

nach welcher der Campher bei der Ringschliessung in der tautomeren Form reagirt hat. Eindeutig lässt sich diese Formel allerdings noch nicht beweisen; da sich diese Verbindung immerhin in mancher Beziehung anders verhält, wie das Phenylimidazon, so muss auch die Formel $\text{C}_8\text{H}_{14} < \begin{array}{c} \text{C}=\text{N} \\ \text{CH} \cdot \text{NH} \end{array} > \text{CO}$ berücksichtigt werden.

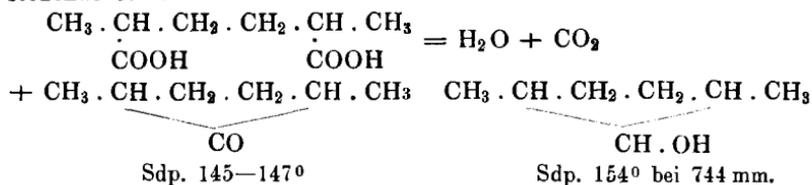
Diese Untersuchungen sollen auch auf andere Harnstoffringe, besonders auf phenylirte Hydantoïne, ausgedehnt werden; es werden hier deshalb gegenwärtig die Harnstoff- resp. Thioharnstoffderivate der Anthranilsäure, der Nitroanthranilsäuren und des *o*-Amidobenzaldehyds bearbeitet.

Mülhausen i. E., Chemie-Schule.

180. N. Zelinsky: Versuch einer Synthese von Naphtenen.
(Eingegangen am 30. März; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. M. Freund.)

Vor einiger Zeit ¹⁾ habe ich mitgeteilt, dass die von mir früher beschriebenen symm. Dimethyladipinsäuren leicht in ein fünfgliedriges cyclisches Keton, Dimethylketopentamethylen übergehen. Letzteres ist gegenwärtig in meinem Laboratorium in einen secundären Alkohol und in das Jodid verwandelt worden und sind Versuche im Gange zur Ueberführung des Jodids in den entsprechenden Kohlenwasserstoff.

Die Constitution der betreffenden Verbindungen muss die nachstehende sein:



Gleichzeitig hatte ich in den Kreis der Untersuchung auch die symmetrisch substituirten Dimethylpimelinsäuren ²⁾ gezogen, welche ich aus Dicyandimethylpimelinsäureester erhalten hatte.

¹⁾ Diese Berichte 24, 4002; Journ. d. russ. Chem. Gesellsch. 1894, 613.

²⁾ Diese Berichte 24, 4004. Eine Dimethylpimelinsäure ist fast gleichzeitig (etwas früher) auf anderem Wege von Kipping und Mackenzie, Perkin jun. und Prentice (Chem. Soc. 59, 577, 832) erhalten werden.

Octonaphten (C_8H_{16}), von Markownikow und Ogloblin aus der kaukasischen Naphta isolirt, obgleich die Siedepunkte übereinstimmen.

Das Octonaphten von Markownikow ¹⁾ siedet bei 119° (755 mm) und hat ein spec. Gew. $d_{17^{\circ}}^{17^{\circ}} = 0.7582$. Für ein Octonaphten ebenfalls aus kaukasischer Naphta, aber anderen Ursprungs giebt Jakowkin ²⁾ den Sdp. 119° und $d_{18^{\circ}}^{18^{\circ}} = 0.7503$ an.

Zieht man in Betracht, dass die Naphtene sich nicht in absoluter Reinheit aus der Naphta ohne Beimengung anderer Grenzkohlenwasserstoffe isoliren lassen, so ist dieser Unterschied der specifischen Gewichte des natürlichen und synthetischen Octonaphtens erklärlich.

Das chemische Verhalten des 1,3-Dimethylhexamethylens äussert sich in folgenden Reactionen: Mit Salpeterschwefelsäure (1 Vol ersterer auf 2 Vol letzterer) behandelt giebt es nach kurzem Erwärmen ein krystallinisches Nitroproduct mit dem Schmp. 175° . Ein gleicher Schmelzpunkt wird von Fittig ³⁾ für Trinitrometaxylole (durch Nitrirung von Metaxylole aus Mesitylensäure erhalten) angegeben.

Durch Einwirkung von Brom und Aluminiumbromid, eine Reaction, die zuerst von Gustavson für echte aromatische Kohlenwasserstoffe vorgeschlagen wurde — bildet sich ausserordentlich leicht in guter Ausbeute ein Bromirungsproduct vom Schmp. 241° . Tetrabrommetaxylole schmilzt bei der gleichen Temperatur.

Das Dimethylhexamethylen färbt sich augenblicklich bei der Behandlung mit Bromdämpfen, entzieht Bromwasser das Brom und bleibt stundenlang gefärbt; Chamäleonlösung wird von ihm nicht entfärbt. Concentrirte Schwefelsäure und Salpetersäure wirken getrennt auf den Kohlenwasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur nicht ein. Im Gemisch beider aber löst sich der Kohlenwasserstoff bei häufigem Umrühren schon bei gewöhnlicher Temperatur vollständig auf.

Somit deuten sowohl die Entstehung als auch die Eigenschaften des Kohlenwasserstoffes mit Bestimmtheit auf seine cyclische Natur eines sechsgliedrigen Grenzkohlenwasserstoffes hin, und zweifle ich nicht daran, dass dieses synthetische Dimethylhexamethylen identisch ist mit dem sogenannten α -Octonaphten, von Markownikow aus Naphta gewonnenen.

Die Synthese, wenn auch nur eines einzigen Naphtens ist von wissenschaftlichem Interesse, da das Studium der Reactionen eines völlig einheitlichen reinen Präparates einerseits ein klares Bild der Reactionen der Naphtene giebt, andererseits die Möglichkeit bietet, unzweifelhaft die Structur der Naphtene festzustellen und zu be-

¹⁾ Journ. d. russ. chem. Gesellsch. 1883, 15, 331.

²⁾ Journ. d. russ. chem. Gesellsch. 16, 294.

³⁾ Ann. d. Chem. 148, 6; 156, 235.

gründen, wenn letztere wirklich substituirte Hexamethylenderivate vorstellen und mit hexahydroaromatischen Kohlenwasserstoffen identisch sein sollten. Diese Meinung ist bekanntlich zuerst von Beilstein und Kurbatow ausgesprochen worden und später von Markownikow getheilt.

Die Untersuchung der substituirten Adipinsäuren und Pimelinsäuren auf ihren Uebergang in cyclische Grenzkohlenwasserstoffe (Naphtene) wird von mir fortgesetzt.

Chemisches Universitätslaboratorium Moskau, März 1895.

161. F. W. Küster: Ueber die blaue Jodstärke und die blaue Jodcholalsäure.

[Aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 30. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. Fr. Mylius.)

Vor Kurzem habe ich nachgewiesen¹⁾, dass in der Jodstärke das titrirbare Jod zu der Stärke in keinem constanten Verhältniss steht, sondern dass sich der Jodgehalt der blauen Substanz ganz stetig mit der Concentration des Jods in der zur Darstellung benutzten Jodlösung ändert. Diese Thatsache, besonders aber eine über das ganze gewaltige, zur Untersuchung gelangte Concentrationsgebiet bestehende Gesetzmässigkeit bezüglich der Vertheilung des Jods in der Jodstärke selbst und in der Flüssigkeit, mit welcher die Jodstärke im Gleichgewicht steht, zwangen mich, der Jodstärke das Recht, als chemische Verbindung zu gelten, abzuspochen und sie für eine Lösung von Jodjodkalium in Stärke zu erklären.

Wenn nun auch Mylius in einer im letzten Heft dieser Berichte (S. 386—390) erschienenen Publication das Ueberzeugende meiner Versuchsreihen ausdrücklich anerkennt, so hält er die Anschauung doch auch für berechtigt, dass die von mir untersuchte »Jodstärke« nicht einheitlich war, sondern dass sie aus der eigentlichen, blauen Jodstärke bestand, welcher wechselnde Mengen reiner Stärke resp. einer jodreichen, braunen Jodstärke beigemischt waren.

Dieser Ausweg, den ja auch Rouvier durch Annahme von vier verschiedenen Jodstärken betreten hat, würde nun allerdings die Schwankungen im Jodgehalt erklären; aber ich kann mich dieser Anschauung doch nicht anschliessen, denn sie geräth in Widerstreit mit dem Guldberg-Waage'schen Satz, dass die wirksame Menge fester Stoffe constant ist.

¹⁾ Ann. d. Chem. 283, 366—379.