

konnte der Vorgang der Ozonisierung verfolgt werden. Die zur Ozonerzeugung nöthigen elektrischen Entladungen wurden mit Hilfe einer Wimshurt'schen Maschine oder eines Induktoriums erhalten; die dabei vorhandenen Potentialunterschiede wurden mit einem Funkenentlader gemessen. Es ergab sich, dass, falls der Ozonisierungsraum nicht stellenweise allzu eng war, die grösste zu erhaltende Ozonmenge nahezu unabhängig von dem zur Erzeugung der elektrischen Entladung angewandten Potentialunterschiede (33—69 elektrostatische Einheiten) war. Ist aber die Sauerstoffschicht, durch welche die Entladungen hindurchgehen, sehr schmal, so ist die höchste erzeugte Ozonmenge umso grösser, je geringer der Potentialunterschied ist, da bei einem hohen Betrag desselben in diesem Falle die nicht unbedeutliche Erwärmung sich nicht schnell genug ausgleichen kann. Von wesentlichem Einfluss ist die Grösse der letzteren vor Allem auf die Schnelligkeit der Ozonbildung, deren Vollendung bei geringem Potentialunterschiede sehr lange Zeit in Anspruch nimmt; ferner ist es für die erzeugte Ozonmenge von Wichtigkeit, dass die Anzahl der Entladungen in der Zeiteinheit keine zu grosse ist. Die Anzahl der Unterbrechungen des Primärstromes soll nicht über 1000 in der Minute betragen, da sonst die eintretende Erwärmung zu gross wird. Durch Anwendung einer Wimshurt-Maschine wurde bei gleichem Potentialunterschiede eine etwas geringere Ozonmenge erhalten, als mit Hilfe eines Inductionsapparates. Schliesslich stellte sich auch heraus, dass, wie es auch von Thompson, Threlfall u. A. schon nachgewiesen wurde, die Ozonerzeugung nicht durch wirklich dunkle Entladung, sondern durch Glühentladung bewirkt wird.

Foerster.

Organische Chemie.

Ueber die Aethylphenole, von A. Béhal und E. Choay (*Compt. rend.* 118, 422—425). Verff. haben die drei Aethylphenole, $C_2H_5 \cdot C_6H_4 \cdot OH$, rein dargestellt: 1. Die Orthoverbindung vom Sdp. 202—203° (nicht 212°) bei 769 mm und $d_0 = 1.0371$, welche ein Benzoylderivat vom Schmp. 39° und Sdp. 314° liefert, wurde aus dem *o*-Aethylanilin bereitet; in analoger Weise erhielten sie aus dem *p*-Aethylanilin 2. das *p*-Aethylphenol vom Sdp. 215—216° und Schmp. 45°, welches mit dem sogen. α -Aethylphenol (Beilstein und Kuhlberg) identisch ist und ein Benzoat vom Sdp. 328° und Schmp. 59—60° liefert. 3. *m*-Aethylphenol vom Sdp. 214° und

$d_{40} = 1.0403$ wurde dargestellt, indem man *p*-Aethylacetanilid in *o*-Nitro-*p*-äthylacetanilid (Schmp. 45°) verwandelte, dieses zu *o*-Nitro-*p*-äthylanilin (Schmp. $43-44^{\circ}$) verseifte und dann durch Amylnitrit in *m*-Nitroäthylbenzol (Sdp. $242-243^{\circ}$, $d_{20} = 1.1345$) überführte, welches zu *m*-Aethylanilin (Sdp. $214-215^{\circ}$, $d = 0.9896$) reducirt und schliesslich in das genannte Phenol verwandelt wurde; letzteres giebt ein Benzoat (Sdp. 322° , Schmp. 52°) und ein Acetat (Sdp. $222-223^{\circ}$, $d_{40} = 1.0403$).

Gabriel.

Ueber die isomeren Nitrobenzoesäuren, von Oechsner de Coninck (*Compt. rend.* 118, 471—473). Verf. bestimmt und vergleicht die Löslichkeit der drei Säuren in Wasser, Alkohol, Aether, Benzol, Ligroin, Schwefelkohlenstoff und Chloroform, und kommt ebenso, wie bei den Amidosäuren (*diese Berichte* 26, Ref. 284) zu dem Schlusse, dass sie sich paarweise ähneln.

Gabriel.

Ueber Oxazin- und Eurhodinderivate, von Ch. Lauth (*Compt. rend.* 118, 473—476). Wird *p*-Amidodimethylanilinthiosulfonsäure, $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)\text{S}_2\text{O}_3\text{H}$, bei Gegenwart von Diäthyl-*m*-amidophenol, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH}$, oxydirt, so erhält man einen blauvioletten Farbstoff, welcher kein Thionderivat, sondern ein Oxazin-

derivat, $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \left\langle \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{N} \end{array} \right\rangle \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$, darstellt. Dasselbe

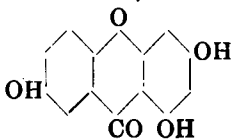
Product konnte nicht durch Oxydation eines Gemisches von *p*-Amidodimethylanilin und Diäthyl-*m*-amidophenol erhalten werden, vielmehr

entstand unter diesen Umständen ein Indamin, $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})\text{N}(\text{CH}_3)_2$; dies liess sich nicht in das Oxazin überführen.

Die Thiosulfonsäure jenes Indamins tritt aber nachweislich als Zwischenproduct bei der Bildung des oben erwähnten Oxazinderivates auf. Durch Oxydation eines Gemisches von *p*-Amidodimethylanilinthiosulfonsäure und *m*-Amidodimethylanilin wird ein Tetramethyleurhodin, $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_3 : \text{N}_2 : \text{C}_6\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_3)_2$, erhalten.

Gabriel.

Synthese des Gentiseins, von St. v. Kostanecki und J. Tambor (*Monatsh. f. Chem.* 15, 1—8). Verff. haben aus Gentisinsäure (= Hydrochinoncarbonsäure), $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2\text{CO}_2\text{H}$, und Phloroglucin durch Eindampfen mit Essigsäureanhydrid und darauf folgende Sublimation geringe Mengen Gentisein, $\text{C}_{13}\text{H}_5\text{O}_5$, erhalten; letzteres ist also hiernach (und im Hinblick auf die früheren Beobachtungen, *diese Berichte* 24, Ref. 826) anzusprechen als 1,3,7-Trioxyxanthon,



. Das Gentisein färbt, obwohl es also nach-

weislich keine Hydroxylgruppen in der Orthostellung enthält, Thonerdebeizen (gelb) an. — Aus dem Gentisein wird durch Behandlung mit Kali und Jodmethyl ein Monomethyläther erhalten, der sich mit dem natürlichen Gentisin, $C_{13}H_7O_4(OCH_3)$, identisch erwies. Die Dibenzoylverbindung, $C_{13}H_5O_2(OCH_3)(C_7H_5O_2)_2$, des letzteren schmilzt bei 192° und krystallisirt in Nadeln. — Der Benzoylgentisinmethyläther, $C_{13}H_5O_2(OCH_3)_2(C_7H_5O_2)$, bildet Nadelbüschel vom Schmp. 197° .

Gabriel.

Darstellung von Pentadecylalkohol aus Palmitinsäure, von L. Panics (*Monatsh. f. Chem.* 15, 9—16). Verf. hat nach Simonini's Vorschrift (*diese Berichte* 26, Ref. 237) aus palmitinsäurem Silber mittels Jod den palmitinsäuren Pentadecylester ($2 C_{15}H_{31} \cdot CO_2 Ag + J_2 = 2 AgJ + CO_2 + C_{15}H_{31} \cdot CO_2 C_{15}H_{31}$) dargestellt, letzteren in Pentadecylalkohol übergeführt und durch folgende Derivate charakterisirt. Das Pentadecylbromid, $C_{15}H_{31}Br$ (aus dem Alkohol und sehr starker Bromwasserstoffsäure bei 120° erhalten), ist ein braunes Oel, erstarrt beim Abkühlen, schmilzt dann bei $14-15^{\circ}$ und giebt durch Behandlung mit alkoholischem Cyankalium und darauf folgende Verseifung in schlechter Ausbeute Palmitinsäure. Pentadecylacetat, $C_{15}H_{31}OC_2H_5O$, entsteht aus dem Alkohol und Essigsäureanhydrid in 20 Stunden bei 200° , siedet bei 230° und 70 mm Druck, riecht ätherisch, erstarrt wachsartig und schmilzt bei $10-11^{\circ}$. Durch $2\frac{1}{2}$ stündiges Erhitzen mit Kalikalk auf $245-250^{\circ}$ wurde der Alkohol zu Pentadecansäure, $C_{15}H_{30}O_2$, oxydirt, welche eine perlmutterglänzende, weisse Masse darstellt, bei 50° schmilzt, ein amorphes Silbersalz liefert und mit der von Krafft (*diese Berichte* 12, 1671) aus Methylpentadecylketon erhaltenen Säure (Schmp. 51°) identisch sein dürfte.

Gabriel.

Zur Kenntniss der Methyl-2-Pentansäure-5 und der Löslichkeit ihrer Calcium-, Baryum- und Silbersalze, von J. König (*Monatsh. f. Chem.* 15, 17—27). Zur Darstellung der genannten Säure (= Isocaprinsäure), über deren Calcium- und Baryumsalze ziemlich widersprechende Angaben vorliegen, wurde durch allmählichen Zusatz von Natriumäthylat in alkoholischer Lösung zu einem Gemisch von *i*-Butyljodid und Malonsäureester der *i*-Butylmalonsäureester $C_{11}H_{20}O_4$ vom Sdp. $225-226^{\circ}$ bereitet, daraus die freie Säure $C_7H_{12}O_4$ (Krystalldrüsen vom Schmp. 107°) hergestellt und durch Erhitzen in Kohlensäure und *i*-Butylessigsäure vom Sdp. $197-198^{\circ}$ gespalten. Sie liefert folgende krystallisirten Salze: $Ca(C_6H_{11}O_2)_2 + 5 H_2O$; $L = 7.38 - 0.12402(t - 0.8) + 0.00182(t - 0.8)^2$; $Ba(C_6H_{11}O_2)_2 + 4 H_2O$, $L = 14.28 - 0.11648(t - 0.5) + 0.00176(t - 0.5)^2$; Silbersalz: $L = 0.1674 - 0.000849(t - 1) + 0.0000322(t - 1)^2$. Die Löslichkeitscurven s. auf der dem Original beigegeführten Tafel.

Gabriel.

Ueber einige Derivate der δ -Oxycapronsäure, von J. Zellner (*Monatsh. f. Ch.* 15, 29–36). δ -Caprolacton $\text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{O}$ (Wolff, *Lieb. Ann.* 216, 128; *diese Berichte* 16, 410) wird in 10 Th. Phosphoroxychlorid gelöst und mit 2 Th. Phosphorpentachlorid 2 Stdn. lang auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Abdestilliren des Oxychlorides im Vacuum bleibt das Chlorid der δ -Chlorcapronsäure als Syrup zurück, welches durch Kochen mit Alkohol in δ -Chlorcapronsäure-äthylester $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{ClO}_2$ übergeht. Dieser siedet bei $217\text{--}221^\circ$ unter geringem Zerfall, riecht obstartig, hat $d_{20} = 1.04$, zerfällt durch Erhitzen mit Phtalimidkalium auf 180° in HCl und $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_2$ (den Ester einer ungesättigten Säure), und wird durch Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak bei $160\text{--}170^\circ$ in einen gelblichen Syrup verwandelt, welcher offenbar δ -Amidocapronsäure beziehungsweise deren Anhydrid, α_1 -Methyl- α -piperidon, darstellt, denn es lieferte bei der Zinkstaubdestillation α -Pipocolin.

Gabriel.

Ueber neue Verbindungen der Chinaalkaloide mit Aethyljodid, von Z. H. Skraup und F. Konek v. Norwall (*Monatsh. f. Chem.* 15, 37–54). Verff. theilen die bereits in *diesen Berichten* 26, 1968 kurz skizzirte Untersuchung ausführlich mit. Um die isomeren Verbindungen eines Alkaloïds mit Jodäthyl einfacher auszudrücken, stellen sie den Namen »Jodäthyl« das eine Mal vor, das andere Mal nach: so wird z. B. das aus freiem Cinchonin und Jodäthyl erhältliche farblose Product Jodäthylcinchonin, dagegen das aus Cinchoninjodhydrat und Jodäthyl entstehende gelbe Product Cinchoninäthyljodid genannt. Die beschriebenen Körper sind: Jodwasserstoffsäures Cinchoninäthyljodid, $\text{HJ} \cdot \text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{J}$, giebt bei ca. 200° Jod ab, schmilzt bei $245\text{--}250^\circ$ unter Zerfall und liefert, mit Ammoniak verrührt, Cinchoninjodäthyl, welches aus Wasser in orangegelben Nadeln anschießt, sich bei 170° schwärzt und unscharf bei 184° schmilzt. Jodwasserstoffsäures Jodäthylcinchonin bildet lichtgelbe Prismen, enthält 1 H_2O , schmilzt bei $220\text{--}222^\circ$ und entsteht, wenn man weisses Jodäthylcinchonin (Schmp. $259\text{--}260^\circ$) in verdünnter Salzsäure mit Jodkaliumpulver versetzt. — Jodwasserstoffsäures Cinchonidinäthyljodid, gelbe Prismen vom Schmp. 243° , liefert mit Ammoniak Cinchonidinäthyljodid in gelben Nadelchen vom Schmp. 175° (unter Zerfall). Jodwasserstoffsäures Jodäthylcinchonidin wird wie das entsprechende Cinchoninsalz (s. oben) bereitet, enthält 1 H_2O , bildet lichtgelbe Nadeln, wird bei $100\text{--}130^\circ$ orangegelb, bei 140 bis 150° unter Jodverlust lichtergelb und schmilzt bei 231° unter Zerfall. — Jodwasserstoffsäures Chininäthyljodid krystallisirt aus Wasser mit 3 H_2O in bräunlichgelben Blättern vom Schmp. $75\text{--}80^\circ$ oder aus Alkohol mit 3 H_2O (oder $1\frac{1}{2}$ $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$?) in tiefgelben Krystallen vom

Schmp. 234° und liefert mit Soda oder Ammoniak das Chininäthyljodid in langen Nadeln, welche 3 H₂O enthalten, bei ca. 85° erweichen, bei 93° schmelzen und sich mit Jodäthyl zu Chinindijodäthyl vom Schmp. 140° vereinigen. Jodwasserstoffsäures Jodäthylchinin bildet Nadeln oder Platten vom Schmp. circa 200°. — Chinindijodäthyl, aus weissem Jodäthylchinidin und Jodäthyl bei 100°, krystallisirt in hellgelben Prismen + 3 H₂O und schmilzt bei 134°.

Gabriel.

Ueber die Zersetzung der α_1 -Oxynicotinsäure durch nascerenden Wasserstoff, von Th. v. Smoluchowsky (*Monatsh. f. Chem.* 15, 55—71). Pyridinmono- und -dicarbonsäuren werden nach den Untersuchungen Weidel's und seiner Schüler (vergl. *diese Berichte* 26, Ref. 7) in δ -Oxylactonsäuren resp. δ -Oxydicarbonsäuren verwandelt, indem der Complex CH:N.CH in CN.O.CH₂ übergeht. Verf. hat im Anschluss hieran das Verhalten einer Oxypyridincarbonsäure, nämlich der α_1 -Oxynicotinsäure gegen dasselbe Agens geprüft: Es zeigte sich, dass der Verlauf der Reaction kein so glatter ist, wie in den früheren Fällen, und dass je nach Concentration und Alkalität verschiedene Producte in wechselnden Mengen auftreten, von welchen nur die folgenden zwei rein gewonnen werden konnten: 1) Iso- α -methylglutaconsäure, C₆H₈O₄ (= CO₂H.C(:CH₂).CH₂.CH₂.CO₂H, oder wahrscheinlicher: CO₂H.C(CH₃):CH.CH₂.CO₂H) in monosymmetrischen, wasserlöslichen Prismen vom Schmp. 121°, welche die mikrokrySTALLINISCHEN Salze C₆H₈O₄Ba und C₆H₈O₄Ag₂ liefert, ein Dibromid C₆H₈O₄Br₂ (Krystallmasse vom Schmp. 160°) giebt und zu α -Methylglutarsäure (Schmp. 77°) reducirt ist. 2) das Iso- α -methylglutaconsäureamid C₆H₉O₃N + H₂O, aus Wasser in Blättchen vom Schmp. 182—183°. — Die Natur der als Hauptproduct auftretenden syrupösen Körper konnte nicht ermittelt werden, über den Verlauf der Reaction lässt sich also nichts Bestimmtes sagen; die Entstehung der Iso- α -glutaconsäure reicht umsoweniger für eine Erklärung hin, als die Bildung dieser ungesättigten Säure in der Wasserstoff entwickelnden Flüssigkeit sehr auffallend erscheint und wahrscheinlich durch eine secundäre Reaction verursacht sein dürfte.

Gabriel

Ueber die nitrirende Einwirkung der Salpetersäure auf den Charakter gesättigter Verbindungen besitzende Kohlenwasserstoffe, von M. Konowalow (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1893, (1), 509—547). Aromatische Kohlenwasserstoffe (*diese Berichte* 26, Ref. 878). Salpetersäure vom spec. Gew. 1.075, die mit Benzol (38 ccm in 6 Röhren mit je 25 ccm der Säure) auf 125° und 130° mehrere Stunden hindurch erhitzt wurde, zeigte keine oder so gut wie keine Einwirkung. Mit Toluol entstand unter denselben Bedingungen Benzoësäure, als aber nur auf

105° etwa 5 Stunden lang erhitzt wurde, bildete sich ein Nitroproduct. Auf Aethylbenzol wirkt Salpetersäure vom spec. Gew. 1.075 gleichfalls schon bei 105° ein und man erhält gegen 63 pCt. eines schweren Oeles, dessen Ausbeute bei Temperaturen über 110° in dem Maasse abnimmt, wie die Menge der entstehenden Benzoësäure grösser wird. Die Reinigung dieses Oeles, das ein Nitroproduct von der Zusammensetzung $C_8H_9NO_2$ darstellt, misslang; durch Einwirken von concentrirter Kalilauge konnte jedoch daraus die charakteristische Kaliumverbindung $C_8H_9CK(NO_2)CH_3$ erhalten werden. Salpetersäure vom spec. Gew. 1.036 wirkt bei 105°—108° zu langsam auf das Aethylbenzol ein und bei 120°—130° erhält man nur wenig vom Nitrokörper. Die beste Ausbeute aus dem Aethylbenzol giebt eine Säure vom spec. Gew. 1.076 bei 105°—108° und zwar gegen 44 pCt. der theoretischen Menge des Nitrokörpers. Eine Grenze in der Verdünnung der Salpetersäure scheint nicht zu existiren, denn selbst eine 0.25 procentige Säure wirkt noch nitrirend auf das Aethylbenzol ein, jedoch äusserst langsam und bei höherer Temperatur. Nitrirend wirkt aber auch starke Salpetersäure, wenn man dieselbe bei Zimmertemperatur nur genügend lange (45 Tage) mit dem Aethylbenzol gleichfalls in zugeschmolzenen Röhren zusammenlässt. Versuche, durch Kochen mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1.075 in offenen Gefässen das Aethylbenzol zu nitriren, blieben erfolglos. Es ist also durchaus der durch die Anwendung der zugeschmolzenen Röhren erreichte Druck erforderlich. Um aus dem rohen Product der Nitrirung des Aethylbenzols das reine Phenylnitroäthan $C_8H_9NO_2$ zu erhalten, was durch Fractioniren allein nicht gelingt, wurde zunächst die krystallinische Kaliumverbindung dargestellt, auf welche dann in alkoholischer Lösung, unter Erwärmen, durch Einleiten von Kohlensäure eingewirkt wurde. Man erhielt dabei aber, ebenso wie beim Einwirken von verdünnter Schwefel-, Salpeter- und Essigsäure ein Gemisch von Phenylnitroäthan mit Acetophenon. Es wurde daher die wässrige Lösung der Kaliumverbindung durch Einleiten von Schwefelwasserstoff zersetzt und der Ueberschuss des letzteren durch Erwärmen im Dampfbade verjagt. Der hierbei erhaltene Nitrokörper entsprach in der That der Formel $C_8H_9NO_2$, siedete unter 25 mm Druck bei etwa 135° und zeigte das spec. Gew. 1.1367 bei 0° und 1.1143 bei 25°, also niedriger, als das des Ortho- und Paranitroäthylbenzols. Der Brechungsindex war 1.52120 und das moleculare Lichtbrechungsvermögen folglich 41.379. Ebenso leicht wie die krystallinische Kalium-, ist auch die entsprechende Natriumverbindung zu erhalten. Aus der wässrigen Lösung der letzteren fällt Kupfersulfat das amorphe, dunkelrosafarbige Kupfersalz $(C_8H_9NO_2)_2Cu$. Zu salpetriger Säure verhält sich das Phenylnitroäthan wie eine secundäre Nitroverbindung. Brom wirkte auf die freie Nitroverbindung

nicht ein, wohl aber auf deren Kaliumsalz unter Bildung des als ein schweres, gelbes Oel erscheinenden Bromids $C_8H_8BrNO_2$. Die Reduction des Phenylnitroäthans gelingt in alkalischer Lösung mit Natriumamalgam oder besser mit Zinkstaub. Das entstehende Amid bildet lange, flache Nadeln, schmilzt bei 155° , destillirt grösstentheils zwischen 186° — 189° über und bildet das Chloroplatinat $(C_8H_9NH_2HCl)_2PtCl_4$. Es ist also das beim Einwirken von Salpetersäure auf Aethylbenzol entstehende Nitroproduct zweifellos α -Phenylnitroäthan. — Die in derselben Weise ausgeführte Untersuchung der Einwirkung von Salpetersäure auf Propylbenzol ergab, dass bei Anwendung von schwacher Säure bei Temperaturen nicht über 108° hauptsächlich α -Phenylnitropropan entsteht, das sich von den anderen Reactionsproducten leicht durch concentrirte Kalilauge (1 Th. auf 2 Th. Wasser) trennen lässt. Die beiden anderen isomeren Phenylnitropropane entstehen nur in ganz unbedeutender Menge und unterscheiden sich von dem α -Phenylnitropropan durch die viel leichtere Löslichkeit ihrer Kaliumsalze in concentrirter Kalilauge. Als Resultat der Untersuchung über die Einwirkung von Salpetersäure auf Pseudocumol ist anzuführen, dass dabei, ebenso wie bei den anderen Kohlenwasserstoffen, die Seitenketten nitrirt werden, indem natürlich primäre Nitroverbindungen entstehen und zwar Gemische von zwei Xylylnitromethanen $C_9H_{11}NO_2$. —

Jawein.

Isomere Octonaphtensäuren, von W. Markownikow (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1893 [1], 631 — 654). Diese Säuren wurden durch Reduction der Toluylsäuren in ebenderselben Weise erhalten, wie die einfachste der Naphtensäuren aus der Benzoësäure (*diese Berichte* 25, 3355). An Stelle des Caprylalkohols wurde jedoch als Lösungsmittel Amylalkohol angewandt, in dessen siedender Lösung die Toluylsäuren durch Natrium reducirt wurden. Nach jedesmaliger Behandlung mit Letzterem und dem Ansäuern mit Schwefelsäure wurde die alkoholische Lösung des Säuregemisches bis zur Siedetemperatur des Amylalkohols der Destillation unterworfen, weil dadurch die Entfernung des Wassers leichter, als durch Stehenlassen mit wasserfreiem Glaubersalz zu erreichen war. Zuletzt wurde der Amylalkohol abdestillirt und das Reductionsproduct direct durch Schwefelsäure ausgeschieden, mit niedrigsiedendem Petroleumäther ausgezogen, die Lösung durch entwässertes Glaubersalz getrocknet und destillirt. Orthomethylnaphtensäure, $C_8H_{10}(CH_3)CO_2H$, (Hexahydro-*o*-Toluylsäure). Zur Darstellung dieser Säure wurde die von Kahlbaum bezogene *o*-Toluylsäure zunächst fractionirt und erst die hierbei resultirende reine Säure, die unter 751 mm bei 258.5° bis 259° siedete und bei 102° schmolz, der Reduction mit Natrium unterworfen. Analog allen anderen Naphtensäuren erwies sich auch die erhaltene Oktonaphtensäure als eine sehr schwache Säure, die

sich in Wasser schwer löste, leicht dagegen in gewöhnlichem und in Petroleumäther, in Chloroform und in Alkohol. Am besten krystallisirte sie in grossen, nadelförmigen Krystallen aus Benzol. Der Schmelzpunkt ist 50—52°, der Siedep. 241—242° bei 746 mm. Von ihren Salzen wurden dargestellt: das des Natriums, des Calciums, $(C_8 H_{13} O_2)_2 Ca + 1\frac{1}{2} H_2 O$, des Baryums, des Zinks und des Silbers, $C_8 H_{13} O_2 Ag$. Ihr Methylester, $C_8 H_{13} O_2 CH_3$, eine aromatisch riechende Flüssigkeit, entsteht leicht durch Uebergiessen des Silber-salzes mit Methyljodid. Das Amid, $C_8 H_{13} ONH_2$, konnte jedoch nicht wie die Amide der isomeren Säuren durch Erwärmen des Methylesters mit Ammoniak erhalten werden. Es musste zunächst aus der Säure mittels Phosphorpentachlorid das Chlorid dargestellt werden, das dann durch Einleiten von trockenem Ammoniak in seine Lösung in Petroleumäther das Amid bildete, das aus wässriger Lösung in glänzenden Nadeln krystallisirte. Durch Erwärmen mit einem Ueberschuss von rauchender Jodwasserstoffsäure geht die *o*-Methylnaphtensäure in Heptanaphten über. — Metaoktonaphtensäure, $C_8 H_{10} (CH_3) CO_2 H$. Es wurden 30 g *m*-Toluylsäure, gelöst in 500 g Amylalkohol, sechsmal mit Natrium behandelt, indem auf jedes Gramm der Säure etwa 8 g davon in ziemlich grossen Stücken verbraucht wurden. Die erhaltene Metasäure unterscheidet sich von der Ortho- und Parasäure durch ihre Unkrystallisirbarkeit. Sie ist eine dicke, farblose Flüssigkeit vom spec. Gew. 1.01822 oder 1.01785 bei 0° und dem Siedep. 245°. Die Löslichkeit ist der *o*-Oktonaphtensäure analog. Auch von den Salzen wurden dieselben, wie bei der letzteren dargestellt. Das Calciumsalz enthält 4 Moleküle Wasser $(C_8 H_{13} O_2)_2 Ca + 4 H_2 O$. Der Methylester siedet bei 196—197° und geht beim Erwärmen mit gesättigter Ammoniaklösung in zugeschmolzenen Röhren leicht in das, aus Wasser in glänzenden Tafeln krystallisirende Amid über, das bei 155—156° schmilzt. — *Para*-methylnaphtensäure, $C_8 H_{10} (CH_3) CO_2 H$. Die Darstellung dieser Säure in reinem Zustande bot mehr Schwierigkeiten, als die der soeben beschriebenen Isomeren. Sie gelang aber durch Behandeln der wässrigen alkalischen Lösung der durch Reduction erhaltenen Säure mit 4 procentiger Chamäleoulösung. Die reine *p*-Oktonaphtensäure ist krystallinisch, sie schmilzt bei 110—111°, sublimirt aber schon früher, und destillirt bei 245°, wobei sie eine nicht näher erforschte Aenderung erleidet. Ihr Methylester siedet bei 192—194° und das in viereckigen, dünnen Tafeln krystallisirende Amid schmilzt bei 220 bis 221°. — Die Reductionsversuche mit der vierten isomeren Toluylsäure, der Phenyllessigsäure führten zu negativen Resultaten. — *α*-Oktonaphtensäure. Mit diesem Namen bezeichnet Verf. eine der aus dem Erdöl ausgeschiedenen Säuren. Zur Reindarstellung wurden die Methylester der letztern der fractionirten Destillation unterworfen,

aber wie oft auch dieselbe wiederholt wurde, ein constant siedender Antheil liess sich nicht isoliren. Der Antheil 187—190°, der, der Analyse nach, den fraglichen Ester hauptsächlich enthielt, wurde weiter fractionirt, dann verseift, wieder fractionirt, mit Alkali gesättigt und zuletzt die freie Säure mit Wasserdampf destillirt. Die α -Oktonaphtensäure stellt eine ölige Flüssigkeit dar, die leichter als Wasser ist, bei -20° nicht erstarrt und bei 237—238° siedet. Ihr bei 189—190° siedender Methylester ist den isomeren Estern analog und das aus ihm erhaltene Amid krystallisirt in glänzenden Täfelchen vom Schmp. 128—129°. Beim Erwärmen mit Jodwasserstoffsäure spaltet die Säure Kohlensäure ab. Jedenfalls lässt die Vergleichung der α -Oktonaphtensäure mit der Metaoktonaphtensäure keinen Zweifel an ihrer Isomerie zu und die Möglichkeit, aus derselben ein Naphten C_8H_{16} zu erbalten, das mit Brom und Aluminiumbromid Tetrabromparaxylo bildet, schliesst die Voraussetzung aus, dass diese Säure zu einer mit der Naphten-Reihe isomeren Reihe gehören könnte. Zur Ansicht, die Aschan annimmt (*diese Berichte* 25, 3661), dass die α -Oktonaphtensäure kein Hexamethylen-Derivat sei, liegt nach Verf. kein genügender Grund vor, obgleich die Structur der Säure noch nicht aufgeklärt ist. Die Eigenschaften der vier isomeren Oktonaphtensäuren und ihrer Derivate sind im Original in einer vergleichenden Tabelle übersichtlich zusammengestellt.

Jawein.

Ueber die niederen Ester der natürlichen Naphtensäuren, von W. Markownikow (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1893, [1], 654—656). Es wurden die zwischen 150 und 180° siedenden Methylester untersucht, in der Absicht, den Ester der Heptanaphtensäure zu isoliren. Durch fractionirte Destillation liess sich die Trennung nicht ausführen. Die Schwierigkeiten derselben werden wohl durch das Vorhandensein von Fettsäuren bedingt, worauf der Ueberschuss an Wasserstoff in den analysirten Estern hinweist. Die niedrig siedenden Antheile des kaukasischen Erdöls sollen, wie Verf. schon früher behauptet hat, fast ausschliesslich aus Kohlenwasserstoffen der Paraffinreihe bestehen.

Jawein.

Einwirkung von salpetriger Säure auf Pentamethyldiamin, von N. Demjanow (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1893 [1], 665—677). Die Untersuchung wurde in ebenderselben Weise ausgeführt, wie mit dem Tetramethyldiamin (*diese Berichte* 25, Ref. 912), und als Resultat ergaben sich ganz analoge Zersetzungsproducte. Reines chlorwasserstoffsäures Pentamethyldiamin wurde durch Zerreiben mit salpetrigsaurem Silber in das salpetrigsaure Salz übergeführt, welches dann, nach dem Abfiltriren vom Chlorsilber, in 10-procentiger Lösung durch Erwärmen im Paraffinbade der Zersetzung unterworfen wurde. Beim Durchleiten der gasförmigen Reactionsproducte durch Brom bildete sich ein Bromür, das nach dem Aus-

waschen mit Petroleumäther aus Alkohol in sechsseitigen Tafelchen vom Schmp. 86—87° krystallisirte und der Formel $C_5H_8Br_4$ entsprach. Die Structur desselben, sowie die des entsprechenden Kohlenwasserstoffes C_8H_{12} blieb unaufgeklärt. Die mit Wasserdampf aus dem Paraffinbade abdestillirten Reactionsproducte gaben beim Versetzen mit Potasche eine dunkelrothe, ölige Schicht, die mit Potasche getrocknet und fractionirt wurde. Der zwischen 82° und 87° übergehende Antheil bestand hauptsächlich aus dem Glycoloxyde, $C_5H_{10}O$ und aus dem Antheile 132—136°, der etwas Ammoniak enthielt, wurde nach dem Behandeln mit Salzsäure, dem Trocknen und nochmaliger Destillation zwischen 133 und 136° ein farbloses Oel von unangenehmem Geruch und dem spec. Gew. 0.8671 bei 0° erhalten. Analyse und Dampfdichtebestimmung führten zur Formel $C_5H_{10}O$. Mit Brom vereinigte es sich gierig und die mittels des Chromsäuregemisches ausgeführte Oxydation, sowie die Bestimmung der Geschwindigkeit der Esterbildung ergab, dass ein ungesättigter Alkohol von primärem Charakter vorlag. Der nach dem Entfernen dieses Alkohols, des Glycoloxyds und des Kohlenwasserstoffes zurückgebliebene braune Reactionsrückstand enthielt hauptsächlich Glycole, die zwischen 228—238° übergangen. Ihre Menge betrug etwa 26 g aus 185 g chlorwasserstoffsäuren Pentamethyldiamins. Durch Destillation unter vermindertem Drucke wurde daraus das Pentamethylenglycol, $C_5H_{12}O_2$, ausgeschieden, dessen Bromür, $C_5H_{10}Br_2$, eine farblose, bei 208—214° siedende Flüssigkeit darstellte. Als Beweis, dass das aus Pentamethyldiamin entstehende Glycol in der That Pentamethylenglycol enthält, führt Verf. an, dass sowohl Perkin (*diese Berichte* 26, 2246), als auch er selbst beim Einwirken von Pentamethylenbromid auf Malonsäureester den Ester $C_{19}H_{32}O_8$ erhielten, der beim Verseifen und Zersetzen der Säure durch Erhitzen Azelaänsäure gab, der die normale Structur zugeschrieben wird. Neben dem Ester erhielt Verf. noch eine krystallinische Dicarbonsäure, $C_8H_{10}(CO_2H)_2$.

Jawein.

Einwirkung von salpetriger Säure auf Trimethyldiamin, von N. Demjanow (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1893 [1], 677 bis 680). Beim Erwärmen des salpetrigsäuren Salzes des Trimethyldiamins im Paraffinbade (s. das vorhergehende Referat) fand eine reichliche Ausscheidung von Gasen statt, die mit Brom ein dem Kohlenwasserstoffe C_3H_4 entsprechendes Bromür gaben. Das wässrige Destillat enthielt Allylalkohol und der braune Rückstand im Paraffinbade Glycole, deren Hauptmenge zwischen 200—210° überdestillirte. Das aus dem Glycol dargestellte Bromür entsprach, der Brombestimmung nach, der Formel $C_3H_6Br_2$. Aethylenglycol hatte sich nicht gebildet. Alle bis jetzt untersuchten Diamine geben also beim Einwirken von salpetriger Säure ganz analoge Reactionsproducte.

Jawein.

Einwirkung von Brom auf Diallyl, von K. Krassusky (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1893, [1], 619—626). In Anbetracht der über die Reaction zwischen Brom und Diallyl vorhandenen, einander widersprechenden Angaben unterwarf Verf. sie einer neuen Untersuchung. Das Diallyl stellte er durch Destillation von Allyljodid mit Natrium, nicht in einem Kolben aus Glas, sondern aus Kupfer dar und erzielte hierdurch eine Ausbeute von 87 pCt. der theoretischen. Zu einer durch Eis gekühlten Lösung des Diallyls in Aether oder Chloroform wurde das Brom tropfenweise zugesetzt und nach 10stündigem Stehen im Dunkeln und dem Verdunsten des Lösungsmittels das entstandene feste Bromür von dem flüssigen, in Schnee und Salz nicht erstarrenden Bromür getrennt. Letzteres wurde in Alkohol gelöst und durch Wasser fractionirt gefällt, wobei die erste Fällung noch festes Bromür gab. Das aus dem Filtrat von diesem durch viel Wasser ausgeschiedene und mit Aether aufgenommene, flüssige Bromür wurde durch fractionirte Destillation unter einem Druck von 19 mm in neun, zwischen 100° und 193° übergehende Antheile getrennt. Bei 182° begann sich Bromwasserstoff auszuschcheiden. In den einzelnen Antheilen wurde nun der Bromgehalt bestimmt. Derselbe erwies sich geringer, als die von dem Diallyltetrabromür, $C_6H_{10}Br_4$, geforderte Menge. Einige Antheile zeigten den dem Tribromür zukommenden Bromgehalt und der erste Antheil entsprach sogar dem Dibromür. Verf. zieht daher den Schluss, dass das von ihm erhaltene flüssige Bromür seiner Zusammensetzung nach nicht dem Diallyltetrabromür entspricht. Zum Vergleiche hatte er ausserdem letzteres nach der Methode von Ciamician und Anderlini (*diese Berichte* 22, 2497) dargestellt. Seiner Ansicht nach muss diesen Forschern die Trennung des flüssigen Diallyltetrabromürs von dem festen nicht vollständig gelungen sein.

Jawein.

Zur Frage von der Constitution der Alkaliverbindungen des Phenolphthaleines, von E. Hjelt (*Chem.-Ztg.* 1894, 3.) H. E. Armstrong ist geneigt, bei den gefärbten Alkalisalzen der Phtaleine, wenigstens bei Phenolphthalein eine chinonartige Bindungsweise anzunehmen. Diese setzt voraus, dass der Phtalidring (Lactonring) durch Alkali leicht gesprengt werde. Die vom Verf. ausgeführte Hydrolyse des Phtalids und des Meconins zeigen aber, dass dieselbe träger verläuft als die der aliphatischen Lactone. Nach der Formel $Ac = \frac{x}{(A-x)t}$, worin t = Minuten, wurde gefunden für Phtalid $Ac = 0.0674$ ($A = 10.1$) und für Meconin $Ac = 0.0298$ ($A = 11.2$). Die dem Phenolphthalein entsprechende Oxysäure ist unbekannt und vermuthlich nicht existenzfähig. Sonach und angesichts der ausserordentlichen Empfindlichkeit der Phenolphthaleinreaction scheint Armstrong's Annahme unbegründet zu sein.

Schertel.

Ueber die Nitrite einiger Amine, von W. A. Noyes (*Americ. Chem. Journ.* 15, 539—546; vergl. *diese Berichte* 25, 798). Diäthyl-

carbinamin $\begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix} > \text{CHNH}_2$. Diäthylketon wurde mit einer wässrigen Lösung von Hydroxylaminchlorid und Natriumhydroxyd in Flasche eine Stunde lang geschüttelt, das gebildete Oxim mit etwas Aether aus der Lösung ausgezogen, die ätherische Lösung über Chlorcalcium getrocknet und destillirt bis die Temperatur auf 150° gestiegen war. Das zurückbleibende, fast reine Oxim wurde mit absolutem Alkohol und Natrium zu dem Amine reducirt. Das Amin wird in einem Dampfströme aus der alkalischen Lösung abdestillirt. Das Verfahren giebt nahezu theoretische Ausbeute und scheint allgemeinerer Anwendung fähig. Das Amin siedet bei 89—91°; es bildet eine farblose leicht bewegliche Flüssigkeit von durchdringendem Ammoniakgeruch. Es absorbirt Kohlensäure aus der Luft und mischt sich in allen Verhältnissen mit Wasser unter starker Wärmeentbindung. Das spec. Gew. der Base ist 0.7487 bei 20°. Das Chlorid ist leicht löslich und krystallisirt in Nadeln, die bei 216° schmelzen. Leitet man wasserfreie salpetrige Säure in die Lösung der Base in wasserfreiem Aether, so scheiden sich weisse Nadeln des Nitrites aus. Dieselben sind äusserst zerfliesslich. In verdünnter Lösung (1:2000) kann das Salz längere Zeit ohne merkliche Zersetzung im Sieden erhalten werden, beim Eindampfen zur Trockne erfolgt aber völlige Zersetzung. — Dipropylcarbinamin, aus Dipropylketon nach gleichem Verfahren wie Diäthylcarbinamin dargestellt, bildet eine farblose, nach Ammoniak riechende, in Wasser wenig lösliche Flüssigkeit, welche bei 139°—140° siedet und das spec. Gew. 0.7667 besitzt. Das in Wasser leicht lösliche Nitrit wird beim Kochen seiner concentrirten Lösung rasch zersetzt. — Diisobutylcarbinamin stellt eine farblose, stark nach Ammoniak riechende, in Wasser fast unlösliche Flüssigkeit (Siedep. 166°—167°, spec. Gew. 0.772 bei 20°) dar, welche an der Luft sich in Carbonat verwandelt. Das Nitrit wird aus der concentrirten Lösung des Chlorides durch Natriumnitrit gefällt. Erwärmt man die concentrirte Lösung gleicher Aequivalente beider Salze auf dem Wasserbade, so erfolgt Zersetzung des grössten Theiles des Nitrits. Das Nitrit des Hexamethylen-diamins wird beim Erwärmen nur theilweise zerlegt. Eine Mischung von Dihydromesoanthraminchlorhydrat mit Natriumnitrit wird unter gleichen Umständen grösstentheils in Anthracen verwandelt, Diphenylcarbinamin in Diphenylcarbinol. Schertel.

Die Reactionen der Natriumalkoholate mit Tribromtrinitrobenzol. II Abhandlung, von Loring Jackson und W. H. Warren (*Americ. Chem. Journ.* 15, 607—642; vergl. *diese Berichte* 24, Ref. 359). Wird eine Lösung von 10 g Tribromtrinitrobenzol in trockenem

Benzol mit der alkoholischen Lösung von Natriumäthylat (1.2 g Na enthaltend) versetzt, so erhält man eine orangerothe Flüssigkeit, welche man über Nacht in verschlossener Flasche stehen lässt und dann zur Trockne eindampft. Der Rückstand wird mit Wasser gewaschen und aus Alkohol krystallisiert. Die ersten Krystalle bestehen aus Tribromnitroresorcin-diäthyläther (Schmp. 101°), die späteren aus Trinitrophloroglucin-triäthylester. Diese bilden lange, schmale, weisse Tafeln, die an der Luft braun werden und bei 119°—120° schmelzen. Gegen starke Säuren ist die Verbindung sehr beständig. Wird nicht besondere Vorsicht zum Ausschlusse atmosphärischer Feuchtigkeit angewendet, so entstehen durch secundäre Reaction aus Trinitrophloroglucin-triäthylester der Diäthyläther des Trinitrophloroglucins $C_6(O C_2 H_5)_2 OH (NO_2)_3$ — kurze, strohgelbe Prismen mit quadratischer Endfläche, die bei 89° schmelzen — und Trinitrophloroglucin. Zwei Vorgänge sind es, welche bei der Reaction zwischen Tribromtrinitrobenzol und Natriumäthylat sich abspielen: 1) $C_6 Br_3 (NO_2)_3 + 3 Na O C_2 H_5 = C_6 (O C_2 H_5)_3 (NO_2)_3 + 3 Na Br$ und 2) $C_6 Br_3 (NO_2)_3 + 2 Na O C_2 H_5 = C_6 Br_3 N O_2 (O C_2 H_5)_2 + 2 Na N O_2$. Der zweite Vorgang nimmt dann überhand, wenn Alkohol ausschliesslich als Lösungsmittel genommen wird. — Bei der Einwirkung von Natriumäthylat auf Tribromtrinitrobenzol entsteht neben dem bei 126° schmelzenden, in Wasser unlöslichen Tribromnitroresorcin-dimethyläther noch der wasserlösliche Dimethyläther des Trinitrophloroglucins, welcher gelbliche, lange, dünne Nadeln bildet, die bei 77°—78° schmelzen. — Natriumpropylat und Tribromtrinitrobenzol, beide in Benzol gelöst, reagiren auf einander unter Bildung von Tripropyläther des Trinitrophloroglucins. Derselbe krystallisiert in gestreiften Tafeln, welche unter dem Mikroskope aus Prismen gebildet scheinen, die mit ihren Längsseiten aneinander gewachsen sind. Dieselben bräunen sich an der Luft und schmelzen bei 109—110°; von starken Mineralsäuren werden sie nicht angegriffen. In gleicher Weise wurde der Triisopropylester dargestellt, welcher ähnlich krystallisiert und bei 130° schmilzt. Trinitrophloroglucin-tribenzylester bildet dünne, weisse, bei 171° schmelzende Nadeln. — Lässt man Natriumäthylat auf Trinitrophloroglucin-triphenylester einwirken, so erfolgt ein Austausch der drei Phenylgruppen gegen drei Aethylgruppen. — Auf Tribromnitroresorcin-diäthyläther wirkt Natriumäthylat in der Wärme unter Bildung von Bromnitroresorcin-diäthylester, einer in langen, weissen, seideartigen Nadeln krystallisirenden Substanz vom Schmp. 115°. Starke Mineralsäuren oder Natronlauge sind ohne Wirkung auf dieselbe.

Schertel.

Studien über das Eserin, von A. Petit und M. Polonowsky (*Bull. soc. chim.* (3) 9, 1008—1015). Um das Eserin in grossen,

guten Krystallen zu erhalten, löst man es in warmem Benzol und lässt die Lösung vor Luftzutritt geschützt an einem trocknen Orte verdampfen. Man erhält die Base in grossen, flachen, durchsichtigen Prismen, welche bei 105—106° schmelzen und deren Formel mit der von Vée gegebenen ($C_{15}H_{21}N_3O_2$) übereinstimmt. Das Rotationsvermögen der in Chloroform gelösten Base beträgt $a_{(D)} = -82^\circ$, der in Benzol gelösten $a_{(D)} = -126^\circ$. — Benzoësaures Eserin $C_{15}H_{21}N_3O_2 \cdot C_7H_6O_2$ bildet harte, weisse, beständige Krystalle, die bei 115°—116° schmelzen. Metakresotinsaures Eserin, $C_{15}H_{21}N_3O_2 \cdot C_8H_8O_3$, wird in luftbeständigen, in Wasser schwierig, in Aether unlöslichen Kryställchen gewonnen, welche bei 156°—157° schmelzen. Mit Citronensäure bildet Eserin nur saure Salze, welche, wie auch das Tartrat, zerfliesslich sind. Die Analyse der krystallisirbaren Salze zeigt, dass das Eserin eine einsäurige Base ist. Andererseits wird seine Löslichkeit durch kaustische Alkalien erhöht und seine alkalischen Lösungen nehmen an der Luft rasch eine tiefrothe Färbung an, wie man am Phenol und seinen Derivaten beobachtet. Mit Essigsäureanhydrid und Benzoësäureanhydrid, sowie mit Phenylisocyanat verbindet sich Eserin, mit Phenylhydrazin bildet es aber kein Hydrazon. Destillirt man Eserin mit Zinkstaub, so erhält man ein Oel und eine ammoniakalische Flüssigkeit. Diese enthält Monomethylamin, dessen Chlorhydrat nach Angabe der Verff. bei 226°—227° schmilzt. In dem Oele ist ein basisches Product, ein in Säuren unlösliches Oel und ein in kaustischen Alkalien löslicher Körper enthalten. Dieselben werden noch genauer untersucht. Wird Eserin mit Jodmethyl behandelt, so nimmt es nur ein Methyl auf. Das Jodmethylat des Eserins reagirt neutral und wird durch Kalilauge nicht zersetzt; es verhält sich in allen Reactionen wie eine Ammoniumbase. Wird es mit Kalihydrat destillirt, so liefert es kein Dimethylamin, sondern nur Monomethylamin; das Stickstoffatom, welches das Jodmethyl bindet, ist also ein anderes als dasjenige, welches man unter den Zersetzungsproducten als Methylamin findet. Verff. stellen daher für das Eserin vorläufig die Formel $C_{13}H_{17}N_2(OH)CO(NCH_3)$ auf. Die Arbeit wird fortgesetzt.

Schertel.

Ueber einige neue Tropheine, von A. Petit und M. Polonowsky (*Bull. soc. chim.* (3) 9, 1015—1018.) Benzilotropein

oder Phenylhomotropin $C_{18}H_{14}NO - CO - C \begin{matrix} \diagup C_6H_5 \\ \diagdown C_6H_5 \\ \diagdown OH \end{matrix}$ wird er-

halten, wenn man Benzilsäuremethyläther in Gegenwart von Salzsäure mit Tropin erhitzt. Es bildet harte, nicht hygroskopische Prismen und liefert mit Säuren krystallisirbare Salze. — Phenylcarbamotropein oder Uretropin. Da Tropin eine Oxyhydrogruppe enthält, so reagirt es mit isocyanurem Phenyl unter Bildung

eines Phenylurethans des Tropins $\text{CO} : \text{NC}_6\text{H}_5 + \text{HOC}_8\text{H}_{14}\text{N} =$
 $\text{CO} < \begin{matrix} \text{NHC}_6\text{H}_5 \\ \text{OC}_8\text{H}_{14}\text{N} \end{matrix}$. Dasselbe krystallisirt in durchsichtigen Prismen,
 die bei 170° schmelzen. Die mydriatischen Eigenschaften beider
 Verbindungen sollen noch untersucht werden. Succinotropein
 bildet ein Oel, welches wenig Neigung zu erstarren besitzt. Sein
 Chloraurat krystallisirt in gelben Nadeln, die über 170° schmelzen.
 Schertel.

Ueber das Isoconicin und den asymmetrischen Stickstoff.

Antwort an Hrn. Ladenburg, von L. Simon (*Bull. soc. chim.*
 [3] 9, 949—952). Verf. giebt eine ausführliche Darlegung seiner von
 Ladenburg abweichenden Anschauung der Constitution des Isoconi-
 cins. (Siehe auch *diese Berichte* 27, Ref. 81.) Schertel.

Ueber die Einwirkung von Natriummalonsäureäthylester
auf Cyanurchlorid, von W. Kolb (*Journ. f. prakt. Chem.* 49, 90—99).
 Bei der Einwirkung von Natriummalonsäureester auf Cyanurchlorid
 konnte nur ein Körper erhalten werden, in welchem 1 Chloratom des
 Cyanurchlorids durch den Rest des genannten Esters ersetzt war.
 Der Vorgang spielte sich unter Wärmeentwicklung in alkoholisch-
 ätherischer Lösung ab; beim Verdunsten derselben wirkte aber die
 Luftfeuchtigkeit zersetzend auf das ursprünglich entstandene Chlorid
 ein, und es entstand Dioxycyanurmalonsäureäthylester C_3N_3
 $(\text{OH})_2 \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$, welcher aus Wasser in Nadelchen vom
 Schmp. 181° krystallisirt und die beiden krystallinischen Silbersalze
 $\text{C}_{10}\text{N}_3\text{H}_{10}\text{Ag}_3\text{O}_6$ und $\text{C}_{10}\text{N}_3\text{H}_{12}\text{AgO}_6$ giebt; aus dem letzteren wurde
 ein Monomethylderivat dargestellt. Beim Verseifen des Esters mit
 Kalilauge wurde Dioxycyanurmalonsäure nicht erhalten; schliesst man
 ihn mit starker Salzsäure im Rohr bei 130° ein, so entsteht unter
 Kohlensäureabspaltung die in Nadeln krystallisirende Dioxycyanur-
 essigsäure, welche sich oberhalb 180° zersetzt, ohne zu schmelzen,
 und deren Silbersalz 1 Mol. H_2O enthält. Beim Behandeln mit Jod-
 methyl entsteht durch einen eigenthümlichen Vorgang Dioxycyanur-
 methyl, welches mit 1 Mol. H_2O krystallisirt erhalten wurde. In dem
 zugehörigen Silbersalze wurden $2\frac{1}{2}$ Mol. H_2O gefunden. Foerster.

Ueber Naphtolätherderivate. III. Sulfonirung des α - und
 β -Naphtoläthers, von P. Heermann (*Journ. f. prakt. Chem.* 49,
 130—134). α - und β -Naphtoläthyläther können durch Behandlung
 mit der gleichen Gewichtsmenge 96—100procentiger Schwefelsäure,
 nicht aber mit rauchender Schwefelsäure, unter gelindem Erwärmen
 sulfonirt werden. Dabei entsteht aus α -Naphtoläther 1,4-Naphtetolsulfo-
 säure, aus β -Naphtoläther 2,6-Naphtetolsulfosäure. Beim Nitriren der
 ersteren wird die Sulfongruppe durch die Nitrogruppe ersetzt; nitriert
 man aber die letztere Säure, so entsteht 1-Nitro-2,6-Naphtetolsulfo-
 säure; die zugehörige Amidosäure kann zur Herstellung grüner,
 substantiver und zugleich chromziehender, sehr echter Farbstoffe dienen.

Stereochemisches, von Seelig (*Journ. f. prakt. Chem.* 49, 134—136). Die zu vielen Einwänden Anlass gebenden Ausführungen des Verf. gipfeln darin, dass er fragt, ob mit den jetzigen stereochemischen Formeln der Chemie gedient sein könne! Bemerkt sei hier nur, dass die stereochemischen Formeln als Fortentwicklung der Structurformeln, mit denen sie auf vollkommen gleicher Grundlage stehen, in allererster Linie das verschiedene chemische Verhalten der Verbindungen zum bildlichen Ausdruck bringen sollen. Befremdlich ist es, dass dem Verf. ausser Dampfdichtebestimmungen kein Weg zur Ermittlung des Moleculargewichts bekannt zu sein scheint. Foerster.

Ueber die Vulkanisirung des Kautschuks, von C. O. Weber (*Zeitschr. f. angew. Chem.* 1894, 112—116 und 142—147). Lässt man 50 g Kautschuk und 60 g Chlorschwefel, in etwa $1\frac{1}{2}$ L trockenem Benzol gelöst, auf einander wirken, so entsteht eine Gallerte, aus welcher, wenn sie unter Benzol durch Seidengaze gepresst wird, eine weisse flockige Masse von der Zusammensetzung $C_{10}H_{16}S_2Cl_2$ erhalten wird. Dieser Körper giebt beim Erwärmen oder beim Kochen mit alkoholischem Kali Salzsäure ab und verwandelt sich dabei in eine Verbindung $C_{10}H_{14}S_2$, welche, was Unlöslichkeit und Widerstandsfähigkeit gegen chemische Angriffe anbelangt, dem vulkanisirten Kautschuk durchaus gleichkommt, während diesem gegenüber die Additionsproducte des Kautschuks mit Chlor und Brom durch die Leichtigkeit ausgezeichnet sind, mit welcher sie Halogenwasserstoff abgeben. Beim Vulkanisiren des Kautschuks mit Chlorschwefel spielt also der Schwefel die wesentlichste Rolle. Es entstehen dabei freilich bei weitem nicht so schwefelreiche Stoffe, wie sie in den oben genannten Verbindungen vorliegen; diese sind als der mit Chlorschwefel bis zur Sättigung verbundenen Kautschukkohlenwasserstoff (Polypren) aufzufassen; da aber das Molekül des Polyprens aller Wahrscheinlichkeit nach ein sehr grosses ist, so kann man sich denken, dass nur einzelne der in ihm vorkommenden Aethylenbindungen durch Chlorschwefel gesättigt sind; derartig dürften die beim Vulkanisiren des Kautschuks mit Chlorschwefel entstehenden Erzeugnisse sein. Lösungen des Polyprensulfochlorids in Kautschuk liegen in ihnen nicht vor, da sich solche Lösungen von vulkanisirtem Kautschuk sehr deutlich unterscheiden. Foerster.

Eine Erklärung der Molecularstruktur des Benzols, von B. Diamand (*Chem.-Ztg.* 18, 155—157). Verf. bildet sich eine Vorstellung über die räumliche Anordnung der Atome im Benzolmolekül, indem er von derjenigen des Acetylens ausgeht und drei Moleküle desselben in bestimmter Weise zusammentreten lässt; hieraus leitet er auch für das Naphtalin und das Anthracen Constitutionsformeln ab, auf welche aber hier ohne die der Abhandlung beigegebenen Zeichnungen nicht näher eingegangen werden kann. Foerster.

Studien über die Jodstärke-Reaction, von C. Meineke (*Chem.-Ztg.* 18, 157—160). Durch Sublimation sorgfältig gereinigtes Jod gab, in angesäuertem Wasser gelöst, dem Verf. die Jodstärkereaction, und als er aus einer Lösung von Jod in Jodkalium alles freie Jod durch Stärkelösung fällte, blieb sämtliches Jodkalium in Lösung. Diese Versuche würden gegen die Mylius'sche Auffassung (*diese Berichte* 21, 688 und Ref. 733) sprechen, dass zur Entstehung der blauen Jodstärke Jodwasserstoff bezw. ein Jodid nöthig sei, und einen wesentlichen Bestandtheil ihres Moleküls bilde. Es werden aber keine Gründe dafür angeführt, dass der erste der vorgenannten Versuche — und auch der zweite bei etwas anderer Ausführung — Mylius gerade das entgegengesetzte Ergebniss geliefert haben, wie dem Verf. Dem Referenten scheint die Möglichkeit nicht ganz ausgeschlossen, dass bei dem ersten Versuch des Verf. dem Jod doch noch etwas Jodwasserstoff anhaftete, und beim zweiten kann die Dissociation der Jodstärke das Ergebniss beeinflusst haben. Weiterhin wurde der Einfluss verschiedener Salze auf die Empfindlichkeit der Jodstärkereaction untersucht, und es zeigte sich, dass sie durch die meisten Salze — nur Kalium- und Natriumbiborat machen eine Ausnahme — gesteigert wird; hierin erwiesen sich Jodnatrium und ganz besonders Jodkalium als allen übrigen Salzen weit überlegen. (Vergl. auch *diese Berichte* 21, Ref. 298 und 479; 25, Ref. 110, 501, 724.)

Foerster.

Physiologische Chemie.

Die Aufnahme von Calciumchlorid in den Pflanzenkörper, von E. Jensch (*Zeitschr. f. angew. Chem.* 1894, 111—113). Himbeersträucher und Waldbeeren, welche auf einem zufällig mit Chlorcalciumlauge durchtränkten Boden wuchsen, zeigten auffallend grosse und leuchtend gefärbte, aber schnell vergängliche Früchte, welche nachhaltig nach Chlorcalcium schmeckten. Desgleichen erwiesen sich die Blätter und besonders die Stammtheile der genannten Pflanzen als stark chlorcalciumhaltig.

Foerster.

Analyse eines verdorbenen Käses; Gewinnung eines neuen Ptomain's, von Charles Lepierre (*Compt. rend.* 118, 476—478). Das neue, in der Kupferacetatfällung enthaltene Ptomain, $C_{16}H_{24}N_2O_4$, ist geruchlos, bitter, schwach sauer, in Alkohol und wenig in Wasser löslich, krystallisirt in Nadeln, bildet krystallisirtes Gold- und Platinsalz, zeigt $[\alpha]_D = +11.3^\circ$, ruft bei Meerschweinchen Diarrhöe hervor, wirkt aber in Gaben von 5 cg subcutan nicht merklich giftig.

Gabriel.