aus Benzylamin und Schwefelkohlenstoff darge-

stellte Dibenzylthioharnstoff bei 146° und nicht, wie Strakosch angab, bei 114° schmilzt.

Foerster.

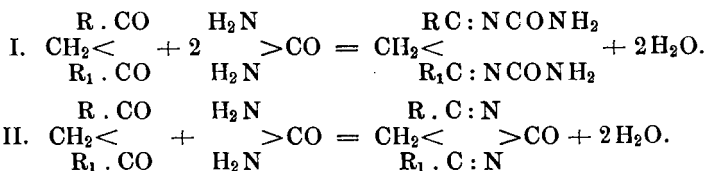
Ueber ein neues Isomeres des Fraxetins und Derivate desselben, von P. Biginelli (*Gazz. chim.* 23, 2, 608—620). Ueber diese Arbeit wurde in *diesen Berichten* 26, Ref. 596 aus den *Atti d. R. Acc. d. Lincei. Rendct.* referirt.

Foerster.

Ueber asymmetrische secundäre Phenylhydrazine, von O. Widman (*Mitgetheilt der Königl. Gesellschaft der Wissensch. zu Upsala am 8. Juli 1893; Sonderabdruck*). Die Arbeit ist der Hauptsache nach vom Verf. schon in *diesen Berichten* 26, 945 und 2612 mitgetheilt. Es ist nur Folgendes nachzutragen: α -Isobutyryl- β -acetphenylhydrazid konnte ebensowenig wie das α -Isobutyrylphenylhydrazid krystallisirt erhalten werden; aus der Sulfatlösung des letzteren entsteht jedoch durch Kaliumcyanat alsbald das aus heissem Alkohol in Nadeln vom Schmp. 219° krystallisirende α -Isobutyrylphenylsemicarbazid, welches auch aus Isobutyrylchlorid und Acetphenylhydrazin leicht gewonnen werden konnte. Aus Phenylsemicarbazid und Chloracetylchlorid in benzolischer Lösung entsteht α -Chloracetphenylsemicarbazid (Schmp. 182°). Ebenso wie Säurechloride wirken auch Alkylhalogenide auf β -Acetphenylhydrazid ein. Die Reaction verläuft in alkoholischer Lösung bei Gegenwart eines Moleküls Kali schon in der Kälte und wird leicht durch Erwärmen zu Ende geführt. Die erhaltenen α -Alkyl- β -acetphenylhydrazide werden durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure zu α -Alkylphenylhydrazinen verseift. Auf diese Weise wurden mit Hilfe von Benzylchlorid, Bromacetanilid und Isopropylbromid folgende drei Paare von Verbindungen dargestellt: 1. α -Benzyl- β -acetphenylhydrazid (Schmp. 118—119°) und α -Benzylphenylhydrazin, welches als Oel erhalten und in das bei 107° schmelzende α -Benzylbenzylidenhydrazon übergeführt wurde; 2. α -Isopropyl- β -acetphenylhydrazid (Schmp. 98°) und α -Isopropylphenylhydrazin, welche ebenso wie die Benzylverbindungen schon von Philips (*diese Berichte* 20, 2485) auf andere Weise dargestellt wurden; 3. β -Acet- α -phenylhydrazidoacetanilid (Schmp. 169 bis 170°) und α -Phenylhydrazidoacetanilid (Schmelzp. 149°). β -Phenylhydrazidoacetanilid, durch Erwärmen von 1 Mol. Bromacetanilid und 2 Mol. Phenylhydrazin dargestellt, schmilzt bei 144°. Wird bei der Darstellung von β -Acet- α -phenylhydrazidoacetanilid alkoholische Lösung von Bromacetanilid und Acetphenylhydrazin in der Wärme mit alkoholischem Kali versetzt, so entstehen auch reichliche Mengen des von Abenius früher beschriebenen Diphenyldiacihexahydropiazins (Schmp. 263°) (*diese Berichte* 21, 1665; 23, Ref. 244).

Foerster.

Condensationsproducte der β -Diketone mit Harnstoff, Guanidin und Thioharnstoff, von P. N. Evans (*Journ. f. prakt. Chem.* 48, 489—517). Manche β -Diketone lassen sich in alkoholischer Lösung mit Harnstoff oder Thioharnstoff mit Hilfe von Salzsäure oder Schwefelsäure condensiren (vergl. *diese Berichte* 25, Ref. 857); dabei entstehen, wenn die auf einander wirkenden Substanzen in etwa gleichen Gewichtsmengen angewandt werden, je nach der Menge der einwirkenden Säure Verbindungen im Sinne der Gleichungen I oder II:

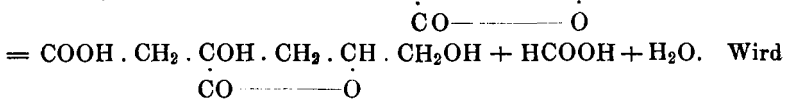


Die in diesen Gleichungen ausgedrückten Constitutionsformeln der Condensationsproducte gelten freilich nur als vorläufige und sind noch nicht sicher begründet. Die nach Gleichung I sich bildenden Diurimidoverbindungen sind verhältnissmässig wenig stabil; sie geben, mit Kalilauge behandelt, Ammoniak ab und lassen sich, wenn sie sich vom Thioharnstoff ableiten, mit Quecksilberoxyd entschwefeln. Sie können in die stärker condensirten, im Sinne der Gleichung II entstehenden, Diketonharnstoffe umgewandelt werden, welche ungleich widerstandsfähiger gegen Reagentien sind als jene. Diese Diketonharnstoffe vereinigen sich mit Säuren zu krystallisirten Verbindungen; die letzteren sind die bei der oben beschriebenen Reaction zunächst entstehenden Producte; mit Hilfe von Baryumcarbonat werden aus den Sulfaten die freien Diketonharnstoffe gewonnen. Diese besitzen aber auch saure Eigenschaften, insofern in ihnen Wasserstoff durch Metalle vertreten werden kann. Von diesen Verbindungen wurden aus Acetylaceton und Harnstoff bezw. Thioharnstoff dargestellt: Diurimidoacetylaceton (Schmp. 199°), Acetylacetonharnstoff, Dithiourimidoacetylaceton und Acetylacetonthioharnstoff (Schmp. 210°); Benzoylaceton liess sich nur mit Harnstoff zu Monurimidobenzoylaceton bezw. Benzoylacetonharnstoff (Schmp. 228°) condensiren, nicht aber mit Thioharnstoff, und Phenacetylaceton reagirt weder mit Harnstoff noch mit Thioharnstoff. Bemerkenswert muss, dass Verf. bei manchen der genannten Verbindungen nicht zu genügend reinen Präparaten gelangte, um mit der Theorie hinreichend gut übereinstimmende Analysenzahlen zu erhalten. Sehr leicht vereinigt sich Guanidin mit den drei oben genannten β -Diketonen zu Verbindungen, welche den erwähnten Diketonharnstoffen analog sind. Man gelangt zu diesen, wenn man die Diketone mit kohlen-saurem Guanidin auf etwa 120° erhitzt. So erhielten schon A. und C. Combes (*diese Berichte* 26, Ref. 291) aus Acetylaceton und Guanidin

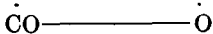
die Verbindung $C_6H_9N_3$, und Verf. condensirte Guanidin mit Benzoyl-aceton zu $C_{11}H_{11}N_3$ (Schmp. 173°) und mit Phenylacetylaceton zu $C_{12}H_{13}N_3 + \frac{1}{2}H_2O$ (Schmp. 108°).

Foerster.

Ueber die Oxydation der Diallyloxalsäure mit Kaliumpermanganat, von S. Fokyn (*Journ. f. prakt. Chem.* 48, 522—533). Oxydirt man Diallyloxalsäure in verdünnter alkalischer Lösung und unter Vermeidung von Erwärmung mit Kaliumpermanganat, so entstehen als Oxydationsproducte Ameisensäure, Oxalsäure, das Lacton $C_8H_{14}O_6$ und die Lactonsäure $C_7H_{10}O_6$. Die beiden letzteren Verbindungen wurden aus der durch Destillation von der Ameisensäure und durch Aether von unangegriffenem Ausgangsmaterial befreiten Lösung gewonnen, indem diese zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Alkohol aufgenommen, aus der erhaltenen Lösung mit $PbCO_3$ die Oxalsäure abgeschieden und die Lösung nach Entfernung des Bleies mit Aether gefällt wurde. Löst man den Niederschlag in Wasser und fügt $BaCO_3$ zur Lösung, so lange sich noch Kohlensäure entwickelt, dampft etwas ein, fällt mit Alkohol und Aether das entstandene Baryumsalz und wiederholt diese Operationen mehrmals, so ist nun die Lactonsäure als Baryumsalz abgeschieden und das Lacton in der Lösung zurückgeblieben. Jene ist ein Syrup und giebt mit Kalkhydrat ein krystallinisches, in Wasser sehr schwer lösliches Calciumsalz, $C_7H_{10}O_7Ca$, und mit Baryt ein gummiartiges Baryumsalz, $C_7H_{10}O_7Ba$; das mit Baryumcarbonat entstehende Salz zeigt durch seine Zusammensetzung $(C_7H_9O_6)_2Ba$, dass es sich bei der in Rede stehenden Verbindung thatsächlich um eine Lactonsäure handelt. Das Lacton $C_8H_{14}O_6$ ist ein Tetraoxyoctolacton und ist ein süß schmeckender Syrup; das Calciumsalz $(C_8H_{15}O_7)_2Ca$ ist in Wasser leichter löslich als das der Lactonsäure, das hygroskopische Baryumsalz schmilzt bei 84° . Die Entstehung der Lactonsäure aus dem zunächst sich bildenden Lacton bei der Oxydation entspricht folgender Gleichung:



Diallyloxalsäure mit Salpetersäure statt mit Permanganat oxydirt, so entsteht, wie Bulitsch (*Journ. f. prakt. Chem.* 39, 65) fand, ebenfalls ein Tetraoxyoctolacton, welches aber, wie Verf. bestätigt, mit obigem Lacton isomer, nicht identisch ist, indem es, verschieden von diesem, basische Erdalkalisalze zu geben vermag, und sein Bleisalz in Wasser unlöslich ist. Es wird als möglich hingestellt, dass diesem Lacton die Formel $CH_3 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{COH} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_3$ zukommt.



zukommt.

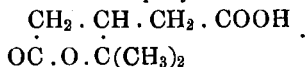
Foerster.

Zur Kenntniss der β -Naphtholsäure vom Schmp. 216° und von deren Derivaten [Vorläufige Mittheilung], von S. Robertson (*Journ. f. prakt. Chem.* 48, 534—536). Die aus β -Naphtholnatrium mittels Kohlensäure bei 270 — 280° dargestellte β -Naphtholcarbonsäure vom Schmp. 216° wird durch Ueberführung in ihr Chlorid und Wiederabscheidung aus diesem von rein weisser Farbe erhalten. Durch Nitriren wurde eine Mono- und eine Dinitronaphtholcarbonsäure erhalten. Die erstere bildet in Wasser und Eisessig schwer lösliche, in Alkohol leicht lösliche gelbe Prismen, welche bei 233 — 238° unter Zersetzung schmelzen; ihre Alkalisalze lösen sich schwer und mit tief braunrother Farbe in Wasser, ihr Aethyläther bildet grünliche Nadeln vom Schmp. 160° . Durch Reduction der Nitrosäure entsteht Monoamido- β -naphtholcarbonsäure, welche gleich ihrem salzsauren Salze gut krystallisirt. Diazonaphtholcarbonsäure bildet lange, braungelbe Nadeln und geht in Chlornaphtholcarbonsäure (Schmp. 230°) und Dioxynaphthalin-carbonsäure über, welche aus Alkohol in langen, grünlichen Nadeln anschießt. Dinitronaphtholcarbonsäure (Schmp. 252°) giebt einen bei 198° schmelzenden Aethyläther, welcher aus seiner benzolischen Lösung durch Alkohol in weissen Nadeln gefällt wird.

Foerster.

Ueber die Oxydationsproducte des Terpentins, von S. B. Schryver (*Journ. chem. Soc.* 1893, 1, 1327—1345). Bei der Oxydation des Terpentins mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure entsteht ausser Terebinsäure und Terpenylsäure eine bei 135° schmelzende Säure $C_9H_{14}O_6$, anscheinend eine geometrisch-isomere der Camphoronsäure. Sie wird aus den Mutterlaugen jener Säuren als unlösliches Bleisalz gefällt und durch Umkrystallisiren aus concentrirter Salpetersäure gereinigt. Terpinol lieferte bei der Oxydation nur Terpenylsäure neben ganz wenig Terebinsäure. Bei der Destillation der Terpenylsäure entsteht eine ungesättigte Säure, $C_7H_{12}O_2$, welche sich durch Behandlung mit Bromwasserstoffsäure in ein isomeres Lacton, das Heptolacton, umwandeln lässt. Die Säure hat sich durch Condensation von Isovaleraldehyd und Malonsäure synthetisch nicht darstellen lassen, das Heptolacton indessen wurde auf folgende Weise hergestellt: Dimethylacetessigester wurde durch Kochen mit Schwefelsäure in Methylisopropylketon und letzterer mit Hilfe von Allyljodid und Zink in Methyläthylisopropylcarbinol übergeführt. Dieses letztere wurde mit Permanganat zu β -Methylisopropyl- β -Milchsäure oxydirt, die beim Kochen mit Schwefelsäure in Heptolacton (*Ann. d. Chem.* 208, 86) übergeht. Während die Terebinsäure beim Erhitzen mit Barytwasser leicht in Aceton und Bernsteinsäure gespalten wird, bleibt die Terpenylsäure unter denselben Bedingungen unverändert. Mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor im Rohr auf 180 — 200° erhitzt,

geht die Terpenylgleichung gemäss der Gleichung $C_8H_{12}O_4 + 2HJ = J_2 + C_8H_{14}O_4$ in β -Isopropylglutarsäure über. Die letztere wurde synthetisch dargestellt, indem zunächst Isobutylaldehyd mit Malonsäureester zu Isobutylidenmalonsäureester condensirt, dieser mit Natriummalonsäureester vereinigt und die Verbindung durch Behandlung mit Säure in Alkohol, Kohlensäure und β -Isopropylglutarsäure gespalten wurde. Aus diesen Umsetzungen und aus theoretischen Erwägungen wird gefolgert, dass der Terpenylsäure die nachstehende Strukturformel zukommt:



Die Versuche, die Terpenylsäure durch Oxydation von β -Isopropylglutarsäure und von Diallylmethandimethylcarbinol synthetisch darzustellen, haben zu dem gewünschten Resultat nicht geführt. Schotten.

Studien über die Indoxazenreaction, von W. Bone (*Journ. chem. Soc.* 1893, 1, 1346—1355). Während *o*-Brombenzophenonoxim unter der Einwirkung von Alkalien durch Bromwasserstoffabspaltung in Phenylindoxazen übergeführt wird, hat man vergeblich versucht,

das hypothetische Indoxazen, $C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{CH} \end{array} \text{N}$, darzustellen. *o*-Nitro-

benzaldoxim wird von Alkalien vollständig zersetzt, *o*-Chlorbenzaldoxim wird nicht angegriffen (*diese Berichte* 25, 3297). *o*-Chlornitrobenzaldoxim wird von kaustischem Natron in *m*-Nitrosalicylsäure, von Natriumcarbonat in das, dem Nitroderivat jenes Indoxazens isomere, *m*-Nitrosalicylonitril übergeführt. Dieses bisher nicht dargestellte Nitril, Schmp. 189°, wurde ferner durch Nitriren von Salicylonitril gewonnen. Das letztere, durch Behandeln von Salicylaldoxim mit Essigsäureanhydrid hergestellt, liefert bei der Nitrierung mit kalter rauchender Salpetersäure ein bei 175° schmelzendes Dinitrosalicylonitril (1.2.4.6); mit stark gekühlter concentrirter Salpetersäure das bei 189° schmelzende *m*-Nitrosalicylonitril (OH:CN:NO₂ = 1:2:5). Von dem letzteren sind einige Salze, das Acetylderivat, Schmp. 52°, das Amidoxim, Schmp. 215°; von dem Dinitrosalicylonitril das bei 204° schmelzende Amidoxim dargestellt worden. — Aus dem Hydrazon des *o*-Chlornitrobenzaldehyds, Schmp. 182°, hat sich durch Behandlung mit Alkali ein Isindazolderivat nicht herstellen lassen, es trat vollständige Zersetzung ein. — Der Versuch der Herstellung eines Nitromethylindoxazens scheiterte daran, dass sich das *o*-Chlor-*m*-nitroacetophenon mit Hydroxylamin nicht umsetzte.

Schotten.

Synthese von Piazinderivaten. Wechselwirkung von Benzylamin und Phenacylbromid, von A. Mason und G. Winder (*Journ. chem. Soc.* 1893, 1, 1355—1375). Aequimoleculare Mengen der genannten Körper wirken in alkoholischer Lösung bei gewöhnlicher

Temperatur aufeinander; zunächst scheidet sich Diphenacylbenzylaminhydrobromid aus (51 pCt.) und aus den Mutterlaugen wird durch Abdampfen, Waschen mit Benzol und Petroleum und Krystallisiren aus wenig Wasser als erste Krystallisation Monophenacylbenzylaminhydrobromid (25 pCt.) gewonnen, als zweite Benzylaminhydrobromid (24 pCt.). Aus dem Monophenacylbenzylaminhydrobromid, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_7H_7 \cdot HBr$, Schmp. 202° , ist das Hydrochlorid, das Platinsalz, das Sulfat und das Pikrat dargestellt worden. Die aus dem Salz durch Soda in Form eines süßlich und durchdringend riechenden Oels abgeschiedene Base geht beim Erwärmen mit Soda, indem 2 Mol. Base 2 Mol. Wasser abgeben, in 1,4-Dibenzyl-2,5-Diphenylpiazindihydrid $\{C_6H_5 \cdot C \cdot CH \cdot NC_7H_7\}_2$, Schmp. 163° über, welches, über seinen Schmelzpunkt erhitzt, Toluol abgibt, wonach sich aus dem Rückstand durch Krystallisiren aus Alkohol 2,5-Diphenylpiazin (*diese Berichte* 21, 1278, Diphenylaldin $C_{16}H_{12}N_2$) gewinnen lässt, Schmp. $192-193^\circ$. Die aus dem Diphenacylbenzylaminhydrobromid, Schmp. 196° , abgespaltene ölige Base verändert sich leicht und scheint dabei in das *diese Berichte* 22, 2081 und 2094 beschriebene Oxazin überzugehen. Lässt man das Salz mit kaltem, alkoholischem Ammoniak stehen, so geht es gemäss der Gleichung $C_6H_5COCH_2 \cdot NC_7H_7 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5 \cdot HBr + 2NH_3 = C_6H_5 \cdot COH \cdot CH \cdot NC_7H_7 \cdot CH \cdot CNH_2 \cdot C_6H_5 + H_2O + NH_4Br$ glatt in Amidodiphenacylbenzylamin, Schmp. gegen 80° , über. Das letztere verliert bei etwa 100° 1 Mol. Wasser und wird damit zu 4-Benzyl-2,6-Diphenylpiazindihydrid, $NH \{C \cdot C_6H_5 : CH\}_2 NC_7H_7$. Dieses wurde nur in Form einer halbfesten Masse erhalten, liefert aber gut krystallisirte Salze. Wird es auf 150° oder sein Hydrochlorid auf 210° erhitzt, so resultirt 2,6-Diphenylpiazin, Schmp. $88-89^\circ$. Bei der Einwirkung von Anilin auf Diphenacylbenzylaminhydrobromid entsteht 4-Benzyl-1,2,6-Triphenylpiazindihydrid, Schmp. 185° ; bei der Einwirkung von Benzylamin 1,4-Dibenzyl-2,6-Diphenylpiazindihydrid, Schmp. 86° . Wird dieses letztere für sich auf 270° erhitzt, so wandert eine Benzylgruppe vom Stickstoff zu Kohlenstoff, während Toluol entweicht, und es resultirt das nicht mehr basische 5-Benzyl-2,6-Diphenylpiazin, Schmp. 95° ; wird es mit concentrirter Salzsäure im Rohr erhitzt, so wandern beide Benzylgruppen zu Kohlenstoff, während Wasserstoff entweicht, und es resultirt das gleichfalls nicht mehr basische 3,5-Dibenzyl-2,6-Diphenylpiazin, Schm. 146° ; wird es endlich mit einer alkoholischen salzsauren Eisenchloridlösung behandelt, so tritt Benzylchlorid aus, und es bildet sich dasselbe 2,6-Diphenyl-4-benzylidihydrid, welches auch bei der Behandlung des Amidodiphenacylbenzylamins mit verdünnter Salzsäure entsteht.

Schotten.

Die Constitution des Lapachols und seiner Derivate. II. Die Azine der Lapacholgruppe, von S. Hooker (*Journ. chem. Soc.* 1893, 1, 1376—1387). Erwärmt man β -Lapachon mit Essigsäure und o-Toluyldiamin, so bildet sich Methyllapazin, $C_{10}H_4(C_5H_{10})O \cdot N_2 \cdot C_6H_3 \cdot CH_3$. Es fällt aus Alkohol in Form gelber Krystalle, Schmp. 135° . Methylbromlapazin bildet sich bei derselben Behandlung von Brom- β -lapachon, während aus Lapachol das dem Methyllapazin isomere Methyllapeurhodon $C_{10}H_4(C_5H_9)O \cdot N_2H \cdot C_6H_3 \cdot CH_3$, Schm. 154° , entsteht. Beim Auflösen in conc. Schwefelsäure geht es in Methyllapazin über. Hydroxyhydrolapachol verbindet sich mit o-Toluyldiamin zu Methylhydroxyhydrolapaurhodon $C_{10}H_4(C_5H_{10}OH)O \cdot N_2H \cdot C_6H_3 \cdot CH_3$, Schmp. 184° . Der Vergleich des dunkelrothen Methyllapeurhodons mit dem aus o-Toluyldiamin und β -Hydroxy- α -naphtochinon dargestellten orangerothen Methyl- α -naphteurhodol (*diese Berichte* 25, 1171, 1179) macht es dem Verf. wahrscheinlich, dass in dem Lapachoderivat mit dem Eintritt der Amylenkette die Chinonimidstructur die stabilere Form geworden ist.

Schotten.

Die Verbindung von Kohlenwasserstoffen mit Pikrinsäure und anderen Nitrokörpern, von W. Tilden und M. Forster (*Journ. chem. Soc.* 1893, 1, 1388—1394). Nur benzenoide Kohlenwasserstoffe, nicht aber offene Ketten verbinden sich nach den vorliegenden Erfahrungen mit Nitrokörpern. In Nitrophenol-Verbindungen ist nicht eine ätherartige Structur anzunehmen; nach der Ansicht des Verf. besitzt vielmehr hier der (Hydroxyl-) Sauerstoff ein grösseres Bindungsvermögen, als man ihm gemeinhin zuerkennt. Aus amerikanischem und aus französischem Terpentinöl erhält man dasselbe Pineapikrat (*diese Berichte* 19, Ref. 237). Beim Kochen dieses Pikrats mit Alkali erhielt Verf. inactives Borneol. Beim Erhitzen des Pikrats für sich destillirt Camphen, während Pikrinsäure im Rückstand bleibt. Mit Pyridin erwärmt, liefert das Pikrat Camphen und Pyridinikrat; mit alkoholischer Kalilauge liefert es das Kalisalz des Pikrats, $C_{10}H_{16}, C_6H_2(NO_2)_3OK$, welches beim Erhitzen auf 150° glatt in Camphen und pikrinsaures Kali zerfällt. Mit *m*-Dinitrobenzol, *m*-Nitrophenol, *p*-Nitrophenol, *m*-Dinitrophenol, Pikrylchlorid, Pikraminsäure, Kaliumpikrat, Trinitro-*m*-xylol, Tribromphenol verbindet sich das Pinen nicht. Andererseits verbindet sich die Pikrinsäure nicht mit Limonen, Dipenten, Camphen. Die Verbindungen, welche das Naphtalin mit vielen Nitrokörpern bildet, sind bekannt; mit Pikraminsäure und mit Trinitro-*m*-xylol verbindet es sich nicht. Verbindungen von Nitronaphtalinen mit Nitrophenolen konnten nicht erhalten werden.

Schotten.

Die Oxydation des p-Toluidins, von A. Green (*Journ. chem. Soc.* 1893, 1, 1395—1410). Die Base, welche schon von mehreren

Autoren durch Oxydation von *p*-Toluidin mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure, mit Permanganat und mit Ferricyankalium erhalten worden ist, hat die ihr schon von Perkin (*diese Berichte* 13, 1874) zugesprochene Formel $C_{21}H_{21}N_3$; sie ist jetzt als Amidotoluchinonditolylimid, $C_6H_2 \cdot NH_2 \cdot NC_7H_7 \cdot CH_3 \cdot NC_7H_7$ (1 : 2 : 4 : 5) erkannt worden. Obwohl bei der Oxydation stets auch, und bei Anwendung von Bichromat und Essigsäure sogar als Hauptproduct, *p*-Azotoluol entsteht, hält es Verf. doch nicht für wahrscheinlich, dass aus dem *p*-Toluidin in erster Linie Amidotoluchinon oder *o*-Toluchinonimid oder *p*-Hydrazotoluol gebildet wird; er nimmt vielmehr an, dass zunächst der Körper $HN : C_6H_4 : CH_2$ entsteht, welcher sich dann mit zwei *p*-Toluidinresten in derselben Weise verbände, wie Chinon mit Anilin zu Dianilidochinon. Von alkoholischer Salzsäure wird das Amidotoluchinonditolylimid, Schmp. 227°, schon bei gewöhnlicher Temperatur in *p*-Toluidin und Amidotoluchinonmonotolylimid, $C_6H_2 \cdot NH_2 \cdot O \cdot CH_3 \cdot NC_7H_7$ (1 : 2 : 4 : 5), Schmp. 143 bis 145°, zerlegt, wahrscheinlich identisch mit dem *p*-Rostoluidin (*diese Berichte* 17, 2439); bei der Reduction mit den verschiedensten Reductionsmitteln liefert es Di-*p*-tolyltriamidotoluol, $C_6H_2 \cdot NH_2 \cdot NHC_7H_7 \cdot CH_3 \cdot NHC_7H_7$, Schmp. 165—166°, eine schwache Base, die leicht wieder zu ihrem Ausgangsproduct oxydirt wird. Mit Orthodiketonen verbindet sich diese Leukobase zu gefärbten Condensationsproducten; mit Ameisensäure zu Methenyldi-*p*-tolyltriamidotoluol, Schmp. 120°; mit Eisessig zu Äethenyldi-*p*-tolyltriamidotoluol, Schmp. 163°. Das Amidotoluchinonditolylimid lässt sich auch synthetisch durch Oxydation eines Gemisches von *o*-Amidoditolyllamin und *p*-Toluidin mit Chromsäure in essigsaurer Lösung herstellen, und in analoger Weise aus *o*-Amidoditolyllamin und Anilin das homologe Amidotoluchinontolylphenylimid, Schmp. 204°, $C_6H_2 \cdot NH_2 \cdot NC_7H_7 \cdot CH_3 \cdot NC_6H_5$ (1 : 2 : 4 : 5), welches sich Reagentien gegenüber verhält, wie jenes. Das aus Hydrotoluchinon und *p*-Toluidin hergestellte Di-*p*-tolyl-*p*-tolylendiamin, $C_6H_3 \cdot NHC_7H_7 \cdot CH_3 \cdot NHC_7H_7$ (2 : 4 : 5), Schmp. 112°, wird in alkalischer Lösung, so z. B. durch ammoniakalische Kupfernitratlösung, leicht zu Toluchinondi-*p*-tolylimid, $C_6H_3 \cdot NC_7H_7 \cdot CH_3 \cdot NC_7H_7$, Schmp. 145°, oxydirt. Dieses letztere wird von Säuren leicht in Toluchinon und *p*-Toluidin gespalten; es löst sich, wie seine oben beschriebene Amidoverbindung, in conc. Schwefelsäure mit blauer Farbe und gleicht ihr auch in mancher anderen Beziehung.

Schotten.

Der Normalbutyl-, Heptyl- und Octylester der activen Glycerinsäure, von P. Frankland und J. Mac Gregor (*Journ. chem. Soc.* 1893, 1, 1410—1418). Die Bestimmungen erstrecken sich auf den Siedepunkt, das spec. Gewicht und das Drehungsvermögen.

[10*]

Das spec. Drehungsvermögen der Glycerinsäureester (vergl. auch *diese Berichte* 26, Ref. 540) wächst nicht einfach mit dem Moleculargewicht, sondern ein Maximum wird vom Normalbutylester, bezw. dem Isobutylester erreicht. Für das Drehungsvermögen der Ester mit normalem, iso- und secundärem Alkylradical haben sich ähnliche Beziehungen herausgestellt, wie sie Guye und Chavanne (*Compt. rend.* 116, 1454) aufgefunden haben.

Schotten.

Ueber die Beziehung der optischen Activität zur chemischen Constitution der Diacetyl-glycerinsäureester, von P. Frankland und J. Mac Gregor (*Journ. chem. Soc.* 1893, 1, 1419—1432). Während sich die Glycerinsäureester nur im luftverdünnten Raum unzersetzt destilliren lassen, sind die Diacetyl-glycerinsäureester unter gewöhnlichem Druck ohne Zersetzung destillirbar. Die Siedepunkte steigen vom Methylester, 242—244°, zum Isobutylester, 262—264°. Das Drehungsvermögen erleidet durch die Destillation keine Aenderung; es wächst mit dem Moleculargewicht; $[\alpha]_D$ ist für den Methylester, Aethylester, Propylester, Isopropylester, Isobutylester —28.65 bezw. —37.46, —43.50, —39.90, —44.66. Daraus ergibt sich, dass ebenso wohl wie das Moleculargewicht, auch die qualitative Beschaffenheit der mit dem asymmetrischen Kohlenstoffatom verbundenen Gruppen das Drehungsvermögen beeinflusst.

Schotten.

Physiologische Chemie.

Untersuchungen über die Bindung von Kohlensäure und Absorption von Sauerstoff durch abgeschnittene Blätter; 1) die rein chemischen Vorgänge, 2) bei gewöhnlicher Temperatur-Mitwirkung biologischer Vorgänge, von Berthelot und G. André (*Compt. rend.* 118, 45—54; 104—112). Die von den Pflanzen losgelösten Blätter erleiden mannigfaltige Wandlungen, welche einerseits den rein chemischen Einflüssen des Sauerstoffs und der Feuchtigkeit zuschreiben sind, andererseits auf biologischen Veränderungen beruhen, die entweder durch Vorgänge im Innern oder durch Mikrobeneinwirkung von aussen her verursacht werden. Verff. haben sich mit dem Studium dieser Wandlungen beschäftigt und zu Untersuchungsobjecten gewählt die frischen Blätter 1) von Getreidepflanzen, welche schnell trocknen und daher die Lebensfähigkeit schnell verlieren; 2) vom Sedum maximum, dessen Blätter, unter Wasser aufbewahrt, ihren Wassergehalt und folglich ihre Lebensfähigkeit nur langsam ein-