

Veränderung tritt aber jedesmal ein, wenn man kryoskopische Anomalien feststellen kann. Ostwald's Kritik gegenüber hält er die Richtigkeit seiner Beobachtungen an Benzollösungen aufrecht. Die Lösungen neutraler Weinsäureester in Benzol röthen Lakmus. Eine weitere Stütze seiner Ansichten erblickt Verf. in dem Umstande, dass in den Fällen, in welchen das Lösungsmittel keinen Einfluss auf das Rotationsvermögen übt, der Werth von $(\alpha)_D$ stets unabhängig von der Concentration der Lösung erscheint und ebenso der Gefrierpunkt. Wenn dagegen durch das Lösungsmittel das Rotationsvermögen geändert wird, so verändert sich der Werth $(\alpha)_D$ auch mit der Concentration.

Schertel.

Organische Chemie.

Ueber Tribromacetonitril und einige Abkömmlinge des polymeren Trichloracetonitrils, von C. Broche (*Journ. f. prakt. Chem.* 50, 97—118). Zur Darstellung des Tribromacetonitrils wurde Tribromessigsäure in ihren Aethylester umgewandelt und dieser dadurch, dass er, mit überschüssigem wässrigem Ammoniak unterschichtet, längere Zeit bei sehr niederer Temperatur stehen blieb, fast quantitativ in Tribromacetamid (Schmp. 120^0) übergeführt; dieses gab dann in Antheilen zu 20 g mit je 50 g Phosphorsäureanhydrid destillirt, Tribromacetonitril, eine dunkelrothe, sehr leicht das Amid zurückbildende Flüssigkeit vom Schmp. 170^0 . Diese kann leicht durch trocknes Salzsäuregas, schwieriger durch Jodwasserstoff, nicht aber durch Bromwasserstoff in das polymere Tribromacetonitril, $(CN.CBr_3)_3$, verwandelt werden, welches aus heissem Alkohol in weissen, büschelförmigen Nadeln vom Schmp. 129^0 krystallisirt. Durch geeignete Einwirkung von Ammoniak, Methylamin oder Anilin können in dem Körper eine oder zwei CBr_3 -Gruppen durch die Amidogruppe bzw. substituirte Amidogruppen ersetzt werden, und es entstehen so gut krystallisirende Körper. Unter dem Einfluss des Phenylhydrazins wurde unter gewissen Bedingungen aus dem polymeren Tribromacetonitril die Verbindung $CN.CBr_3[(CN)_2:N_2HC_6H_5]$ (Schmp. 210^0) gewonnen. Salpetrige Säure zerstört das Monamid des polymeren Tribromacetonitrils; es gelang jedoch nicht, irgend ein gut gekennzeichnetes Zersetzungsproduct zu fassen. Auch polymeres Trichloracetonitril wird in alkoholischer Lösung durch salpetrige Säure vollkommen zerlegt, und es entsteht Oxalsäure; in Chloroform gelöst, giebt es jedoch bei dieser Reaction zur Entstehung eines Körpers Veranlassung,

1662) kürzlich als Isopyrazolon beschriebene Körper vom Schmp. 165° ein polymeres Pyrazolon sei.

Foerster.

Ueber Phenylisoxazonimid, von R. v. Rothenburg (*Journ. f. prakt. Chem.* 50, 231). Bezieht sich auf die von E. v. Meyer (*diese Berichte* 27, Ref. 570) gemachte Bemerkung.

Foerster.

Ueber β -Bromchinolin und γ -Bromchinolin, von Ad. Claus und H. Howitz (*Journ. f. prakt. Chem.* 50, 232—239). Wird Kynuren (γ -Oxychinolin) mit nur wenig mehr als der berechneten Menge Phosphorpentabromid nicht zu lange und nicht über 120—130° im Oelbade erhitzt, so entsteht neben reichlichen Mengen eines Dibromchinolins vom Schmp. 82°, welches unter Umständen als einziges Reactionsproduct auftritt, γ -Bromchinolin in untergeordneter Menge. Man giesst das Reactionsproduct in Eiswasser, wodurch das Dibromchinolin flockig ausgeschieden wird, übersättigt das Filtrat mit Soda und treibt das Monobromchinolin mit Wasserdampf über; es erstarrt im Exsiccator krystallinisch; versucht man es zu destilliren, so geht es zum Theil in das oben erwähnte Dibromchinolin über. Das Jodmethylat des Monobromchinolins bildet kurze gelbe Prismen vom Schmp. 265—270°; wird letzteres selbst mit Salzsäure auf 150° erhitzt, so geht es glatt wieder in Kynuren über, wodurch es als γ -Bromchinolin sicher gekennzeichnet ist. Ein weiterer Beweis hierfür lässt sich dadurch erbringen, dass man auch von der Cinchoninsäure aus zu diesem Monobromchinolin gelangen kann, wenn man zunächst deren Amid (Schmp. 181°) darstellt und dieses durch Brom und Alkali in γ -Amidochinolin überführt. Letzteres krystallisirt aus heissem Wasser oder aus Weingeist in feinen Nadeln vom Schmp. 70°; seine Diazotirung gelingt nur, wenn man es in Schwefelsäurehydrat löst, die Lösung unter Eiskühlung vorsichtig mit Natriumnitrit versetzt und 4—5 Stunden sich selbst überlässt. Trägt man diese Lösung in der üblichen Weise in eine Kupferbromürlösung ein, so erhält man dasselbe Bromchinolin, welches aus Kynuren gewonnen wurde. Löst man γ -Amidochinolin aber in concentrirter Bromwasserstoffsäure und setzt Natriumnitrit hinzu, so findet nur einfache Bromirung statt, und es entsteht β -Brom- γ -amidochinolin, welches sich neben γ -Amidochinolin auch bei der Einwirkung von Brom und Alkali auf Cinchoninsäureamid bildet; es krystallisirt in unzersetzt sublimirenden Nadelchen vom Schmp. 203°. Wird nun dieser Körper in Schwefelsäurehydrat diazotirt und durch Behandeln der dabei erhaltenen Lösung mit Alkohol die Diazogruppe durch Wasserstoff ersetzt, so erhält man β -Bromchinolin, welches aus dem eingedampften und alkalisch gemachten Reactionsproducte mit Wasserdampf übergetrieben wird. Es ist identisch mit dem bisher irrthümlicher Weise als γ -Bromchinolin bezeichneten Körper, welcher durch unmittelbares Bromiren des Chinolins erhalten wurde.

Foerster.

Ueber die beiden isomeren Formen des Diazobenzolkaliumsulfits, von Ad. Claus (*Journ. f. prakt. Chem.* 50, 239—240). Verf. glaubt, dass die beiden von Hantzsch (*diese Berichte* 27, 1726) jüngst als stereoisomer beschriebenen benzoldiazosulfonsauren Kalisalze structurisomer sind und vom Kaliumsulfid, $\text{KO} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{K}$, durch Ersatz des einen oder des anderen Kaliumatoms durch den Benzoldiazorest sich ableiten. Vergl. hierzu Hantzsch, *diese Berichte* 27, 2099.

Foerster.

Die Cis- und Trans-Formen der 1.2-Tetramethyldicarbonsäure und der 1.2-Pentamethyldicarbonsäure, von W. H. Perkin jun. (*Journ. Chem. Soc.* 1894, 572—591). Während Verf. früher bei der Untersuchung der Tetramethyldicarbonsäure (*diese Berichte* 19, 2038), diese Säure nur in einer Form erhielt, sind nach der Theorie für dieselbe eine Cis- und Trans-Form möglich. Verf. hat nun diese auch aufgefunden, nachdem es ihm gelungen war, ein Verfahren zur Herstellung grösserer Mengen der 1.2-Tetramethyldicarbonsäure auszuarbeiten. Die Lösung von 9.2 g Natrium in 120 ccm absoluten Alkohols wird in einer Druckflasche mit 64 g Malonsäureäther und 21 g Aethylenchlorid gut vermischt und darin 8 Stunden auf 100° erhitzt. Man verdampft den Alkohol, löst die zurückbleibende Salzmasse in Wasser, schüttelt mit Aether dreimal aus und fractionirt den aus der getrockneten ätherischen Lösung hinterbleibenden Rückstand bei 40 mm Quecksilberdruck. Die bis 150° übergehenden Antheile enthalten 50 v. H. an Malonsäureäther und dienen aufs Neue als Ausgangsmaterial; dadurch wird bemerkenswerther Weise bei den späteren Darstellungen die Menge an entstehendem Butantetracarbonsäureäther sehr erheblich gesteigert. Dieser befindet sich in den über 150° siedenden Antheilen des rohen Reactionsproductes und wird aus diesen in Gestalt der (unter 40 mm Druck) bei $230—250^\circ$ siedenden Fraction abgeschieden. 35 g desselben werden nun mit Hülfe von 5 g Natrium und 18 g Brom in Tetramethylentetracarbonsäureäther verwandelt, welcher mit Barytwasser auf dem Wasserbade verseift wird. Das dabei ausgeschiedene Baryumsalz wird durch die genau nöthige Menge Schwefelsäure zersetzt, und aus ihrer wässrigen Lösung scheidet sich die Tetramethylentetracarbonsäure in schönen Krystallen ab, welche 2 Mol. Krystallwasser enthalten. Wird diese Säure im Oelbade auf 200° erhitzt, bis keine Kohlensäure mehr entweicht, darauf der Rückstand mit seiner dreifachen Raummenge an Acetylchlorid behandelt, dieses nebst entstandener Essigsäure abdestillirt und das Reactionsproduct nunmehr unter 160 mm Druck fractionirt, so erhält man dabei das bei $210—212^\circ$ übergehende Anhydrid der Cis-Tetramethyldicarbonsäure. Es krystallisirt aus Acetylchlorid in schönen Krystallen vom Schmp.

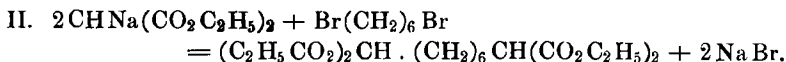
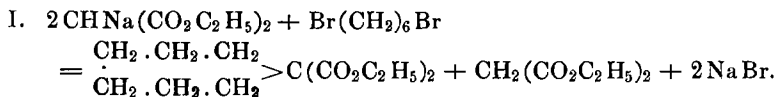
77°, siedet unter gewöhnlichem Druck unzersetzt bei 270—273° und geht beim Auflösen in heissem Wasser in Cis-Tetramethylendicarbonensäure über, welche aus dieser Lösung über Schwefelsäure in grossen durchsichtigen Tafeln krystallisirt (Schmp. 137 — 138°). Ihr Methyläther siedet bei 225°, ihr Aethyläther bei 238 — 242°. Ersterer geht, wenn er 24 Stunden mit starker Ammoniaklösung in Berührung ist, in das Diamid der Säure über, welches aus heissem Wasser in Prismen vom Schmp. 228° krystallisirt. Wird das Anhydrid der Säure kurze Zeit mit Anilin gekocht, so erhält man das durch seine Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnete Phenylimid der Tetramethylendicarbonensäure (Schmp. 127°). Erhitzt man die Cis-Säure 3—4 Stunden mit starker Salzsäure auf 190°, so geht sie in Trans-Tetramethylendicarbonensäure über, welche aus der heissen salzsauren Lösung in Nadeln vom Schmp. 131° krystallisirt. Während die Cis-Säure nur wenige Minuten mit Acetylchlorid gekocht zu werden braucht, um in ihr Anhydrid verwandelt zu werden, bleibt die Trans-Säure auch bei 1-stündigem Erhitzen mit Acetylchlorid im Rohr auf 160° unverändert. Erst wenn man sie unter gewöhnlichem Druck wiederholt destillirt, spaltet sie allmählich Wasser ab, geht aber dabei in das Anhydrid der Cis-Säure über.

In ganz ähnlicher Weise wie Tetramethylentetracarbonsäureäther kann aus Pentantetracarbonsäureäther durch Behandeln mit Brom und Natrium Pentamethylentetracarbonsäureäther dargestellt werden. Wird dieser in 2—3 Raumtheilen Eisessig gelöst, und setzt man zu der Lösung 1 Raumtheil Schwefelsäure und 1 Raumtheil Wasser und kocht das Ganze 2 Tage am Rückflusskühler, so geht der genannte Aether alsbald in Trans-Pentamethylendicarbonensäure über, welche aus dem Reactionsproduct herauskrystallisirt, nachdem man durch einen Dampfstrom alle Essigsäure vertrieben hat. Sie bildet, aus Wasser unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt, ein krystallinisches Pulver vom Schmp. 160°. Im Rohr bei 100° wird die Säure durch Acetylchlorid nicht verändert, erst bei 140° wird sie dadurch anhydrisirt, es entsteht dabei aber nur das Anhydrid der Cis-Pentamethylendicarbonensäure. Hier sowohl wie bei der Trans-Tetramethylendicarbonensäure gelang die Darstellung eines Anhydrids der Trans-Säure trotz vielfacher Versuche nicht, ebenso wie das Anhydrid der Trans-Trimethylendicarbonensäure nicht erhalten werden konnte, während diejenigen der Trans-Hexahydroptalsäure und der Trans-Dimethylbernsteinsäure leicht darstellbar sind. Das Anhydrid der Cis-Pentamethylendicarbonensäure entsteht am besten, wenn man die Trans-Säure 2 Stunden mit Essigsäureanhydrid behandelt und das erhaltene Product unter 160 mm Druck fractionirt; bei 220° geht dann das Anhydrid über und wird zur völligen Reinigung aus etwas Essigsäureanhydrid umkrystallisirt; es bildet breite Prismen vom Schmp. 73°.

Durch Kochen mit Anilin geht es in das Phenylimid der Pentamethylendicarbonsäure über, welches aus heissem Wasser in Nadeln vom Schmp. 89° krystallisirt. Löst man das Anhydrid in Kalilauge und säuert die concentrirte Lösung an, so krystallisirt die Cis-Pentamethylendicarbonsäure in langen Nadeln vom Schmp. 140° aus. Beim Erhitzen auf 150 — 160° oder bei 100° unter dem Einflusse des Acetylchlorids geht sie glatt in ihr Anhydrid über, und bei zweistündigem Erhitzen mit starker Salzsäure im Rohr auf 180° wird sie vollständig in die Trans-Säure verwandelt. Foerster.

Hexamethylendibromid und die Einwirkung von Natrium und von Natriummalonsäureester auf dasselbe, von E. Haworth und W. H. Perkin jun. (*Journ. Chem. Soc.* 1894, 591—602). Wird Chlorbrompropan mit einer alkoholischen Lösung von Natriumäthylat versetzt, das Reactionsproduct in Wasser gegossen, das ausgeschiedene Oel diesem mit Aether entzogen und nach dem Verdunsten des letzteren fractionirt, so erhält man das zwischen 130 und 135° siedende Chloräthoxypropan, $\text{Cl}(\text{CH}_2)_3 \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$. Auf ganz ähnliche Weise, jedoch in etwas besserer Ausbeute, entsteht das bei 116 — 118° siedende Chlormethoxypropan. Von dieser oder der vorigen Verbindung aus gelangt man zum Hexamethylendibromid, indem man ihre heisse Lösung in Petroleumäther mit Kalium behandelt und das dabei entstehende Oel abscheidet und fractionirt, wobei die über 150° siedenden Antheile (wenn man vom Chlormethoxypropan ausging) im Wesentlichen aus Dimethoxyhexan bestehen. Dieses kocht man nun zunächst einige Stunden mit rauchender Bromwasserstoffsäure, scheidet das dabei entstehende Product ab und erhitzt es mit Bromwasserstoffsäure im Rohr auf 150 — 160° . Das schliesslich in nur geringer Ausbeute erhaltene Oel wird unter 20 mm Quecksilberdruck destillirt; der zwischen 125 und 150° siedende Hauptbestandtheil ist Hexamethylendibromid, welches mit dem kürzlich von Salonina (*diese Berichte* 26, 2987) dargestellten Hexamethylenbromid identisch ist. Mit Kaliumcarbonatlösung gekocht geht es in das bei 235 — 240° siedende Hexamethylenglycol über; wird es in Metaxylollösung mit Natrium gekocht, so entsteht ein bei 77 — 80° siedender Kohlenwasserstoff C_6H_{12} , aller Wahrscheinlichkeit nach Hexamethylen. Kocht man Hexamethylenbromid in alkoholischer Lösung mit Natriummalonsäureester und theilt das dabei entstehende Oel durch Destillation unter 40 mm Druck in 2 Fractionen, welche zwischen 130 und 220° bzw. 220 und 290° sieden, so enthält die erstere ausser Malonsäureester noch Heptamethylendicarbonsäureester. Dieser wird verseift; die abgeschiedene Säure spaltet beim Erhitzen Kohlensäure ab und geht in die bei 248 — 250° siedende Heptamethylencarbonsäure über; eine nähere Untersuchung derselben wurde durch

die geringe Menge, welche bisher von ihr zur Verfügung stand, ausgeschlossen. In der höher siedenden der oben genannten Fractionen liegt im Wesentlichen Oktan- $\omega_2\omega_2$ -tetracarbonsäureäthyläther (Sdp. 277—280° unter 40 mm Druck) vor. Die Einwirkung des Natriummalonsäureesters auf Hexamethylenbromid vollzieht sich also gleichzeitig nach folgenden beiden Gleichungen:



Durch Verseifung geht der Oktantetracarbonsäureäther in eine ölige Säure über, welche bei 200° Kohlensäure abspaltet und Sebacin-säure bildet. Da deren Constitution als die einer Oktan- ω_1 -dicarbonsäure festgestellt ist, ist damit bewiesen, dass die aus den Entstehungsweisen abgeleiteten Formeln der vorbeschriebenen Körper die richtigen sind. Der Oktantetracarbonsäureäther giebt eine Natrium-Verbindung; diese giebt aber unter dem Einfluss von Jod keine Oktomethylenverbindung, sondern dieses führt zur Entstehung von Sebacin-säure, ähnlich wie z. B. auch aus Heptantetracarbonsäureäther durch Natriumäthylat und Jod keine Heptamethylenverbindung entsteht.

Foerster.

Ueber das Jalapin (Scammonin), von Th. Poleck (*Arch. d. Pharm.* 232, 315—320). In Fortsetzung seiner Discussion mit Spigatis (*diese Berichte* 27, Ref. 511) hält Verf. seine früheren Angaben aufrecht. Bei dieser Gelegenheit wird darauf hingewiesen, dass die Spaltung des Jalapins in Zucker und Jalapinsäure die Verdoppelung der früher für die Jalapinsäure aufgestellten Formel erforderlich macht und letzterer demzufolge die Zusammensetzung $\text{C}_{34}\text{H}_{60}\text{O}_{18}$ zukommt.

Freund.

Zur Kenntniss des Espentheers, von W. Adolphi (*Arch. d. Pharm.* 232, 321—328). Der untersuchte Theer, welcher von *Populus tremula* her stammt, enthält Fettsäuren, Phenole und Kohlenwasserstoffe. Den Hauptbestandtheil der Fettsäuren bildet die Essigsäure, neben welcher sich Propion-, Butter-, Valerian- und Capronsäure nachweisen liess. Aus dem Gemenge der Kohlenwasserstoffe liess sich ein bei 38° schmelzendes Paraffin (C 85.29, H 14.63) isoliren, während die flüssig bleibenden Antheile nicht näher studirt wurden. Aus dem Gemisch der Phenole, welche mit Hülfe der Pikrate gereinigt, bei 202—228° siedeten, wurde bisher nur Guajacol isolirt.

Freund.

Beobachtungen über das Oxalendiamidoxim, von A. F. Holleman (*Rec. trav. chim.* 13, 80—87). Versuche, durch

Oxydation des Oxalendiamidoxims zum Diamidglyoximperoxyd, $\text{NH}_2 \cdot \overset{\cdot\cdot}{\text{C}} \cdot \overset{\cdot\cdot}{\text{C}} \cdot \text{NH}_2$, zu gelangen, führten zu keinem Ergebniss.
 $\text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{O} \cdot \text{N}$

Doch wurden bei den dahin zielenden Versuchen einige neue Verbindungen erhalten. Das Dinitrat des Oxalendiamidoxims, $(\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_2)_2\text{HNO}_3$, wird in schönen Krystallen vermittelt kalter, concentrirter Salpetersäure gewonnen. Nach der Schotten-Baumann'schen Methode lässt sich leicht die Verbindung $(\text{NH}_2 \cdot \text{C} : \text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_7\text{H}_5\text{O})_2$, Schmp. 222°, erhalten. Das Product, welches E. Fischer gelegentlich beim Erhitzen des Diamidoxims mit Salzsäure beobachtet, aber nicht näher untersucht hat, wurde vom Verf. als Oxalenmonamidoxim, $\text{HO}_2\text{C} \cdot$

$\begin{array}{l} \text{NOH} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{NH}_2 \end{array}$, erkannt. Aus Wasser krystallisirt, schmilzt der Körper bei 158°. Das Pikrat des Diamidoxims schmilzt bei 127°, das Phosphat bei 70—80°. Ferner werden noch einige Salze des Succinendiamidoxims beschrieben.
 Freund.

Ueber zwei substituirt Isoimide der Phtalsäure, von S. Hoogewerff und W. A. van Dorp (*Rec. trav. chim.* 13, 93—100). Im Anschluss an ihre früheren Untersuchungen (vergl. *diese Berichte* 26, Ref. 688) haben Verff. nunmehr auch Isoimide der Phtalsäure

von der Formel $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{C} : \text{N} \cdot \text{R} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \quad \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \end{array}$ dargestellt, welche mit den lange

bekannten Imiden, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO})_2\text{N} \cdot \text{R}$, isomer sind. Sie entstehen aus den Phtalalkylaminsäuren durch Einwirkung von Acetylchlorid, und gehen unter Wasseraufnahme sehr leicht wieder in erstere über. Das Phtalmethylisoimid wurde aus einem Gemisch von Aether und Ligroïn in Krystallen vom Schmp. 76.5—78.5° erhalten. Das Phtalbenzyliso-

imid, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{C} : \text{N} \cdot \text{C}_7\text{H}_7 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \quad \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \end{array}$, schmilzt bei 81—81.5°. Beide Verbindungen

besitzen basischen Charakter.
 Freund.

Beitrag zur Kenntniss der nitrirten aromatischen Verbindungen. V. Vergleichendes Studium der drei Dinitrobenzole, von C. A. Lobry de Bruyn (*Rec. trav. chim.* 13, 101—147). Ueber die Darstellung des Orthodinitrobenzols hat Verf. bereits Bericht erstattet (*diese Berichte* 26, 266); die Paraverbindung wurde nach Nietzki's Angaben durch Oxydation von Chinondioxim bereitet. Schmelzpunkt der *o*-Verbindung 116.5°, *p*- 172.1°, *m*- 89.72°. Spec. Gew. bei 18° *o* = 1.59, *p* = 1.625, *m* = 1.575. Die Siedepunkte der Isomeren wurden sowohl bei gewöhnlichem, wie auch bei einer Zahl von verringerten Drucken bestimmt. Die Kochpunkte der *o*-Verbindung liegen am höchsten, die des *p*-Derivates am niedrigsten. Die

Löslichkeit wurde für zehn Lösungsmittel ermittelt und dabei die Regel bestätigt gefunden, dass bei Isomeren die Löslichkeit mit der Erhöhung des Schmelzpunkts abnimmt. Was die Flüchtigkeit mit Wasserdämpfen anlangt, so ist dieselbe $o:m:p = 1.1:4.41:1.85$. Wie das *o*-Dinitrobenzol, so geht auch die *p*-Verbindung nach des Verf. Beobachtungen beim Kochen mit Alkali in das entsprechende Nitrophenol über; als Nebenproduct entsteht in letzterem Falle etwas *p*-Dinitroazoxybenzol, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} - \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$, vom Schmp.



211^o, während das *m*-Derivat sich ausschliesslich in *m*-Dinitroazoxybenzol vom Schmp. 143^o verwandelt. Mit methyl- oder äthylalkoholischem Alkali reagiren *o*- und *p*-Dinitrobenzol in der Weise, dass eine Nitrogruppe durch den Methoxyl- resp. Aethoxylrest ersetzt wird; die *m*-Verbindung hingegen wird dadurch zu *m*-Dinitroazoxybenzol reducirt. Durch alkoholisches Ammoniak wird das *o*-Dinitrobenzol leicht und quantitativ in *o*-Nitrانilin verwandelt; bei der Paraverbindung tritt die Reaction schwerer ein, und es entsteht neben *p*-Nitrانilin noch *p*-Nitroanisol. Die Metaverbindung wird durch Ammoniak nicht verändert. Ueber die Einwirkung der Halogene auf die drei Isomeren findet sich eine Notiz des Verf. in *diesen Berichten* 24, 3749. Nachzutragen ist nur das Verhalten gegen Jod, wobei alle drei Verbindungen eine Nitrogruppe gegen Jod austauschen. Das *o*-Jodnitrobenzol schmilzt bei 48^o.

VI. Ueber das symmetrische Trinitrobenzol und das 1.3.5-Dinitrooxybenzol, von C. Lobry de Bruyn und F. H. van Leent (*Rec. trav. chim.* 13, 148—151; vergl. *diese Berichte* 24, Ref. 79—80). Durch Kochen mit Soda geht die Trinitroverbindung in Tetranitroazoxybenzol, $(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{N} - \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2$, Schmp. 185^o, über, während



äthylalkoholisches Natron die Bildung vom 1.3.5-Dinitrophenol, $(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{OC}_2\text{H}_5)$, Schmp. 90^o, hervorruft.

Freund.

Ueber Cholin und verwandte Verbindungen mit besonderer Berücksichtigung des Muscarins von Günther Nothnagel, mitgetheilt von E. Schmidt (*Arch. d. Pharm.* 232, 261—306). Durch Neutralisation von Cholin mit Bromwasserstoffsäure und Umkrystallisiren des Verdampfungsrückstandes aus Alkoholäther wurde das Cholinbromid in rhombischen Blättern erhalten. Das in derselben Weise bereitete Jodid krystallisirte in Nadeln. Das durch Erwärmen von Cholin mit Acetylchlorid sich bildende Acetylcholin liefert ein bei 223—224^o schmelzendes Platinsalz, $(\text{Cl} \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_4\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_3\text{O})_2\text{PtCl}_4$; das entsprechende Goldsalz schmilzt bei 154—155^o. Durch Erhitzen mit Benzoylchlorid bildet sich das Benzoylderivat,

welches eine bei 206° schmelzende Platinverbindung, $(\text{Cl} \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_7\text{H}_5\text{O})_2 \text{PtCl}_4$, und ein bei 183° schmelzendes Goldsalz, $(\text{Cl} \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_7\text{H}_5\text{O}) \text{AuCl}_3$, giebt. Während Cholin, nach Beobachtungen von E. Schmidt, beim Erhitzen mit gewöhnlicher Milchsäure zwei Moleküle Wasser abspaltet und Lactocholin bildet, tritt Glycolsäure und Aethylenmilchsäure dabei nicht in Reaction. Mit Oxyisobuttersäure hingegen wurde eine Verbindung erhalten, deren Platinsalz, $\frac{\text{ClN}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_4 \text{O}}{\text{ClN}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_4 \text{O} \cdot \text{CO}} \text{>C} < \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix} + \text{PtCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, bei 221° schmilzt und bei Anwendung von Oxyvaleriansäure entstand eine ganz analog zusammengesetzte Platinverbindung, $\frac{\text{ClN} \cdot (\text{CH}_3)_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_4 \text{O}}{\text{ClN}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_4 \text{O} \cdot \text{CO}} \text{>C}_4\text{H}_8 + \text{PtCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$, vom Schmp. 223 bis 224°. Bei der Destillation liefert Cholin fast ausschliesslich Trimethylamin; nebenbei entsteht in sehr geringer Menge eine die Aldehydreactionen zeigende Substanz; das Auftreten von etwas Cholin im Destillat ist der nachträglichen Vereinigung von Trimethylamin mit gleichzeitig entstehendem Aethylenoxyd zuzuschreiben. Bei einem Versuche wurde nebenbei in kleiner Menge eine Base erhalten, die ihrem Platin- und Goldsalz nach zu schliessen, vielleicht Neurin war. Ueber die Versuche, welche das Muscarin betreffen, ist bereits berichtet worden (*diese Berichte* 26, 801).

Freund.

Ueber Aethylenester zweibasischer Säuren und Phenole, von D. Vorländer (*Lieb. Ann.* 280, 167—206). Während die Kohlensäure mit Leichtigkeit einen flüchtigen monomolecularen Aethylenester zu bilden vermag, ist eine solche Verbindung der Bernsteinsäure nicht erhältlich; es entsteht vielmehr im letzteren Falle, gleichgültig ob man vom Chlorid oder Silbersalz der Säure ausgeht oder die Bernsteinsäure selber nach Lourenço mit Glycol umsetzt, ein polymolecularer, auch im Vacuum nicht flüchtiger Aether. Dies verschiedene Verhalten bei der Aethylenesterbildung ist offenbar auf die Constitution der Säuren oder ihrer Derivate zurückzuführen; im Kohlensäurechlorid COCl_2 stehen beide Chloratome an einem, im Succinylchlorid an verschiedenen Kohlenstoffatomen. — Es hat sich gezeigt, dass die monomolecularen Ester in ihrem Verhalten von anderen Estern wenig abweichen, und dass die polymolecularen Ester nicht flüchtig und schwer krystallisirbar sind. — Die vorliegende Untersuchung erstreckt sich auf die Aethylenester der Bernstein-, Kohlen-, Fumar- und Maleinsäure, ferner des Hydrochinons und Brenzcatechins; die entsprechenden Ester der Malon- und Oxalsäure haben sich aus deren Silbersalzen nicht bereiten lassen.

1. Bernsteinsäure. Der sogenannte Aethylenester dieser Säure (Schmp. 88—90°), aus dem Silbersalz und Aethylenbromid, oder aus der Säure und Glycol, oder Succinylchlorid und Dinatriumglycolat

bereitet, ist höchst wahrscheinlich $(-\text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_2 -)_2$, Dibernsteinsäurediäthylenester. Aus Succinylchlorid und Glycol entstehen vorwiegend chlorhaltige Ester; das destillirbare Oel besteht nach der Behandlung mit Alkohol aus Aethylchloräthylsuccinat, $\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}$, und dem bei 205° [30 mm] siedenden Bernsteinsäurebischloräthylester, $\text{C}_2\text{H}_4(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl})_2$, während der Destillationsrückstand aus dem dimolecularen Aethylenester besteht. Der genannte Bischloräther kann auch aus Succinylchlorid und Aethylenchlorhydrin bereitet werden und setzt sich mit bernsteinsaurem Silber zum Dibernsteinsäurediäthylenester um. Der polymere Aethylenester wird durch Bromwasserstoff in Aethylenbromid, durch Alkali resp. Ammoniak in Bernsteinsäure resp. deren Amid, durch Phenylhydrazin in Succinylphenylhydrazid, durch Natriumäthylat in Bernsteinester verwandelt, und ist indifferent gegen Essigsäureanhydrid und unlöslich in Alkalicarbonat, also ein neutraler Ester.

2. Kohlensäureäthylenester, $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_3$, aus Phosgen und Glycol, krystallisirt aus Aether in Prismen vom Schmp. 39° , siedet bei 238° [759 mm] resp. 152° [30 mm] und ist monomolecular.

3. Fumar- und Maleinsäure. Beim Erhitzen mit Aethylenbromid entsteht aus fumarsaurem Silber ein Ester $(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_4)_2$ vom Schmp. 110° und aus maleinsaurem Silber ein zähes Gummi $(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_4)_2$; beide Producte werden durch Natriumamalgam in Eisessiglösung zu dem polymeren Bernsteinsäureäthylenester reducirt, besitzen also eine analoge Zusammensetzung. Aus Fumarsäurebischloräthylester, $\text{C}_3\text{H}_{10}\text{O}_4\text{Cl}_2$, vom Schmp. 71° und fumarsaurem Silber entsteht der oben erwähnte Aethylenester vom Schmp. 110° . Aethylenbisbromacetat, $[\text{BrCH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 -]_2$, vom Sdp. $205-206^\circ$ [30 mm], welches neben Bromessigsäure- β -bromäthylester, $\text{BrCH}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_4\text{Br}$, vom Sdp. $147-148^\circ$ [30 mm] aus Glycol und Bromacetylbromid entsteht, giebt mit molecularem Silber statt des erhofften Bernsteinsäureäthylenesters ein dickes Gummi. — Aus Glycol und Bernsteinsäureester entsteht beim Kochen Bernsteinsäureäthylloxäthylester, $\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$ vom Sdp. $182-183^\circ$ [25 mm].

4. Hydrochinon resp. Brenzcatechin werden unter Anwendung von Natriumäthylat und Aethylenbromid verwandelt in Aethylenbishydrochinon, $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OC}_6\text{H}_4\text{OH})_2$, vom Schmp. $219-220^\circ$ (unter Zerfall), neben einem alkalionlöslichen Producte resp. Brenzcatechinäthylenäther, $\text{C}_6\text{H}_4:\text{O}_2:\text{C}_2\text{H}_4$, vom Sdp. 124° [25 mm] resp. 216° [758 mm], dessen Mononitroproduct bei 121° schmilzt.

Gabriel.

Zur Kenntniss der disubstituirten Bernsteinsäuren, von H. Kirchhoff (*Lieb. Ann.* 280, 207—215). Isodibrombernsteinsäureanhydrid, welches man zweckmässig herstellt, indem man Brom mit Maleinsäureanhydrid bis zum Schmelzen des letzteren er-

wärmt, wird durch Eiswasser in Isodibrombernsteinsäure übergeführt, welche ein Salz $C_4H_2Br_2O_4Ca + 3H_2O$ in Tafeln liefert. Während Bernsteinsäure in wässriger Lösung durch etwas Uranoxydsalz im Sonnenlicht sich in Kohlensäure und Propionsäure zersetzt (Seecamp), gelingt eine analoge Spaltung weder bei Dibrombernsteinsäure, noch bei Isodibrombernsteinsäure. — Wenn man Fumarsäure mit wenig Wasser und flüssigem Chlor dem Sonnenlicht aussetzt, bildet sich Dichlorbernsteinsäure; sie krystallisirt aus Wasser in Prismen, sintert gegen 190° , schmilzt bei 215° unter Zerfall (vergl. Michael und Tissot, *diese Berichte* 26, Ref. 190) und liefert die Salze $ASr + H_2O$, $ACa + 2H_2O$, ABa , $AZn + 3H_2O$, $ACu + 3H_2O$, $ACd + 3H_2O$ (sämtlich krystallisirt), AAg_2 amorph, ferner einen Diäthyl- und einen Dimethylester vom Schmp. $61.75-62^\circ$ resp. $31.5-32^\circ$.

Gabriel.

Ueber gechlorte Bernsteinsäuren und Chlormaleinsäure, von Berthauld de St. J. van der Riet (*Lieb. Ann.* 280, 216—232.) Wird Maleinsäureanhydrid mit flüssigem trockenem Chlor dem Sonnenlicht ausgesetzt, so entsteht Isodichlorbernsteinsäureanhydrid in perlmutterglänzenden Schüppchen vom Schmp. 95° , welche bei der Behandlung mit Wasser (unter Kühlung) die ausserordentlich leicht lösliche Isodichlorbernsteinsäure ergibt; diese bildet Nadeln, sintert bei 165° , zersetzt sich bei 170° und liefert die meist sehr löslichen Salze $A(NH_4)_2 + 2H_2O$, $ACa + 2\frac{1}{2}H_2O$, $ABa + 7H_2O$, $ASr + 7H_2O$, $APb + 3H_2O$, $ACu + 2\frac{1}{2}H_2O$ und einen flüssigen Methyl- und Aethylester. Isodichlorbernsteinsäureanhydrid spaltet sich beim Erhitzen quantitativ in Salzsäure und Perkin's Chlormaleinsäureanhydrid; (Sdp. 194° Schmp. 34° resp. ca. 0°) dies verwandelt sich durch Wasser in Chlormaleinsäure, welche bei 95° sintert, bei 108° schmilzt, ein Baryumsalz mit $2H_2O$, ein Strontiumsalz mit $4\frac{1}{2}H_2O$ liefert. Dichlorbernsteinsäure geht, wenn man sie mit starkem Alkali behandelt oder mit Wasser kocht, nach Michael in Chlorfumarsäure über, während man Chlormaleinsäure erwarten sollte: diese Erscheinung konnte darauf beruhen, dass die zunächst entstandene Chlormaleinsäure durch die energischen Reagentien (Alkali resp. entstandene Salzsäure) in Chlorfumarsäure umgewandelt wird; in der That constatirte Verf., dass Dichlorbernsteinsäure beim Kochen mit Natriumacetatlösung, also unter Ausschluss jener Reagentien, in Chlormaleinsäure übergeht. Chlormaleinsäure (nicht Anhydrid) vereinigt sich bei Anwesenheit von Wasser mit flüssigem Chlor im Sonnenlicht zu Trichlorbernsteinsäure, einer krystallinischen leicht zerfliesslichen, ätherlöslichen Masse, deren Anilinsalz $C_{16}H_{17}Cl_3N_2O_4$ Krystalle vom Schmp. 146° (unter Zerfall) bildet, und deren *o*-Toluidinsalz $(C_7H_7N)_2C_4H_3Cl_3O_4$ mit 1 Mol. Alkohol krystallisirt.

Gabriel.

Ueber Thiohydantoïnessigsäure und Diphenylthiohydantoïnessigsäure, von R. Tambach (*Lieb. Ann.* 280, 233—246.) Aehnlich wie aus Sulfoharnstoff und Chloressigsäure Thiohydantoïn entsteht, und aus diesem durch Austausch von NH gegen O sich Dioxythiazol (Senfölessigsäure) bildet, kann man nach dem Verf. aus Sulfoharnstoff bezw. Diphenylsulfoharnstoff und Brombernsteinsäure Thiohy-

dantoïnessigsäure $\text{NH} : \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$
 $\text{NH} - \text{CO}$ resp. Diphenyl-

thiohydantoïnessigsäure $\text{C}_6\text{H}_5\text{N} : \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ und
 $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} - \text{CO}$

aus ihnen durch Kochen mit Salzsäure Dioxythiazoleessigsäure
 resp. Phenylidioxythiazoleessigsäure d. i. $\text{CO} \cdot \text{S} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$
 $\text{NH} - \text{CO}$

resp. $\text{CO} \cdot \text{S} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ gewinnen. Verreibt man 5 g Sulfo-

harnstoff und 12 g Brombernsteinsäure mit wenig Wasser, erwärmt dann kurze Zeit gelinde und zieht die lufttrockene, pulverisirte Masse mit kaltem, dann mit siedendem Wasser aus, so krystallisirt beim Erkalten Thiohydantoïnessigsäure $\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_2\text{SO}_3$ in Prismen vom Zersetzungspunkt 210° aus; sie liefert die Salze: A. $\text{NH}_4\text{H}_2\text{O}$ (asymmetrische Krystalle), A. Na. $3\text{H}_2\text{O}$, A_2Pb u. $(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_3\text{N}_2\text{S})_2\text{PtCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Diphenylthiohydantoïnessigsäure $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$ wird aus einer Schmelze von 10 g Sulfo-carbanilid und 9 g Brombernsteinsäure durch Umkrystallisiren aus Alkohol in Krystallen vom Schmp. $189-189.5^\circ$ gewonnen. Dioxythiazoleessigsäure $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4\text{NS}$ bildet Prismen (monosymmetrische) vom Schmp. $168.5-169^\circ$, ihr Phenylderivat $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{SNO}_4$ Prismen vom Schmp. $146-147^\circ$. Bei der Spaltung der Thiohydantoïn- resp. Diphenylthiohydantoïnessigsäure mit kochendem Barytwasser wurde Thioäpfelsäure $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4\text{S}$ (ev. neben Diphenylharnstoff) erhalten; letztere bildet eine krystallinische Masse, schmilzt glatt bei $149-150^\circ$ (während sie sich nach Carius bei 100° schwärzen soll) und giebt in verdünnter Lösung mit Eisenchlorid eine intensive, nach kurzer Zeit verschwindende Blaufärbung. Gabriel.

Zur Kenntniss der α -Brompropionsäure, von M. Weinig, (*Lieb. Ann.* 280, 247—252.) α -Brompropionylbromid $\text{C}_3\text{H}_4\text{Br}_2\text{O}$ wird nach Volhard aus Brom, Phosphor und Propionsäure bereitet, und hat $d_4^{20} = 2.0612$; die zugehörige Säure siedet unter geringem Zerfall bei 203.5° (corr.) resp. unzersetzt bei 124° [18—19 mm], schmilzt bei 24.5° und giebt die Salze $\text{A}_2\text{Mg} + \text{H}_2\text{O}$, $\text{A}_2\text{Ca} + 2\text{H}_2\text{O}$, A_2Pb , A_2Cu (sämmtlich krystallinisch); ihr Methylester hat $d_4^{21} = 1.4966$ und Sdp. $140-150^\circ$, ihr Aethylester $d_4^{21.5} = 1.4412$ und Sdp. $159.4-160.2^\circ$ (unter theilweisem Zerfall) und ihr Amylester den Sdp. $210-220^\circ$. Gabriel.

Ueber Dimethacrylsäure, von M. Weinig (*Lieb. Ann.* 280, 252 bis 258.) Der Ester dieser Säure wird als eine bei 151° siedende Flüssigkeit ($d_{21}^{20} = 0.922$) erhalten, wenn man α -Bromisovaleriansäureester mit 1.5 Th. Diäthylauilin kocht. Die durch Verseifen mit alkoholischem Kali abgeschiedene Methacrylsäure $C_5H_8O_2$ (Schmp. $69-69.2^{\circ}$) liefert die Salze $A_2Ca + 4H_2O$, $A_2Cd + 2H_2O$, $A Ag$, A_2Cu (dunkelgrün).

Gabriel.

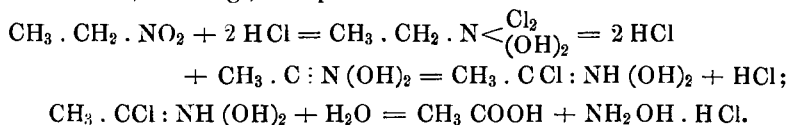
Ueber $\alpha\beta$ -Dibromisovaleriansäure, von M. Ariff (*Lieb. Ann.* 280, 259—262). Die genannte Säure entsteht, wenn man Brom mit Dimethacrylsäure, beides in Schwefelkohlenstoff gelöst, unter Kühlung allmählich zusammenbringt und 3 Tage lang stehen lässt. Die dibromirte Säure $C_5H_8Br_2O_2$ ist fast geruchlos, schmeckt schwach sauer, schmilzt bei $107.5-108^{\circ}$, wird durch Wasser zersetzt und liefert, wenn man eine Lösung ihres Natriumsalzes kocht, Brombutylen $(CH_3)_2C:CHBr$ vom Sdp. 91° [759.5 mm] und $d_4^{22} = 1.3073$ (d. i. Butlerow's Isocrotylbromid), welches sich in Schwefelkohlenstoff mit Brom vereinigt zu Brombutylenbromid $(CH_3)_2CBrCH_2Br$ vom Sdp. $205-206^{\circ}$ und $d_4^{20} = 2.0169$.

Gabriel.

Ueber die Constitution der Salze der Nitroparaffine, von J. U. Nef (*Lieb. Ann.* 280, 263—291). Aehnlich wie im Natracetessigester und Natriummalonester (*diese Berichte* 26, Ref. 872) ist nach den Versuchen des Verf. in den Salzen der Nitroparaffine das Metall nicht an Kohlenstoff, sondern an Sauerstoff gebunden, entsprechend den Formeln $XCH:C:(NO)^{III}.ONa$ resp. $X_2:C:(NO)^{III}.ONa$; wahrscheinlich entstehen bei der Bildung der Salze zunächst Additionsproducte, z. B.

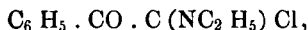
$CH_3.CH_2.(NO)^{III}(OH)ONa$ resp. $CH_3.CH_2.(NO)^{III}(OC_2H_5)(ONa)$, aus denen alsdann durch Austritt von Wasser resp. Alkohol die Salze obiger Constitution hervorgehen. Danach sind letztere ganz anders constituirt, als die Nitroparaffine selber; ein Beweis dafür liegt in der Beobachtung, dass sich die Salze unter keiner Bedingung glatt in Nitroparaffine zurückführen lassen, und dass aus der wässrigen verdünnten Lösung der Salze durch kalte verdünnte Salz- oder Schwefelsäure keine Spur des Nitroparaffins regenerirt, sondern eine mehr oder minder glatte Spaltung in Stickoxydul und Aldehyd resp. Keton gemäss der Gleichung: $2RCH:NO.ONa$ (resp. $2R_2C:NO.ONa$) $+ 2HCl = 2NaCl + N_2O + H_2O + 2RCHO$ (resp. $2R_2CO$) eintritt. Die betreffenden Versuche sind mit Natriumnitroäthan, Nitroäthanquecksilberchlorid, Natriumnitromethan und sec. Natriumpropan durchgeführt worden. — Setzt man zu einer Lösung von Natriumnitromethan Quecksilberchlorid, so entsteht eine weisse Fällung, die sehr bald gelb wird, höchst wahrscheinlich Quecksilbernitromethan, $CH_2:(NO)^{III}O$ hg (hg = $1/2$ Hg), darstellt und nach wenigen Augen-

blicken durch intramoleculare Oxydation unter Wasseraustritt zu C:N.O.hg, d. i. Knallquecksilber, wird. Da diese Formel weiter unten (folg. Referat) bewiesen wird, folgt für die Nitromethansalze die bereits oben benutzte Formel $\text{CH}_2:(\text{NO})^{\text{III}}\text{OM}$. Neben dem Knallquecksilber bildet sich bei obiger Darstellung als Hauptproduct ein gelbes, wasserunlösliches Salz, welches nicht $\text{Hg}[\text{CH}_2\text{NO}_2]_2$ (V. Meyer und Rilliet, *diese Berichte* 5, 1030), sondern basisches Quecksilberkohlendioxydoxid, $\text{Hg}\langle\text{O}\rangle\text{C:NO hg}$, resp. unter Umständen ein Gemisch des letzteren mit O:C:NO hg ist. Das bei Zusatz von Natriumnitromethan zu verdünnten Säuren wohl zunächst auftretende $\text{CH}_2:\text{NO.OH}$ wird durch intramoleculare Oxydation zu O:C:NOH , $\text{H}_2\text{C:NOH}$ resp. deren Spaltungsproducte theilweise auch zu $2\text{CH}_2\text{O}$ und N_2O zersetzt. In ähnlicher Weise lässt sich erklären, wie bei der bei Einwirkung von Jodmethyl auf Dinitroäthansilber zunächst entstehende Aether, $\text{CH}_3\text{C}(\text{NO}_2)\text{NO.OCH}_3$, u. A. in Aethylnitrolsäure, $\text{CH}_3.\text{C}(\text{NO}_2)\text{NOH}$ und in Formaldehyd zerfällt. — Verf. hält es für bewiesen, dass es keine organischen Substanzen saurer Natur giebt, in deren Salzen das Metall am Kohlenstoff haftet. — Die Spaltung der Nitroparaffine in Hydroxylamin und Säure wird, wie folgt, interpretirt:



Gabriel.

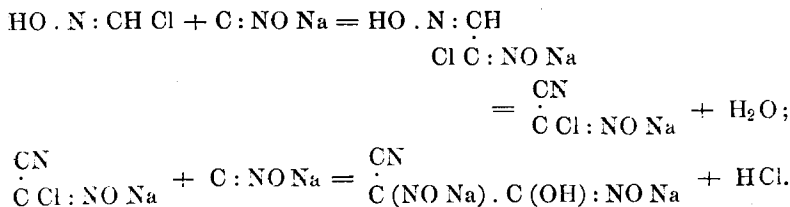
Ueber das zweiwerthige Kohlenstoffatom [II. Abhdlg.], von J. U. Nef (*Lieb. Ann.* 280, 291—342). I. Aethyl- und Methylisocyanid. In diesen fetten Isocyaniden ist das zweiwerthige Kohlenstoffatom (vgl. I. Abhdlg., *diese Berichte* 25, Ref. 775) chemischen Reactionen nach zugänglicher, als in den aromatischen Isocyaniden. Der Reactionsverlauf ist im Uebrigen völlig analog; so gewinnt man mittels *Benzoylchlorids* intermediär die Verbindung:



welche durch Behandlung mit Wasser in Benzoylameisensäuremethylamid, $\text{C}_6\text{H}_5\text{COC}(\text{OH})\text{HCH}_3$, vom Schmp. 74° übergeht. Das Hydrasonhydrat des letzteren $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_2$ entsteht bei 0° und geht beim Erwärmen mit Natronlauge unter Austritt von Methylamin in das Phenylhydrazon der Brenztraubensäure (Schmp. 163 , nicht 153°) über. — Aethylisocyanid verwandelt sich erst bei höherer Temperatur (230 — 255°) in Propionitril, vereint sich mit Schwefel zu Aethylsenföl, mit Schwefelwasserstoff zu Thioformäthylamid, $\text{C}_2\text{H}_5\text{N:CH.SH}$ vom Sdp. 125° [14 mm], mit Chlor zu Aethylisocyanchlorid, $\text{C}_2\text{H}_5\text{N:C}\text{Cl}_2$, vom Sdp. 102° , mit Chloracetyl

zu $C_2H_5N:C\dot{C}l.CO.CH_3$ (nachgewiesen durch Ueberführung in Brenztraubensäurephenylhydrazon) und durch *Chlorkohlenester* in $C_2H_5N:C\dot{C}l.COOC_2H_5$ (nachgewiesen durch Ueberführung in Aethyloxaminsäure). —

II. Die Knallsäure ist mit Carbyloxim identisch und enthält ein zweiwerthiges Kohlenstoffatom, $C:N.OH$. Dies ergibt sich aus Folgendem. Bei der Zerlegung der knallsauren Salze mit verdünnter Salzsäure entsteht, entgegen den üblichen Angaben, keine Spur Blausäure, sondern quantitativ Formylchloridoxim, $CHCl:N.OH$, eine Substanz, die in verdünnter wässriger Lösung — wahrscheinlich in Folge partieller Dissociation zu HCl und $C:N.OH$ — der Blausäure täuschend ähnlich riecht; die genannte Chlorverbindung bleibt in farblosen Nadeln zurück, wenn ihr ätherischer Auszug bei 0° verdunstet wird, und verflüchtigt sich sehr rasch in kleinen Mengen; in grösseren Mengen stehen gelassen oder gelinde erwärmt, zersetzt sie sich unter Grünfärbung, Erhitzung und Aufzischen zu Kohlenoxyd und wesentlich salzsaurem Hydroxylamin; sie ist sehr giftig, riecht stechend, greift die Augen an. Das Formylchloridoxim setzt sich um 1) mit *Silbernitrat* zu Knallsilber, $C:N.OAg$, und $AgCl$; 2) mit *Anilin* zu Phenylisuretine, $C_2H_5N:CH.NH.OH$ (Nadeln vom Schmp. 138° unter Zerfall), welches sich auch aus salzsaurem Anilin und Isuretine, $NH:CH.NH.OH$ vom Schmp. $114-115^\circ$ (nicht $104-105^\circ$) bereiten lässt; 3) mit *Ammoniak* zu Cyanisonitrosoacethydroxamsäure, $CN.C(OH).C(OH).NOH + \frac{1}{2}H_2O$, Würfel oder Prismen vom Schmp. 117 bis 118° (unter Zerfall), welche in wässriger Lösung sich mit Eisenchlorid blutroth färbt und die Salze $C_3H_2N_3O_3Ag$ und $C_3HN_3O_3K_2 + H_2O$ liefert. Beim Stehenlassen mit viel Ammoniak giebt sie die drei Körper $C_3H_4N_4O_2$, $C_3H_5N_3O_3$ (Isoufulminursäure) und eine syrupöse Säure, welche Ehrenberg (*Journ. f. prakt. Chem.* [2], 30, 49) sämmtlich bereitet hat, indem er Knallquecksilber in Aether mit Chlorwasserstoff zersetzte und den Auszug mit Ammoniak behandelte. Die angenommene Constitution der Cyanisonitrosoacethydroxamsäure wird gefolgert aus ihrer glatten Entstehung aus 2 Mol. Knallnatrium und Formylchloridoxim:



Die von Ehrenberg (s. o.) erhaltenen 3 Substanzen und eine aus der Säure und concentrirtem Kali erhaltene Verbindung

$C_3HN_2O_4K \cdot H_2O$ werden als Oxyfurazanderivate (s. Formeln im Orig.) formulirt.

III. Desoxyfulminursäure ist identisch mit Cyanisodinitrosoacetamid, $CN \cdot C(:NOH)C(OH):NH$ (s. die Formulirung ihrer Entstehung aus dem Knallquecksilber im Orig.), wie ein directer Vergleich mit synthetischem Cyanisonitrosoacetamid ergab; letzteres bildet sich nämlich aus fulminursurem Silber und Jodäthyl, indem der zunächst entstandene Aether

$$\begin{array}{c} CN \cdot C \text{---} (NO)^{III} O C_2H_5 \\ HO \cdot \dot{C} : NH \end{array}$$

eine intramoleculare Oxydation (vergl. die vorangeh. Abhandlung) in

$$\begin{array}{c} CN \cdot C : NOH \\ HO \cdot \dot{C} : NH \end{array} + CH_3COH$$

zerfällt. Ferner wird Desoxyfulminursäure in Cyanisonitrosoessigsäure und Isonitrosomalonsäure gespalten.

IV. Natriumferrofulminat (ferroknallsaures Kalium), $Na_4Fe(ON:C)_6 + 18H_2O$, entsteht aus knallsaurem Natrium und Ferrosulfat in gelben Nadeln; es giebt mit Eisenchlorid eine tief purpurrothe Färbung, verliert über Schwefelsäure im Vacuum Wasser, indem es farblos, dann roth wird und in ein explosives Gemisch von Knallnatrium und Knalleisen übergeht; das rothe Salz enthält nur noch $2H_2O$.

V. Ueber die Knallsäure und deren Aether, die Carbyloximäther, $C:NOR$. Die freie Säure scheint höchst unbeständig zu sein; sie wurde nicht isolirt, ebensowenig ihre Aether; doch wird durch folgende Beobachtungen ihre Existenz wahrscheinlich gemacht. Aus Jodäthyl und Knallsilber wurden wesentlich Aethylcyanat und -cyanurat erhalten, neben geringen Mengen isonitrilartig riechender Substanz ($C:NOC_2H_5?$). Aethoxyformamidin, $C_2H_5ON:CH \cdot NH_2$ (aus Natriumäthylat, Jodäthyl und Isuretine), vom Sdp. 170 bis 175° (charakterisirt durch das Platinsalz vom Schmp. 153°), giebt mit Salpetersäure ein Oel ($C_2H_5ON:CHCl?$), welches mit Kali einen Isonitrilgeruch ($C_2H_5ON:C?$) liefert. α -Benzylhydroxylamin, $C_7H_7O \cdot NH_2$, alkoholisches Kali und Chloroform geben Isonitrilgeruch ($C_7H_7O \cdot N:C?$).

Gabriel.

Zur Einwirkung der Anilinbasen auf Benzoin, von Br. Lachowicz (*Monatsh. f. Chem.* 15, 401—403). Die vom Verf. (*diese Berichte* 26, Ref. 760) beschriebenen angeblichen Benzoinbinderivate der Anilinbasen haben sich als Diphenylindole erwiesen, welche mit den auf anderen Wegen (*diese Berichte* 26, 1340, 2638) erhaltenen identisch sind. Es wird also aus salzsaurem Anilin und Benzoinanilid das $\alpha\beta$ -Diphenylindol (Schmp. 125°), aus salzsaurem *p*-Toluidin und Benzoinanilid das $\alpha\beta$ -Diphenylindol und $\alpha\beta$ -Diphenyl-*p*-toluidindol (Schmp. 155°), aus salzsaurem *p*-Toluidin und

Benzoïn-*p*-toluid das $\alpha\beta$ -Diphenyl-*p*-toluindol und aus salzsaurem Anilin und Benzoïn-*p*-toluid die beiden oben genannten Indole.

Gabriel.

Bemerkungen über die Constitution der fetten Säuren und die Löslichkeit ihrer Salze, von Ad. Lieben (*Monatsh. f. Chem.* 15, 404—414). Verf. bemerkt, dass man den Begriff der Homologie von den normalen¹⁾ Säuren auf die Säuren mit Seitenketten überhaupt nicht übertragen kann: wenigstens muss man für letztere den Begriff der einfachen homologen Reihe aufgeben. Ein Zusammenhang zwischen Zusammensetzung und Löslichkeit ist höchstens bei Salzen von normalen Säuren zu erwarten: er kann sich bei den nicht normalen zwar auch geltend machen, wird aber kein einfacher sein, da nicht bloß die Zahl der Kohlenstoffatome, sondern die Art ihrer Verkettung in Betracht kommt, und homologe Reihen nach Art der normalen Reihe aus den Säuren mit Seitenketten nicht hervorgeben können. Diese Annahmen finden ihre Bestätigung in den Ergebnissen der zahlreichen Löslichkeitsbestimmungen, welche von Schülern des Verf. ausgeführt und bereits früher mitgetheilt worden sind. Verf. stellt die verschiedenen Löslichkeitskurven auf mehreren Tafeln übersichtlich zusammen.

Gabriel.

Ueber die aus der Einwirkung von Blausäure auf ungesättigte Aldehyde hervorgehenden Verbindungen [II. Mitthlg.], von G. Johanný (*Monatsh. f. Chem.* 15, 415—427). Das Amid der α -Oxy- β -propyliden-*n*-buttersäure, $C_2H_5 \cdot CH : C(CH_3)CH(OH) \cdot CONH_2$ (aus Blausäure und Methyläthylacrolein, *diese Berichte* 23, Ref. 655), krystallisiert triklin (?), ihr Barytsalz, $(C_7H_{11}O_3)_2Ba + 3H_2O$, im rhombischen System, die Säure $C_7H_{12}O_3$ selber in Blättchen vom Schmp. 43° , ihr Zinksalz $(C_7H_{11}O_3)_2Zn$ mit $2H_2O$, und ihr Dibromid, $C_7H_{12}Br_2O_3$, in triklinen Säulen vom Schmp. $124—125^\circ$. Letzteres liefert bei der Behandlung mit Sodalösung ein Bromlacton, $C_7H_{11}O_3Br$ (monokline Tafeln vom Schmp. $82—83^\circ$), neben Ameisensäure und Methylacrolein. Die Säure $C_7H_{12}O_3$ wird durch Jodwasserstoff und Phosphor bei $180—190^\circ$ wesentlich zu 4-Methylpentan, $CH_3(CH_2)_2CH(CH_3)_2$, vom Sdp. 63° und bei 150 bis 160° hauptsächlich zu einem Hexyljodid, (wohl $CH_3(CH_2)_2CJ(CH_3)_2$) vom Sdp. $80—83^\circ$ (32 mm) reducirt.

Gabriel.

Ueber die Constitution der Verbindungen von Chinaalkaloiden mit Aethyljodid, von Z. d. H. Skraup (*Monatsh. f. Chem.* 15, 433—436). Jodwasserstoffsäures Cinchoninjodäthyl, wie es aus jod-

¹⁾ Die Ameisensäure nimmt als Aldehyd eine Sonderstellung ein; in viel geringerem Grade kann auch bei der Essigsäure von einer Sonderstellung die Rede sein, denn in ihr allein ist CH_3 , in sämtlichen anderen CH_2 an CO_2H gebunden.

wasserstoffsäurem Cinchonin und Jodäthyl erhalten wird, liefert, wenn man es mit Silbernitrat entjodet und dann mit Chamäleon oxydirt, eine Lösung, in welcher nach einander durch Bleiessig, Sublimat und Jodcadmium Fällungen entstehen; der letzte Niederschlag enthält ein aus kochendem Wasser krystallisirbares Jodid, $C_{12}H_{12}NO_2J + H_2O$ (rothe Prismen, bei 200° unter Zerfall schmelzend), welches sich als Jodäthylcinchoninsäure (darstellbar aus den Componenten) erwies. Hierdurch ist nun endgiltig erwiesen, dass die Jodhydrate der Chinabasen Alkylhalogenide am Chinolinring anlagern und die freien Alkaloide das Alkylhalogenid mit dem Stickstoff der »zweiten Hälfte« binden (vgl. hierzu *diese Berichte* 26, 1968). Gabriel.

Ueber die Einwirkung von Jodmethyl auf Resacetophenonkalium, von G. Gregor (*Monatsh. f. Chem.* 15, 437—445). Während bei der Einwirkung von Jodalkyl auf Resorcin nach Herzig und Zeisel (*diese Berichte* 21—23) vier Alkylgruppen einzutreten vermögen, erhält man unter analogen Bedingungen aus dem Kaliumsalz des Resacetophenons (Dioxyacetophenons) und Jodmethyl nur die Monomethylverbindung $C_8H_7O_2 \cdot OCH_3$ (Schmp. 49°), einen nicht ganz reinen Dimethyläther, $C_8H_6O(OCH_3)_2$, vom Schmp. $29—32^\circ$ und ein Dimethylproduct, $C_8H_6O_2(CH_3)(OCH_3)$, vom Schmp. 80 bis 81° . Bei der Aethylierung bildet sich neben dem Diäthylproduct vom Schmp. 78° (nicht 70° , Wechsler, *diese Berichte* 27, Ref. 627) ebenfalls ein Monoäthyläther vom Schmp. 48° . Gabriel.

Ueber das Verhalten von Hydrojodcinchonin zu Wasser, von G. Pum (*Monatsh. f. Chem.* 15, 446—452.) Während nach Lippmann und Fleissner (*diese Berichte* 26, Ref. 701) aus Trihydrojodcinchonin und Wasser bei $150—160^\circ$ Cinchonin, Isocinchonin und Pseudocinchonin entstehen soll, hat Verf. unter anscheinend gleichen Bedingungen nur die beiden erstgenannten Basen erhalten können; dieselben Producte traten auf, als das Trihydrojodcinchonin mit Wasser anhaltend gekocht wurde. Gabriel.

Synthese des Kynurins, von F. Wenzel (*Monatsh. f. Chem.* 15, 453—468.) Cinchoninsäureester vom Sdp. 173° [15 mm] und Schmp. 13° , (*diese Berichte* 22, Ref. 504) wird in das Amid (s. ebenda) verwandelt, und dieses durch alkalische Bromlauge in das γ -Amidochinolin (*diese Berichte* 25, Ref. 203) vom Schmp. 154° übergeführt, wobei Brom- γ -amidochinolin als Nebenproduct auftritt, welches theilweise schon bei 105° sublimirt und bei 199° schmilzt. Eine gekühlte salzsaure Lösung des Amidochinolins liefert bei der Behandlung mit Kaliumnitrit γ -Chlorchinolin vom Sdp. $130—131^\circ$ [15 mm] resp. $260—261^\circ$ [744 mm] und Schmp. $29—30^\circ$ (mit 95 pCt. Ausbeute), welches offenbar mit dem Chlorchinolin aus Kynurin und Pentachlorphosphor identisch ist, die Salze $R_2H_2PtCl_6 + 2aq$ vom (Schmp. $278—279^\circ$ (unter Zerf.) und $R \cdot HAuCl_4$ (Schmp. $242—244^\circ$)

giebt und durch Natriumäthylatlösung bei 120° sich in Aethylkynurin $C_9H_8NO \cdot C_2H_5$ vom Sdp. 186.5° [30 mm] verwandelt. Letzteres bildet die Salze $R_2H_2PtCl_6 + 2aq$ vom Schmp. 213° (unter Zerf.) und $RHAuCl_4 + 1aq$ vom Schmp. 169°, entwickelt mit kochender Jodwasserstoffsäure kein Jodmethyl, enthält also kein Aethoxyl, stellt vielmehr den Pseudoäther $C_6H_4 < \begin{array}{l} CO \text{---} CH \\ N(C_2H_5) \cdot CH \end{array}$ dar

und entsteht auch, wenn man das Kalium- oder Silbersalz des Kynurins mit Jodäthyl umsetzt. Aus dem Aethylkynurin wird durch Salzsäure bei 190° Kynurin vom Schmp. 200—201° gewonnen. Normale Aether des Kynurins sind also nicht darstellbar: es scheint demnach in der tautomeren Form zu reagiren; wahrscheinlich ist es identisch mit Reissert's Ketodihydrochinolin (*diese Berichte* 20, 3109, 21, 1362), welches ein Hydrazon liefert und allerdings bei 235° schmilzt, aber von R nicht ganz gereinigt werden konnte.

Gabriel.

Studien über die synthetische Bildung von Mesoweinsäure und Traubensäure, von F. Pollak (*Monatsh. f. Chem.* 15, 469 bis 488.) Durch Einwirkung von Blausäure auf wässrige Glyoxal-lösung und Verseifung des wahrscheinlich entstandenen Cyanhydrins mit Kali hat Schöyen (1864) die sogen. Glucoweinsäure bereitet; bald darauf ist von Strecker (1868) auf ähnlichem Wege (Verseifen des hypothetischen Glyoxalcyanhydrins mit Salzsäure) die von der Glucoweinsäure durchaus verschiedene Traubensäure erhalten worden. Zur Aufklärung dieser widersprechenden Angaben hat Verf. zunächst das betreffende Dicyanhydrin rein dargestellt, indem er Blausäure und Glyoxal nicht in wässriger, sondern in alkoholischer Lösung zusammenbrachte, und 1 Stunde lang auf 80—90° erhitzt. Die nach Verjagen des Alkohols im Vacuum verbleibende dickflüssige Masse erstarrt allmählich zu einem Krystallbrei, den man in Aether löst, wobei ein braunes, stickstoffhaltiges Harz ausfällt; die ätherische Lösung lässt beim Verdunsten einen Rückstand, der theilweise zu Krystallen erstarrt, theilweise flüssig (A) bleibt. Die (monoclinen) Krystalle sind Mesoweinsäurenitril $(CNCH.OH-)_2$, sie bräunen sich beim Erhitzen, schmelzen unter völligem Zerfall bei etwa 131°, lösen sich leicht in Wasser, schmecken schwach süß, liefern ein Benzoylproduct (Schmp. 67—69°) und mit Essigsäureanhydrid bei ca. 60° Diacetylmesoweinsäurenitril (aus Eisessig in rhombischen Tafeln vom Schmp. 75—77°) und geben beim Erwärmen mit Salzsäure lediglich Mesoweinsäure, nicht auch Traubensäure. Dagegen konnte aus dem Oel (A) durch Behandlung mit Essigsäureanhydrid neben Diacetylmesoweinsäurenitril auch Diacetyltraubensäurenitril $C_8H_8N_2O_4$ erhalten werden, welches aus starker Essigsäure in monosymmetrischen Nadeln oder Tafeln vom Schmp. 97—98° an-

schießt, geschmacklos und — ebenso wie sein Isomeres — optisch inactiv ist und durch Spaltung mit Salzsäure Traubensäure liefert. Das Diacetyltraubensäurenitril hat sich, wie Versuche zeigten, nicht in Folge einer Umlagerung bei der Einwirkung des Essigsäureanhydrids aus dem Mesoweinsäurenitril, sondern infolge einer freiwilligen Umlagerung des letzteren beim längeren Stehen gebildet. Schöyen's Glucoweinsäure dürfte höchst wahrscheinlich ein Gemisch von Glycolsäure mit wenig Mesoweinsäure gewesen sein.

Gabriel.

Ueber die Bildung des Mannites in den Weinen, von H. und A. Malbot (*Bull. soc. chim.* (3) 11, 87—89, 176—179, 413—415). Mannit ist sowohl in sauer gewordenen als auch in völlig vergohrenen, gut gepflegten Weinen gefunden worden; er ist also weder ein Kennzeichen der Fälschung noch das Symptom einer Krankheit. Den Beobachtungen der Verff. zufolge, ist Mannit im Weine nicht, wie Pasteur annimmt, das Product einer schleimigen Gährung. Verff. haben in einem von ihnen sorgfältig bereiteten Weine nach regelmässig und vollständig verlaufener Gährung einen nicht direct vergärbaren Zucker gefunden, welcher erst nach mehrstündigem Kochen mit Salzsäure die Fehling'sche Lösung reducirte und im Verlaufe mehrerer Monate allmählich durch Mannit ersetzt wurde. In einem blanken Weine, welcher stark geschwefelt war, ging derselbe Zucker im Verlaufe einiger Monate in Glucose über statt in Mannit. Es scheint also möglich zu sein, durch kräftiges Schwefeln der Bildung des Mannites entgegenzutreten.

Schertel.

Ueber die Einwirkung der Schwefelsäure auf Kohle, von Giraud (*Bull. soc. chim.* (3) 11, 389—391.) Bei der Darstellung von schwefliger Säure aus Schwefelsäure und Holzkohle hat Terreil das Auftreten weisser Krystalle im Flaschenhalse beobachtet. Man erhält dieselben sehr reichlich, wenn man einen Ueberschuss von Kohle anwendet und die Operation im Gange hält, bis die Gasentwicklung aufhört. Die aus Alkohol umkrystallisirte und getrocknete Substanz sublimirt in langen Nadeln, welche gegen 280° schmelzen. Das Sublimat ist das Anhydrid der Pyromellithsäure. Dieselbe entsteht vermuthlich aus einem Wasserstoff und Sauerstoff enthaltenden Bestandtheil der Holzkohle, denn eine bis zur Weissgluth erhitze Kohle giebt beim Erwärmen mit Schwefelsäure keine Pyromellithsäure, Koks ebenfalls nicht. Zucker und Cellulose liefern unter gleichen Umständen Pyromellithsäure, aber nur in geringen Mengen, während Steinkohle etwa 5 pCt. ihres Gewichtes Pyromellithsäure ergab.

Schertel.

Hydratation des Allylens $\text{CH}_3 \cdot \text{C} : \text{CH}$ (Methylacetylen, Propin), von A. Desgrez (*Bull. soc. chim.* [3] 11, 391—394). Verschiedene Forscher haben die Hydratation des Methylacetylens mit verschiedenem Erfolge ausgeführt. Berthelot erhielt Isoallylalkohol,

Schrohe (*diese Berichte* 8, 17) Mesitylen und eine Sulfosäure, Lagermark und Eltekoff (*diese Berichte* 10, 637) beobachteten die Bildung von Aceton, und Kutscheroff (*diese Berichte* 14, 1541) konnte ebenfalls nur Dimethylcarbonyl gewinnen. Verf. ging von der Tetrolsäure aus, für deren Darstellung aus Acetessigester eine abgeänderte Vorschrift mit günstigerer Ausbeute gegeben wird. Die Tetrolsäure zerfällt bei 210° in Kohlensäure und Methylacetylen. Die Säure, in ihrem achtfachen Gewichte Wasser gelöst, wurde in stählernen Röhren auf $325\text{--}330^{\circ}$ erhitzt und der Röhreninhalt destillirt. Die ersten Antheile des Destillates vereinigten sich, nachdem sie getrocknet waren, vollständig mit Natriumbisulfit, aus der krystallischen Verbindung konnte nur Dimethylcarbinol gewonnen werden: $\text{CH}_3 \cdot \text{C} : \text{CH} + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3 \cdot \text{CO} : \text{CH}_3$. Bei einer Operation, bei welcher die Temperatur bis auf 345° gestiegen war, wurde eine gelbliche, in Wasser unlösliche Flüssigkeit beobachtet, welche den Geruch des Mesityloxydes hatte.

Schertel.

Reclamation bezüglich des Pseudopelletierin, von C. Tanret (*Bull. soc. chim.* (3) 11, 422). Verf. verwahrt sich dagegen, dass G. Ciamician und P. Silber dem von ihm 1878 aus *punica granatum* dargestellten und Pseudopelletierin genannten Alkaloid den Namen Granatonin haben geben wollen.

Schertel.

Die Ylang-Ylang-Essenz, von A. Reyhler (*Bull. soc. chim.* (3) 11, 407—412). Die Ergebnisse, welche Gal 1873 (*diese Berichte* 6, 824) bei der Untersuchung der Essenz von *Unona odoratissima* erhalten hat, sind nicht im Einklange mit den von Flückiger (*Arch. d. Pharm.* (3) 18, 24) angegebenen, weshalb Verf. vermuthet, dass die Angaben des Letzteren sich auf *Oleum Canangae* beziehen. Bei der vom Verf. begonnenen Untersuchung des Oeles von *Unona odoratissima* wurde mit Natriumbisulfit ein gallertiger, in Aether erhärtender Niederschlag erhalten, welcher jedoch durch Schwefelsäure oder Natriumcarbonat nicht zersetzt wird, sodass die Anwesenheit eines Acetons oder Aldehyds ausgeschlossen ist. Durch fractionirte Destillation unter niedrigem Drucke wurde das Oel in mehrere Fractionen geschieden. Die zwischen $100\text{--}112^{\circ}$ übergehenden Antheile enthielten einen Aether der Benzoesäure. Aus dem nicht verseifbaren Antheile wurde ein Alkohol der Formel $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ (Sdp. $103\text{--}107^{\circ}$ unter 28 mm Druck, Rotationsvermögen = -20.7° , spec. Gew. 0.886) abgeschieden, welchem vorläufig der Name Ylangol beigelegt wird. Nach seinem molecularen Refraktionsvermögen (= 48.64) und seinem Verhalten gegen Jod enthält er zwei doppelte Bindungen. Bei der Oxydation mit Bichromat und Schwefelsäure entwickelt er den Geruch nach Citral. — Die zwischen 130 und 145° siedenden Antheile des Oeles scheinen ein Sesquiterpen zu enthalten. Die Arbeit wird fortgesetzt.

Schertel

Ueber das Campholen, von Guerbet (*Bull. soc. chim.* (3) 11, 394—403). Siehe *diese Berichte* 27, Ref. 161.

Schertel.

Darstellung der Campholsäure, von Guerbet (*Bull. soc. chim.* (3) 11, 426—433). 500 g Campher, 40 g Natrium und 500 g Xylol des Handels werden in einem mit Rückflusskühler verbundenen Kolben über freiem Feuer erhitzt, bis die Reaction beginnt. Dieselbe setzt sich dann von selbst fort. Das obere Ende des Kühlers wird mit einer Röhre verbunden, um mitgerissene Flüssigkeit in eine Flasche zu führen. Sobald die Reaction sich beruhigt, erhitzt man wieder, bis das Natrium völlig gelöst ist, und destillirt dann im Vacuum aus dem Oelbade, indem man die Temperatur bis 200° steigen lässt, verschliesst dann die Flasche und lässt erkalten. Man giesst darauf den Inhalt in ein Autoclav oder in Röhren, welche man voll füllt und zuschmilzt, und operire möglichst rasch, um die Oxydation an der Luft zu vermeiden. Nun erhitzt man im Oelbade 24 Stunden lang auf 280 bis 290°, giesst dann den zähen Inhalt in warmes Wasser, in welchem er sich zertheilt in eine braune Lösung und eine schwärzliche Flüssigkeit, welche man durch Decantation trennt. Die wässrige Lösung wird mit Salzsäure versetzt, bis sie Kohlensäure zu entwickeln beginnt. In diesem Momente ist sie kaum alkalisch gegen Phenolphthaleïn. Eine gelbbraune zähe Masse scheidet sich oben ab, welche abgegossen wird. Die darunter befindliche Lösung ist etwas trübe, aber wenig gefärbt. Man behandelt sie mit einem Kohlensäurestrom, durch welchen zuerst etwas zähe Substanz und darauf immer reinere Campholsäure abgeschieden wird. Die Fällung wird beschleunigt durch Kühlung mit Eis. Die zähe Substanz wird mit Natron gelöst und ebenfalls mit Salzsäure, und dann mit Kohlensäure behandelt. Man erhält eine neue Quantität Campholsäure, welche fast weiss ist und nach wiederholter Krystallisation aus 80grädigem Alkohol rein erhalten wird. Die Ausbeute beträgt 20—25 pCt. — Einwirkung von Jodwasserstoffsäure. Wird Campholsäure mit Jodwasserstoffsäure erhitzt, so entweicht beim Oeffnen der Röhren Kohlenoxydgas unter starkem Drucke, zugleich auch ein wenig Kohlensäure. Das flüssige Reactionsproduct, von beigemengtem Jod befreit, ging zwischen 130 und 150° über. Die einzelnen Fractionen wurden von rauchender Schwefelsäure nur theilweise aufgenommen. Ungelöst bleibt ein Kohlenwasserstoff von der Formel C_9H_{18} , der sich als Hexahydromesitylen erwies und vermuthlich von etwas Hexahydro-pseudocumol begleitet ist. Die Schwefelsäure, mit welcher die aus der Einwirkung von Jodwasserstoff auf Campholsäure hervorgehenden Kohlenwasserstoffe behandelt worden waren, enthielt Pseudocumol-sulfonsäure, $C_9H_{12}SO_3 + 2H_2O$, grosse kubische Krystalle bildend, welche bei 111—112° schmelzen. Durch Bromwasser wird die Verbindung aus der wässrigen Lösung gefällt.

Schertel.

Ueber einige Metallsalze der Campholsäure, von Guerbet (*Bull. soc. chim.* [3] 11, 486—491). Die Campholsäure bildet mit den Basen wohl krystallisirte Salze. Das Ammoniaksalz erhält man durch Einleiten von trockenem Ammoniak in die ätherische Lösung der Säure als weisses Pulver, $C_{10}H_{17}(NH_4)O_2$. Es verliert schon bei gewöhnlicher Temperatur das Ammoniak und wird durch Wasser in seine Bestandtheile zerlegt. Das Kaliumsalz bildet kleine, leicht lösliche Blättchen von der Zusammensetzung $C_{10}H_{17}KO_2 + 2H_2O$. Das von Kachler beschriebene Natriumsalz krystallisirt mit 5 Molekülen Wasser. Das Baryumsalz, $(C_{10}H_{17}O_2)_2Ba + 3H_2O$, bildet dünne, glimmerartige Blättchen, schwer löslich in Wasser. Das Strontiumsalz krystallisirt aus 80 procentigem Weingeist wasserfrei. Das Calciumsalz scheidet sich bei freiwilliger Verdunstung der wässrigen Lösung in grossen, glimmerähnlichen, wasserfreien Tafeln aus. Campholsaures Magnesium bildet leicht lösliche, perlmutterglänzende Krystalle. Von 40 grädigem Alkohol wird es in noch grösseren Mengen aufgenommen als von Wasser und krystallisirt daraus ohne Krystallwasser. Campholsaures Zink ist in Wasser und Alkohol vollkommen unlöslich; aus der ätherischen Lösung scheidet es sich in durchsichtigen Tafeln von der Gestalt gleichseitiger Dreiecke aus. Auch das Kupfersalz ist nur in Aether löslich, aus welchem es in langen, durchsichtigen Krystallen sich absetzt, welche ein Molekül Aether enthalten. Durch Verlust des Aethers werden sie undurchsichtig. Die ätherische Lösung des Nickelsalzes ist schön grün, die des Kobaltsalzes violetroth. Beide krystallisiren schwierig.

Schertel.

Aether der Campholsäure, von Guerbet (*Bull. soc. chim.* [3] 11, 491—496). Durch Erhitzen gleicher Moleküle Isobutylalkohol und Campholsäure auf 155° wurde die Geschwindigkeit der Aetherification der Campholsäure = 0.08 und die Grenze der Aetherification = 27.10 pCt. ermittelt. Beide Werthe sind weit niedriger als bei einer anderen bekannten Säure, sodass man im Hinblick auf die Untersuchungen von Menschutkin aussprechen muss, dass sich die Campholsäure nicht wie eine wahre Säure verhalte. Auch bei der Verseifung verhalten sich die Campholsäureäther wie gemischte Aether oder Phenoläther. Durch Kochen mit wässrigem oder alkoholischem Kali werden sie nicht verseift, wohl aber durch Jodwasserstoffsäure oder durch Erhitzen mit Chlorwasserstoffsäure auf 150° . — Die Aether der Campholsäure werden durch Einwirkung von Campholychlorid auf die Alkohole erhalten. Campholsäuremethylester ist eine farblose, angenehm riechende Flüssigkeit; spec. Gewicht 0.9723 bei 0° , Sdp. 208° . Der Aethylester ist ölig, farblos, hat das spec. Gewicht 0.9534 und siedet bei 220° . Der Isopropylester ist eine farblose, ölige Flüssigkeit vom spec. Gewicht 0.9377, welche bei 228° siedet. Der Iso-

butylester, spec. Gewicht 0.9365, siedet bei 250°, der Amylester — spec. Gewicht 0.9361 — bei 263—265°. Der Phenoläther ist syrupartig, erstarrt in Eis und schmilzt dann bei 22°; er siedet bei 305°.

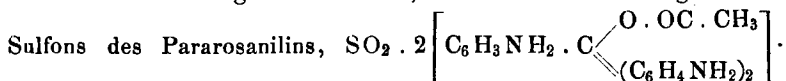
Schertel.

Ueber die Derivate der Aminofumarsäure, von R. Thomas-Mamert (*Bull. soc. chim.* [3] 11, 480—486; vergl. auch *diese Berichte* 26, 694). Aus Chlorfumarsäure hat Verf. das bereits von Perkin beobachtete Aminofumaramid, $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} = \text{C}(\text{NH}_2) \cdot \text{CONH}_2$ (Aminobutendiamid), erhalten, welches durch verdünnte Säuren in Butanondiamid, $\text{NH}_2 \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CONH}_2$, übergeführt wird. Die weiteren Untersuchungen ergaben die Identität des Ammoniumderivates des Oxalessigesters mit Aminofumarsäureester. Lässt man nach dem von Clauss und Voeller (*diese Berichte* 14, 151) eingeschlagenen Verfahren Chlorofumarsäureester und alkoholisches Ammoniak in der Kälte oder in gelinder Wärme auf einander wirken, so erhält man der Menge nach als Hauptproduct Krystalle von chlorofumaraminsäurem Aether (Schmp. 101°) und eine geringe Quantität Oel. Erhitzt man aber in geschlossenen Röhren rasch auf 100°, so findet man, nachdem der Alkohol abdestillirt und der Rückstand mit Wasser gewaschen ist, eine reichliche Ausbeute an dem öligen Körper, welchen man im Vacuum bei 140° destillirt und rectificirt. Er hat die Zusammensetzung des Aminofumarsäureesters, $\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2 \cdot \text{C}(\text{NH}_2) : \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, und bildet ein farbloses, stark lichtbrechendes Oel, welches in einer Kältemischung nicht erstarrt. Wird dasselbe mit einer Lösung von Kupferacetat, welche mit Essigsäure stark angesäuert ist und mit soviel Alkohol, als zur Auflösung nöthig ist, vermischt, so findet man anderen Tages schöne, durchsichtige, grasgrüne Nadeln der Kupferverbindung des Oxalessigsäureäthylesters. Es tritt zuerst unter Einwirkung der Essigsäure (langsamer unter der von Wasser) die Reaction ein: $\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2 \cdot \text{C}(\text{NH}_2) : \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_3 + \text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2 \cdot \text{C}(\text{OH}) : \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, darauf folgt durch tautomere Umsetzung die Bildung von Oxalessigester: $\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2 \cdot \text{C}(\text{OH}) : \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 = \text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$. Mit alkoholischem Kali giebt der Aminofumarsäureester unter lebhafter Erwärmung weisse Blättchen von äthylaminofumarsäurem Kalium, $\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2 \cdot \text{C}(\text{NH}_2) : \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{K}$, mit wässrigem Ammoniak erhält man eine krystallische Verbindung von noch nicht aufgeklärter Constitution (vielleicht Diamidobernsteinsäureäthylester). Synthese des Aminofumarsäureäthers mittels Oxalessigester. Leitet man trockenes Ammoniakgas in eine ätherische Lösung von Oxalessigester, so erhält man einen weissen, käsigen Niederschlag, welcher an der Luft getrocknet bei etwa 75° schmilzt, dann aber syrupartig bleibt. Auch beim Aufbewahren in einer Flasche erfährt er diese Veränderung. Fügt man Oxalessigester zu alkoholischem Ammoniak, so erhält man

denselben Körper, welcher bei der Destillation sich in ein Oel verwandelt und im Vacuum bei 145° übergeht. Das Product besitzt die Zusammensetzung und die Eigenschaften des Aminofumarsäureesters. Der feste Körper scheint ein Additionsproduct zu sein: $C_2H_5CO_2 \cdot C(OH)(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CO_2C_2H_5$, welches durch Abspaltung von Wasser in $C_2H_5CO_2 \cdot C(NH_2) : CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 + H_2O$ übergeht. Die stereochemische Structur des Körpers wird discutirt. Schertel.

Ueber die aromatischen Sulfone, von P. Genvresse (*Bull. soc. chim.* [3] 11, 501—514). Plan der Arbeit war, zu untersuchen, ob die Methylwasserstoffatome im Dibenzylsulfon in gleicher Weise der Substitution fähig sind, wie im Benzyl und wie weit sich Eigenschaften der substituierenden Gruppen im Sulfoderivate wiederfinden. Sulfon des Diphenylmethans, $(C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4)_2 \cdot SO_2$. Diese Verbindung wurde erhalten, als man das Sulfon des Brombenzyls in Gegenwart von Chloraluminium auf Benzol einwirken liess. Es bildet farblose, anfangs durchsichtige, bald weiss werdende Krystalle, welche bei 162° schmelzen. Von Schwefelsäure werden sie gelöst, durch Wasser aber aus der Lösung nicht mehr gefällt. — Sulfon des Benzylidenbromid, $(C_6H_4 \cdot CHBr)_2 \cdot SO_2$. Zu Toluolsulfon, welches im Oelbad auf 170° erhitzt war, liess man etwas mehr als die berechnete Menge Brom zutropfen. Beim Erkalten erstarrt das Reactionsproduct zu einer harten Masse, welche aus Alkohol oder Benzol in kleinen Nadeln krystallisirt, die bei 137° schmelzen. Behandelt man dieselben in alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat, so erhält man das Sulfon der Benzoësäure. Erhitzt man das Sulfon des Benzylidenbromids mehrere Stunden mit Wasser auf $170-180^{\circ}$, so erhält man das Sulfon des Benzaldehyds, $(C_6H_4 \cdot CHO)_2 \cdot SO_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Es bildet kleine, bei 179° schmelzende Nadeln, die in Wasser sehr wenig, in Alkohol und Benzol sehr stark löslich sind. Mit Natriumbisulfit bildet es eine weisse Verbindung, durch schmelzendes Kali wird es in das Sulfon des Benzylalkohols und das Sulfon der Benzoësäure verwandelt. — Lässt man das Sulfon des Benzylidenbromids auf Benzol in Gegenwart von Chloraluminium einwirken, so erhält man das Sulfon des Triphenylmethans, $SO_2 < \begin{matrix} C_6H_4 \cdot CH : (C_6H_5)_2 \\ C_6H_4 \cdot CH : (C_6H_5)_2 \end{matrix}$. Dasselbe krystallisirt aus Alkohol in kleinen, anfangs durchsichtigen Krystallen, welche bald weiss und trübe werden. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 68° . Löst man dieselben in Eisessig und oxydirt man mit Chromsäure, so entsteht das Sulfon des Triphenylcarbinol, $SO_2 < \begin{matrix} C_6H_4 \cdot COH : (C_6H_5)_2 \\ C_6H_4 \cdot COH : (C_6H_5)_2 \end{matrix}$, welches in schwach ambrafarbigem Krystallen auftritt, die bei 78° schmelzen. — Sulfon des Hexanitrotriphenylmethans. $SO_2 < \begin{matrix} C_6H_3NO_2 \cdot COH : (C_6H_4NO_2)_2 \\ C_6H_3NO_2 \cdot COH : (C_6H_4NO_2)_2 \end{matrix}$. Kalte

rauchende Salpetersäure löst das Sulfon des Triphenylmethans. Aus der Lösung fällt Wasser die lichtgelbe Hexanitroverbindung, welche aus kochender Essigsäure krystallisirt werden kann. Durch Oxydation mittels Chromsäure wird sie in das Sulfon des Hexanitrotriphenylcarbinols verwandelt. Dasselbe wird noch unter 100° weich und ist bei 110° flüssig. Löst man die Verbindung in Essigsäure, welche mit etwas Wasser verdünnt ist und fügt man der Lösung nach und nach die theoretische Menge Zinkstaub bei, so erhält man den Essigester des



Die Lösung nimmt allmählich eine im durchfallenden Lichte rothe, im reflectirten grüne Färbung an; man filtrirt und fällt durch Wasser den Ester als grünes Pulver. Aus der concentrirten essigsäuren Lösung desselben scheidet sich nach und nach ein krystallisches grünes Pulver aus, welches sich in der Wärme zersetzt. Wolle, Baumwolle und Seide werden durch diese Lösung grün gefärbt. Wendet man zur Reduction des Sulfons des Hexanitrotriphenylcarbinols einen Ueberschuss von Zinkstaub an, so entsteht das Sulfon der Leukobase des Pararosanilins. — Der Schmelzpunkt des Aethylbenzolsulfons wurde, abweichend von Poehl und Eberhard, bei 98°, derjenige des Isopropylbenzolsulfons bei 96° gefunden.

Schertel.

Physiologische Chemie.

Assimilirbarkeit des Kalis in armen Kieselböden unter dem Einflusse von Nitraten, von P. Pichard (*Compt. rend.* 119, 471—473). Unter dem Einflusse von Nitraten, sei es, dass man sie dem Erdboden fertig zusetzt, oder dass sie sich während des Pflanzenwachsthumms erst bilden, werden von den Pflanzen erhebliche Mengen des schwer assimilirbaren (d. h. selbst in Königswasser unlöslichen) Kalis dem Boden entzogen.

Gabriel.

Erscheinungen bei der Dialyse von Bierhefezellen, von E. Onimus (*Compt. rend.* 119, 479—481). Um die Frage zu entscheiden, wird durch unmittelbare Berührung mit den Hefezellen oder durch ihre Stoffwechselproducte die Gährung hervorgerufen, hat Verf. geprüft, ob Hefe durch eine Membran von Pergamentpapier hindurch auf Rohrzuckerlösung wirkt: es zeigte sich, dass nach 15—20 Minuten Inversion eingetreten war, aber noch keine Zellen, sondern nur einige Mikrozyme sich wahrnehmen liessen; erst nach 2—3 Stunden traten