

wenn man einmal die krystallwasserhaltige und dann die krystallwasserfreie Substanz in einer mit Wasserdampf gesättigten Sauerstoffatmosphäre verbrennt; die Differenz beider so zu findenden Verbrennungswärmen entspricht der gesuchten Bindungswärme. Diese ergibt sich aber andererseits aus dem Unterschiede der Lösungswärme der Substanz in wasserhaltigem und wasserfreiem Zustande. Beide Bestimmungsarten führten zu genügender Uebereinstimmung bei Citronensäure (3.2 und 2.7 cal), Milchzucker (6.2 und 6.16 cal), Oxalsäure (7.4 und 6.33 cal) und Raffinose (16.0 und 17.74 cal).

Foerster.

## Organische Chemie.

Ueber Umlagerungen bei den ungesättigten Säuren, von R. Fittig [I. Abhandl.] (*Lieb. Ann.* 283, 47—148; 269—341). Einbasische ungesättigte Säuren. Bezüglich der zusammenfassenden Bemerkungen, welche Verf. den nachfolgenden Einzeluntersuchungen vorausschickt (S. 47—65), wird auf den Vortrag Fittig's in *diesen Berichten* 27, 2658 ff. verwiesen.

I. Umlagerung der  $\beta\gamma$ -Pentensäure (Aethylidenpropionsäure), von J. G. Spenser (S. 66—79). Die genannte Säure,  $\text{CH}_3\text{CHCHCH}_2\text{CO}_2\text{H}$ , wurde durch Destillation der Methylparakonsäure,  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})\text{CH}_2\text{COO}$ , in einer Ausbeute von ca. 22.5 pCt. erhalten; letztere Säure war aus Acetaldehyd und Natriumsuccinat (*diese Berichte* 28, Ref. 91) oder bequemer durch Reduction des Acetbernsteinsäureesters bereitet. Die  $\beta\gamma$ -Pentensäure wird durch Kochen mit Natronlauge in die  $\alpha\beta$ -Pentensäure,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHCHCO}_2\text{H}$  vom Schmp.  $7.5-8.5^\circ$  verwandelt, welche schwach nach Essigsäure riecht, schon bei  $45^\circ$  mit Aetherdämpfen sich etwas verflüchtigt, die krystallisirten Salze  $(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2\text{Ba} + 3\frac{1}{2}$  (4?)  $\text{H}_2\text{O}$  und  $(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2\text{Ca} + 4 \text{H}_2\text{O}$  liefert, und mit Brom sich zu  $\alpha\beta$ -Dibrom-Valeriansäure,  $\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{CHBr}_2)\text{CO}_2\text{H}$  (aus Ligroin in Prismen vom Schmp.  $56^\circ$ ) und mit Bromwasserstoff sich zu  $\beta$ -Bromvaleriansäure (aus Petroläther in monoklinen Krystallen vom Schmp.  $59-60^\circ$ ) vereinigt. Neben der  $\alpha\beta$ -Pentensäure bildet sich eine mit Dampf nicht flüchtige Säure, die  $\beta$ -Oxyvaleriansäure,  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_3$ , welche eine leicht in Wasser lösliche Flüssigkeit darstellt, die krystallisirten Salze  $\text{A}_2\text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{A}_2\text{Ba} + \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{A Ag}$  liefert, durch Kochen mit Natronlauge grossentheils unverändert

bleibt und zum kleineren Theil in  $\alpha\beta$ - und  $\beta\gamma$ -Pentensäure übergeht. Bei der trockenen Destillation geht die Oxysäure zum kleinen Theil unverändert über, während hauptsächlich  $\alpha\beta$ -Pentensäure und weniger  $\beta\gamma$ -Säure entsteht.

II. Umlagerungsversuche mit der  $\gamma\delta$ -Pentensäure (Allylessigsäure), von J. G. Spenzer (S. 80—81). Die Versuche wurden mit Natronlauge angestellt in derselben Weise wie zuvor bei der  $\beta\gamma$ -Säure und ergaben, dass entweder gar keine oder höchstens ganz unwesentliche Umwandlung stattfindet. Ebenso resultatlos war der Versuch mit Allylmalonsäure.

III. Ueber die Pentensäuren, welche durch Einwirkung von Propionaldehyd auf Malonsäure entstehen, von J. E. Mackenzie (S. 82—100). Das nach Komnenos durch Condensation von Malonsäure mit Propionaldehyd erhältliche Product ist, wie Verf. in Uebereinstimmung mit Vieffhaus (*diese Berichte* 26, 915) findet, ein Gemisch von  $\alpha\beta$ - und  $\beta\gamma$ -Pentensäure, doch hat sich das, was Verf. für die  $\alpha\beta$ -Säure hielt, doch noch als ein Gemenge derselben mit ziemlich viel  $\beta\gamma$ -Säure erwiesen, denn seine Säure gab beim Behandeln mit Schwefelsäure noch viel Lacton, während die reine  $\alpha\beta$ -Säure dabei unverändert bleibt.  $\alpha\beta$ -Pentensäure,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHCH}\cdot\text{CO}_2\text{H}$ , schmilzt bei  $9.5\text{--}10.5^\circ$ , bildet rhombische Blätter und Tafeln, siedet bei  $200\text{--}201^\circ$ , liefert die Salze  $\text{A}_2\text{Ba} + 3\frac{1}{2}$  und  $2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{A}_2\text{Ca} + 3\text{H}_2\text{O}$  (welche schon an der Luft das Wasser verlieren),  $\text{A Ag}$ , und giebt ein Dibromid (=  $\alpha\beta$ -Dibromvaleriansäure, aus Lignoïn in Prismen vom Schmp.  $55\text{--}56^\circ$ ) und ein Hydrobromid (=  $\beta$ -Bromvaleriansäure, aus Lignoïn in monoklinen Prismen vom Schmp.  $58.5\text{--}59.5^\circ$ ), welche also mit den von Spenzer (siehe Abhdlg. I) beschriebenen Bromderivaten übereinstimmen. Die  $\beta$ -Bromvaleriansäure wird, wenn man sie mit Wasser kocht, zu 56 pCt. in  $\beta$ -Oxyvaleriansäure, zu 11 pCt. in  $\alpha\beta$ - und zu 10 pCt. in  $\beta\gamma$ -Pentensäure verwandelt; daneben tritt Butylen auf. Die so erhaltene  $\beta$ -Oxyvaleriansäure ergab die Salze  $\text{A}_2\text{Ba} + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{A}_2\text{Ca}$  (vgl. dagegen Spenzer l. c.). —  $\beta\gamma$ -Pentensäure,  $\text{CH}_3\text{CHCHCH}_2\text{CO}_2\text{H}$ , siedet bei  $193\text{--}194^\circ$ , giebt ein Dibromid [=  $\beta\gamma$ -Dibromvaleriansäure, aus Lignoïn in Säulen vom Schmp.  $65\text{--}65.5^1$ ] und ein Hydrobromid,  $\text{C}_5\text{H}_9\text{BrO}_2$  (Oel), welches durch Kochen mit Wasser zu 56 pCt. in Valerolacton, zu 12 resp. 6 pCt. in  $\beta\gamma$ - und  $\alpha\beta$ -Pentensäure und zu 10 pCt. in  $\beta$ -Oxyvaleriansäure verwandelt wird, demnach wohl ein Gemisch von  $\gamma$ - und  $\beta$ -Bromvaleriansäure darstellt. Die vorliegende Untersuchung zeigt also, dass aus Propionaldehyd und Malonsäure ein Gemisch von  $\alpha\beta$ - und  $\beta\gamma$ -Pentensäure entsteht: dies erklärt sich unter der Annahme, dass zunächst unter Aldol-

<sup>1)</sup> Früher (Fränkel, *diese Berichte* 23, Ref. 91/92) nur ölförmig erhalten.

condensation die Säure  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})_2$  auftritt, welche durch Abspaltung von  $\text{CO}_2$  in  $\beta$ -Oxyvaleriansäure übergeht, und aus dieser bildet sich, wie Spenser (s. oben) gezeigt hat, bei der Destillation ein Gemenge von  $\alpha\beta$ - und  $\beta\gamma$ -Pentensäure.

IV. Ueber die Krystallform der Mono- und Dibromvaleriansäuren (S. 100—104).  $\beta$ -Brom- sowie  $\alpha\beta$ -,  $\beta\gamma$ - und  $\gamma\delta$ -Dibromvaleriansäure krystallisiren monosymmetrisch. (S. Messungen i. Orig.).

V. Umlagerung der Angelicasäure in Tiglinsäure (S. 105—109). Die vom Verf. benutzte Trennung der beiden Säuren beruht auf den Beobachtungen, dass tiglin-saurer Kalk in heissem Wasser viel leichter löslich als in kaltem und in letzterem viel weniger löslich ist als angelicasaurer Kalk, dass ferner in Alkohol grade umgekehrt das angelicasaure Salz fast garnicht, das tiglin-saure aber ziemlich leicht löslich ist. — Angelicasäure wird durch 20stündiges Kochen mit 10 resp. 20procentiger Natronlauge zu 5 resp. 67 pCt., und durch 20stündiges Erhitzen mit Wasser auf  $120^\circ$  zu etwa 50 pCt. in Tiglinsäure verwandelt. Eine Umwandlung von Tiglinsäure in Angelicasäure war mit Natronlauge nicht zu erzielen.

VI. Oxydation der Tiglinsäure und Angelicasäure, von M. Penschuck (S. 109—117). Die im Anschluss an die Untersuchung von Kochs (*diese Berichte* 26, Ref. 390) ausgeführte Arbeit hat Folgendes ergeben: Tiglinsäure liefert bei der Oxydation mit Chamäleon in schwach alkalischer Lösung Tiglycerinsäure,  $\text{C}_5\text{H}_8(\text{OH})_2\text{O}_2$ , welche sich sehr leicht in Wasser, Alkohol und Aceton löst, aus Aether in monosymmetrischen Tafeln vom Schmp.  $88^\circ$  anschiesst und die amorphen Salze  $\text{A}_2\text{Ba}$ ,  $\text{A}_2\text{Ca}$ ,  $\text{AAg}$  und  $\text{A}_2\text{Zn}$  giebt; letzteres ist in heissem Wasser weniger löslich als in kaltem. Aus Angelicasäure gewinnt man analog die Anglicerinsäure,  $\text{C}_5\text{H}_8(\text{OH})_2\text{O}_2$ , welche aus Aether allmählich in Nadeln vom Schmp.  $110^\circ$  krystallisirt, dasselbe Verhalten gegen Lösungsmittel wie Tiglycerinsäure zeigt, ebenfalls amorphe Salze liefert und ebenfalls beim Kochen mit angesäuertem Wasser kein Oxy-lacton giebt.

VII. Umlagerung der  $\beta\gamma$ -Hexensäure (Hydrosorbinsäure), von C. F. Baker (S. 117—128). Die genannte Säure (Sdp.  $203.5$  bis  $205^\circ$ ) wurde mit 20procentiger Natronlauge 20—50 Stunden lang gekocht, dann wurde mit Schwefelsäure übersättigt und mit Dampf destillirt; der Destillationsrückstand gab an Aether unreine  $\beta$ -Oxy-capronsäure (s. unten) ab. Die sauren Destillate sättigte man mit Soda, trocknete die entstandenen Natriumsalze und behandelte sie mit Schwefelsäure, um die unveränderte Hydrosorbinsäure in Caprolacton zu verwandeln und als solches zu entfernen; als dann die alkalische, vom Lacton durch Ausäthern befreite Lösung mit Schwefel-

säure versetzt und im Dampfstrom destillirt wurde, ging reine  $\alpha\beta$ -Hexensäure,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHCHCO}_2\text{H}$ , über. Letztere krystallisirt aus heissem Wasser in Nadeln vom Schmp. 32.7—33.1, siedet bei 216—217°, giebt die krystallisirten Salze  $\text{A}_2\text{Ca} + 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{A}_2\text{Ba} + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{A Ag}$ ,  $\text{A}_2\text{Cd} + 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{A}_2\text{Zn} + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ , vereinigt sich mit Brom zu  $\alpha\beta$ -Dibromcapronsäure (aus Schwefelkohlenstoff in Blättchen vom Schmp. 70.5—71.5°, welche von der aus Bromwasserstoff und Sorbinsäure erhältlichen Isomeren [Schmp. 67.3—68.4°] verschieden ist) und verbindet sich mit HBr zu  $\beta$ -Bromcapronsäure vom Schmp. 34.5—35°. Letztere wird durch Kochen mit Wasser zu 58 pCt. in  $\beta$ -Oxycapronsäure und zu 31 pCt. in ungesättigte Säuren verwandelt, indem gleichzeitig Amylen entsteht. Die  $\beta$ -Oxycapronsäure ist ein Oel und giebt die krystallisirten Salze,  $(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_3)_2\text{Ca} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_3)_2\text{Ba} + \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_3\text{Ag}$ . Durch Kochen mit Natronlauge wird 1) die  $\alpha\beta$ -Hexensäure theils in Oxycapronsäure verwandelt, während der Rest unverändert bleibt oder theilweise in Hydrosorbinsäure übergeht, 2)  $\beta$ -Oxycapronsäure theilweise in flüchtige Säuren (wohl wesentlich  $\alpha\beta$ -Hexensäure) übergeführt.

VIII. Umlagerung der  $\beta\gamma$ -Isoheptensäure,  $(\text{CH}_3)_2\text{CHCHCHCH}_2\text{CO}_2\text{H}$ , von J. Feuerer (S. 129—148). Durch Destillation von Isopropylparaconsäure (*diese Berichte* 23, Ref. 94) werden ca. 26 pCt.  $\beta\gamma$ -Isoheptensäure, 14 pCt. Isopropylcitraconsäure und 2.5 pCt. Isopropylitaconsäure erhalten, während 20 pCt. oder mehr Isopropylparaconsäure unverändert übergehen. Aus der  $\beta\gamma$ -Säure wurde durch Umlagerung mit kochender Natronlauge  $\alpha\beta$ -Isoheptensäure,  $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CHCHCO}_2\text{H}$ , gewonnen, welche sich aus Wasser in krystallinischen Kugeln vom Schmp. 16°<sup>5</sup> abscheidet, unter anscheinend geringem Zerfall bei 227—228° siedet, die krystallisirten Salze  $\text{A}_2\text{Ca} + 3\frac{1}{2}$  resp. 4  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{A}_2\text{Ba} + 7\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{A Ag}$  liefert und sich mit  $\text{Br}_2$  resp. HBr zu  $\alpha\beta$ -Dibromisoheptylsäure (aus Schwefelkohlenstoff in monosymmetrischen Krystallen vom Schmp. 116—117°) resp. zu  $\beta$ -Bromisoheptylsäure (Nadeln vom Schmp. 26—27°) vereinigt. Letztere wird durch Kochen mit Wasser zu 49 pCt. in  $\beta$ -Oxyisoheptensäure und zu 11 resp. 10.7 pCt. in  $\alpha\beta$ - resp.  $\beta\gamma$ -Isoheptensäure umgewandelt, wobei nebenher Hexylen auftritt.  $\beta$ -Oxyisoheptylsäure,  $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ , tritt auch beim Kochen der  $\beta\gamma$ -Isoheptensäure mit Natronlauge auf, krystallisirt aus Wasser in Blättchen vom Schmp. 64°<sup>5</sup>, giebt die krystallisirten Salze  $\text{A}_2\text{Ba} + 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{A}_2\text{Ca} + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{A Ag}$ , geht bei der Destillation theils unzersetzt über, theils wird es dabei in  $\alpha\beta$ - und wenig  $\beta\gamma$ -Isoheptensäure verwandelt, und wird beim Kochen mit Natronlauge gressentheils nicht verändert, theils in  $\alpha\beta$ - und  $\beta\gamma$ -Isoheptensäure verwandelt.  $\alpha\beta$ -Isoheptensäure wird durch Kochen mit Natronlauge

grossentheils nicht verändert, theils in  $\beta$ -Oxysäure und  $\beta\gamma$ -Isoheptensäure übergeführt.

IX. Oxydationsproducte der  $\beta\gamma$ - und  $\alpha\beta$ -Isoheptensäure, von A. Silberstein (S. 269 — 279). Die Oxydation wurde mit Chamäleon in alkalischer Lösung bei 0° ausgeführt. Dabei wurde aus der  $\beta\gamma$ -Säure erhalten das Oxyisoheptolacton,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CHCH}(\text{OH})\text{CH}_2 \cdot \text{COO}$ , welches aus Wasser oder Aether

in monosymmetrischen Nadeln vom Schmp. 112° anschießt; es liefert beim Kochen mit starken Basen Salze der  $\beta\gamma$ -Dioxyisoheptylsäure,  $([\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_4]_2\text{Ba}, [\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_4]_2\text{Ca} + \text{H}_2\text{O}, \text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_4\text{Ag})$ , und zerfällt bei der Destillation fast glatt in Wasser und Isoheptenlacton,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{C} : \text{CHCH}_2 \cdot \text{COO}$  (Sdp. 225—230°), welches beim Kochen

mit Barytwasser das krystallisirte Salz der  $\delta$ -Dimethylävulinsäure,  $(\text{CH}_3)_2\text{CHCOCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ , (aus Ligroin in Nadeln vom Schmp. 41°) übergeht. Die Oxydation der  $\alpha\beta$ -Isoheptylsäure führt zur  $\alpha\beta$ -Dioxyisoheptylsäure,  $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2(\text{CH} \cdot \text{OH})_2\text{CO}_2\text{H}$ , welche aus Aether oder Benzol in Nadelchen vom Schmp. 114° anschießt, und die Salze  $\text{A}_2\text{Ca} + 3 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{A}_2\text{Ba} + \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{AAg}$  giebt. Weder die  $\alpha\beta$ - noch die oben erwähnte  $\beta\gamma$ -Dioxysäure werden durch Kochen mit Natronlauge umgelagert.

X. Umlagerung der  $\beta\gamma$ -Isooctensäure, von S. Weil (S. 279 bis 291). Die genannte Säure  $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CHCHCH}_2\text{CO}_2\text{H}$ , wird bei der Destillation der Isobutyraparaconsäure (*diese Berichte* 23, Ref. 94) neben dem Anhydrid der Isobutylicitraconsäure, welche bei 75 bis 80° schmilzt, gewonnen und von letzterer, welche ein viel schwerer lösliches Baryumsalz bildet, durch Ueberführung in die Baryumsalze getrennt. Die  $\beta\gamma$ -Isooctensäure siedet bei 232° unter sehr geringer Zersetzung und lagert sich beim Kochen mit Natronlauge unter gleichzeitiger Bildung von Oxysäure theilweise in  $\alpha\beta$ -Isooctensäure,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{CHCHCO}_2\text{H}$ , um; diese wird von unveränderter  $\beta\gamma$ -Säure durch Schwefelsäure wie üblich befreit, bildet Blätter vom Schmp. 3°, siedet unter geringem Zerfall bei 239—240°, giebt die Salze  $\text{A}_2\text{Ca} + \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{A}_2\text{Ba}$  und  $\text{AAg}$  und vereinigt sich mit  $\text{Br}_2$  resp.  $\text{HBr}$  zu  $\alpha\beta$ -Dibromisooctylsäure (aus Schwefelkohlenstoff in Nadeln vom Schmp. 58—59°) resp. zu  $\beta$ -Bromisooctylsäure (Oel), welche beim Kochen mit Wasser einen ungesättigten Kohlenwasserstoff er giebt und ausserdem zu 12 resp. 28 pCt. in  $\beta\gamma$ - resp.  $\alpha\beta$ -Isooctensäure und zu 44 pCt. in  $\beta$ -Oxyisooctylsäure,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ , übergeht. Letztere Säure krystallisirt aus Ligroin in Nadeln vom Schmp. 36—37°, liefert die krystallisirten Salze  $\text{A}_2\text{Ba} + \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{A}_2\text{Ca} + \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{AAg}$  und wird durch Kochen mit Natronlauge theils nicht verändert (53 pCt.), theils in  $\alpha\beta$ - und  $\beta\gamma$ -Isooctensäure (23 und

11 pCt.) verwandelt. Aus  $\alpha\beta$ -Isooctensäure erhält man durch Kochen mit Natronlauge 14 pCt.  $\beta\gamma$ -Säure.

XI. Oxydationsproducte der  $\beta\gamma$ - und  $\alpha\beta$ -Isooctensäure, von Fr. De Vos (S. 291—297). Unter den früher (Abhandlung IX) beschriebenen Bedingungen wird die  $\beta\gamma$ -Säure oxydirt zum Oxyisooctolacton,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2\text{CH} \cdot \text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2 \cdot \text{COO}$ , welches nach

der Reinigung durch das Baryumsalz der zugehörigen Dioxysäure aus Aether-Ligroin in Nadeln vom Schmp. 33—34° anschiesst, mit starken Basen Salze der  $\beta\gamma$ -Dioxyisooctylsäure,  $([\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_4]_2\text{Ba}, [\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_4]_2\text{Ca}, \text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_4\text{Ag})$ , liefert, und bei der Destillation in  $\text{H}_2\text{O}$  und das ungesättigte Lacton,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2\text{C} : \text{CHCH}_2\text{COO}$  (Oel).

übergeht; letzteres wird durch Barytwasser in das Salz der Isopropylävalinsäure,  $\text{C}_8\text{H}_7 \cdot \text{CH}_2\text{CO}(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\text{H}$  (aus Ligroin in Nadeln vom Schmp. 47°) übergeführt, welche die krystallisirten Salze  $\text{A}_2\text{Ba}, \text{A}_2\text{Ca} + 3 \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{A Ag}$  ergibt. — Die Oxydation der  $\alpha\beta$ -Isooctensäure führt zu  $\alpha\beta$ -Dioxyisooctylsäure,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{CH}_2)_2(\text{CHOH})_2\text{CO}_2\text{H}$  (aus Benzol in Blättchen vom Schmp. 106°), welche ein Ca-, Ba- und Ag-Salz — sämmtlich wasserfrei und krystallisirt — ergibt.

XII. Die Umlagerung der  $\beta\gamma$ -Phenylcrotonsäure,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCHCH}_2\text{CO}_2\text{H}$ , vollzieht sich nach A. Luib (S. 297—308) viel schwieriger als die der anderen untersuchten  $\beta\gamma$ -Säuren: es wurde nämlich beim Kochen mit Natronlauge nie mehr als 1 pCt.  $\alpha\beta$ -Säure und etwas mehr Phenyl- $\beta$ -oxybuttersäure erhalten, während der grösste Theil der angewandten Säure unverändert blieb.  $\alpha\beta$ -Phenylcrotonsäure, welche im Wesentlichen durch ihr sehr leicht lösliches Barymsalz von der  $\beta\gamma$ -Säure getrennt wurde (vergl. im Uebrigen die Reinigung im Orig.) krystallisirt aus Benzol oder Wasser in Tafeln oder Blättchen vom Schmp. 65°, giebt die Salze  $\text{A}_2\text{Ca} + 3 \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{A}_2\text{Ba} + \text{H}_2\text{O}$  und vereinigt sich mit  $\text{HBr}$  zu Phenyl- $\beta$ -brombuttersäure (aus Ligroin in Prismen vom Schmp. 54°), welche beim Kochen mit Wasser Phenylpropylen (Oel) und Phenyl- $\beta$ -oxybuttersäure ergibt. Letztere krystallisirt aus Benzol resp. Aether in Tafeln, liefert die krystallisirten Salze  $\text{A}_2\text{Ba} + \text{H}_2\text{O}, \text{A}_2\text{Ca} + \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{A Ag}$ , giebt bei der trocknen Destillation ein Gemisch von unveränderter Säure,  $\alpha\beta$ - und  $\beta\gamma$ -Phenylcrotonsäure und einem neutralen Oel und wird beim Kochen mit Natronlauge nur zum kleinsten Theil (ca. 3 pCt.) in  $\beta\gamma$ - (auch  $\alpha\beta$ -?) Phenylcrotonsäure verwandelt, während der Rest unverändert bleibt.

XIII. Umlagerung der Phenyl- $\beta\gamma$ -pentensäure (Hydrocinnamenylacrylsäure),  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CHCHCH}_2\text{CO}_2\text{H}$ , von Th. Hoffmann (S. 308—318). Wird die genannte Säure mit 10procen-

tiger Natronlauge 1—2 Tage gekocht, dann das Ganze angesäuert, mit Aether ausgezogen, der Aetherauszug verdunstet, der Rückstand getrocknet und mit Schwefelkohlenstoff behandelt, so hinterbleibt Phenyl- $\beta$ -oxyvaleriansäure, während Phenyl- $\alpha\beta$ -pentensäure (neben etwas  $\beta\gamma$ -Säure) in Lösung geht und nach Verjagen des Lösungsmittels aus Aether gereinigt werden kann. Die Phenyl- $\alpha\beta$ -pentensäure krystallisirt in rhombischen Tafeln oder Nadeln vom Schmp.  $104^{\circ}$ , giebt die krystallisirten Salze  $A_2Ca + 3H_2O$ ,  $A_2Ba + 4H_2O$ ,  $AAg$ , (während aus der  $\beta\gamma$ -Säure die Salze  $A_2Ca + 1\frac{1}{2}H_2O$  und  $A_2Ba$  entstehen) und vereinigt sich mit  $Br_2$  resp.  $HBr$  zu Phenyl- $\alpha\beta$ -dibromvaleriansäure (aus Schwefelkohlenstoff in Nadeln vom Schmp.  $126—128^{\circ}$  u. Zerf., vergl. dagegen Abhdl. XIV) resp. zu Phenyl- $\beta$ -bromvaleriansäure (aus Ligroin in Krystallen vom Schmp.  $57—58^{\circ}$ ). Durch Natriumamalgam wird Phenyl- $\alpha\beta$ - (nicht  $\beta\gamma$ -)pentensäure zu Phenylvaleriansäure vom Schmp.  $58^{\circ}$  reducirt, ähnlich wie unter gleichen Umständen  $\beta\gamma$ - (nicht  $\alpha\beta$ -)Hydropiperinsäure zur gesättigten Piperhydronsäure wird. Phenyl- $\beta$ -oxyvaleriansäure krystallisirt aus Wasser oder Aether in Prismen vom Schmp.  $131^{\circ}$ , giebt die krystallisirten Salze  $A_2Ca$ ,  $A_2Ba + H_2O$ ,  $AAg$  und liefert bei der Destillation neben unveränderter Säure ein neutrales Oel, Phenyl- $\alpha\beta$ -pentensäure und (?) Phenyl- $\beta\gamma$ -pentensäure. Die Phenyl- $\beta\gamma$ -pentensäure wird von allen untersuchten Säuren am leichtesten durch Kochen mit Natronlauge in die  $\alpha\beta$ -Säure verwandelt; dabei tritt zunächst wenig Oxysäure gleichzeitig auf, doch nimmt deren Menge bei längerem Kochen rasch zu. Aus  $\alpha\beta$ -Säure bildet sich unter gleichen Umständen viel Oxysäure und wohl auch  $\beta\gamma$ -Säure. Die Oxysäure ist unter denselben Bedingungen sehr beständig und liefert schliesslich etwas  $\alpha\beta$ - (auch  $\beta\gamma$ -?) Säure.

XIV. Ueber die gebromten Säuren, welche durch Anlagerung von Brom und Bromwasserstoff an die Cinnamylacrylsäure, die Phenyl- $\beta\gamma$ -pentensäure und die Phenyl- $\alpha\beta$ -pentensäure entstehen, von H. Perrin (S. 318—337). Beim Vergleich der bisher beschriebenen gebromten Phenylvaleriansäuren zeigt sich die merkwürdige Erscheinung, dass empirisch gleich zusammengesetzte Körper, welche nach Bildungsweise verschieden sein sollten, den gleichen Schmelzpunkt und auch sonst keine Unterschiede zeigen. Dies ist der Fall bei den Phenylbromvaleriansäuren aus  $HBr$  und Phenyl- $\alpha\beta$ - resp. Phenyl- $\beta\gamma$ -pentensäure, ferner bei den Phenyl-dibromvaleriansäuren aus  $2HBr +$  Cinnamylacrylsäure resp. aus  $Br_2 +$  Phenyl- $\beta\gamma$ -pentensäure. Verf. hat deshalb die verschiedenen aus den Phenyl- $\alpha\beta$ - und Phenyl- $\beta\gamma$ -pentensäuren erhaltlichen bromirten Producte genau mit einander verglichen. Phenyl- $\gamma$ -bromvaleriansäure schmilzt bei  $58—59^{\circ}$  und liefert beim Kochen mit Wasser fast quantitativ Phenylvalerolacton; dagegen zeigt Phenyl- $\beta$ -bromvale-

riansäure zwar den ähnlichen Schmp. 55—56°, scheint aber den Schmelzpunkt nach dem Umkrystallisiren zu erhöhen, da sie alsdann bei 57° zu schmelzen beginnt und erst bei 80° völlig flüssig wird; ferner wird sie durch kochendes Wasser in Phenyl- $\beta$ -oxyvaleriansäure neben Phenylbutylen verwandelt. — 1. Phenyl- $\alpha\beta$ -dibromvaleriansäure schmilzt bei 139° (nicht 126—128°, s. Abhdl. XIII) ohne Zersetzung. 2. Phenyl- $\beta\gamma$ -dibromvaleriansäure bildet asymmetrische Krystalle vom Schmp. 111—112°. 3. Phenyl-dibromvaleriansäure, aus Cinnamylacrylsäure und 2 Mol. Bromwasserstoff bildet monosymmetrische Krystalle vom Schmp. 109.5—110°. Ein weiterer Unterschied zwischen den beiden letztgenannten Säuren 2 und 3 zeigt sich in Folgendem: Während aus Säure 2 das Phenylangelicalacton erhalten wird, welches durch Basen in Phenyllävulin-säure übergeht (Stern, *diese Berichte* 26, Ref. 383), gewinnt man aus der Säure 3. durch Behandeln mit Soda und darauffolgendes Ausäthern der angesäuerten Lösung Phenylpentenlacton,  $C_{11}H_{10}O_2$  (aus Aether-Ligroin in Tafeln vom Schmp. 60°), welches mit Basen Salze der Phenylloxypentensäure ( $[C_{11}H_{11}O_3]_2Ba$ ,  $C_{11}H_{11}O_3]_2Ca$ ) liefert, aus ihnen durch Säure unverändert wieder abgeschieden wird und mit Brom sich zu Phenyl-dibromvalerolacton,  $C_{11}H_{10}Br_2O_2$  (aus Chloroform-Ligroin in Blättchen vom Schmp. 99—100°) verbindet. 4. Phenyl-tetrabromvaleriansäure,  $C_6H_5(CHBr)_4CO_2H$ , aus Cinnamylacrylsäure (in Schwefelkohlenstoff suspendirt) und Brom, ein weisses krystallinisches Pulver, bräunt sich von 200° an und schmilzt bei 243° unter Zerfall. 5. Phenyl-dibrompentensäure,  $C_6H_5CHCH(CHBr)_2CO_2H$ , entsteht, wenn man eine ätherische Lösung von Cinnamylacrylsäure mit Schwefelkohlenstoff verdünnt, mit Brom zersetzt und verdunsten lässt; der Körper wird aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisirt.

XV. Oxydationsproducte der Phenyl- $\beta\gamma$ - und Phenyl- $\alpha\beta$ -pentensäure, von E. Mayer (S. 337—341). Verf. hat früher (*diese Berichte* 26, Ref. 381) aus Phenyl- $\beta\gamma$ -pentensäure durch Oxydation mit Chamäleon Phenyl-oxyvalerolacton und aus diesem die Salze der Phenyl- $\beta\gamma$ -dioxyvaleriansäure,  $C_6H_5CH_2(CH.OH)_2CO_2H$ , bereitet; jetzt hat er letztere Säure selber durch Abscheidung aus dem Natriumsalz bei 0° erhalten; sie krystallisirt aus Aether in Nadeln, schmilzt, wenn man sie in ein auf 100° vorgewärmtes Bad taucht, bei 110°, und geht bei 100° glatt in Phenylvalerolacton über. Die Phenyl- $\alpha\beta$ -dioxyvaleriansäure,  $C_6H_5(CH_2)_2(CH.OH)_2CO_2H$ , entsteht bei der Oxydation der Phenyl- $\alpha\beta$ -pentensäure, krystallisirt aus Aether in Nadeln vom Schmp. 156.5°, giebt die krystallinischen Salze  $A_2Ca + H_2O$ ,  $A_2Ba$ ,  $A_2Ag$  und liefert kein Lacton.

Gabriel.

**Ueber Arabinochloral und Xylochloral**, von Hanriot (*Compt. rend.* 120, 153—155). Wie mit Glucose (vergl. *diese Berichte* 27, Ref. 12) vereinigt sich Chloral auch mit Arabinose und Xylose und zwar leicht bei Anwesenheit geringer Mengen Salzsäure. Das so erhältliche  $\beta$ -Arabinochloral,  $C_7H_9Cl_3O_5$  schmilzt bei  $183^\circ$ , siedet unzersetzt unter vermindertem Druck, krystallisirt aus Wasser oder Alkohol, zeigt  $[\alpha]_D = -23.2^\circ$  und liefert ein Triacetylproduct (aus Aether in Prismen vom Schmp.  $92^\circ$ ) und ein Dibenzoylderivat (Schmp.  $138^\circ$ ).  $\alpha$ -Arabinochloral, wird aus den Mutterlaugen der  $\beta$ -Verbindung gewonnen und krystallisirt aus Chloroform in Blättern vom Schmp.  $124^\circ$ . — Xylochloral krystallisirt aus Wasser in Blättern vom Schmp.  $132^\circ$ , verflüchtigt sich partiell schon vor dem Schmelzen, zeigt  $[\alpha]_D = -13.6^\circ$  und färbt sich — ebenso wie Arabinochloral — mit salzsaurer Phloroglucinlösung blau. Gabriel.

**Neue Synthese des Anthracens**, von Delacre (*Compt. rend.* 120, 155—157). Verf. hat bei der Einwirkung von Chloraluminium auf eine benzolische Lösung von trichloressigsaurem Benzyl (20 g) Anthracen (9 g) erhalten. Gabriel.

**Beitrag zur Kenntniss der Weinsäuren**, von Ph. A. Guye und J. Fayollat (*Compt. rend.* 120, 157—160). Verff. haben die Drehungsvermögen einiger monoacylirter Weinsäureäthyl- und -isobutylester bestimmt. Bezüglich der theoretischen Verwerthung der Zahlen vergl. die Zeichnungen und Curven im Original. Gabriel.

**Ueber Chlorbromkohlenoxyd und Dibromkohlenoxyd**, von A. Besson (*Compt. rend.* 120, 190—192). Die Darstellung der bisher unbekanntem, dem Phosgen analogen bromhaltigen Substanzen ist dem Verf. gelungen, indem er Borbromid mit der Hälfte seines Gewichts Phosgen in geschlossenen Röhren 10 Std. auf ungefähr  $150^\circ$  erhitzte. Durch sorgfältiges Fractioniren des Rohrinhalts wurde zunächst das gebildete Borchlorid, das am leichtesten siedet, von den übrigen Reactionsproducten grösstentheils getrennt; die bei  $30—40^\circ$  bzw. bei  $60—70^\circ$  übergegangenen Antheile wurden in eine eiskalte Natriumhyposulfitlösung eingegossen, hierdurch von kleinen Mengen Borchlorid und Brom befreit und dann nochmals der fractionirten Destillation unterworfen.  $COClBr$  ist eine bei  $35—37^\circ$  siedende, farblose Flüssigkeit,  $COBr_2$  eine schwach gelbe, bei  $63—66^\circ$  siedende Flüssigkeit. Im Uebrigen ähneln die beiden Substanzen in hohem Grade dem Phosgen. Täuber.

**Alkyläther, die sich vom Hexamethyltriamidotriphenylmethan ableiten und deren Ammoniumjodide**, von A. Rosenstiehl (*Compt. rend.* 120, 192—194). Lässt man wässrige Soda-lösung in eine kochende alkoholische Lösung von Krystallviolet einfließen, so erhält man einen farblosen Niederschlag, der von der

Krystallvioletbase verschieden ist. Seine frisch bereitete Lösung in verdünnter Salzsäure giebt mit Natriumacetat eine weisse Fällung, während die Krystallvioletbase unter gleichen Bedingungen nicht gefällt wird. Der weisse Niederschlag geht aber in der essigsäuren Flüssigkeit, in der er entstanden ist, allmählich in Lösung und es scheidet sich Krystallviolet aus. Das nähere Studium der Verbindung, besonders die Beobachtung, dass, je nach der Natur des verwendeten Alkohols, verschiedene Substanzen erhalten werden, hat zu der Erkenntniss geführt, dass die durch Soda aus siedenden alkoholischen Lösungen erhaltenen Niederschläge ätherartige Verbindungen sind von der allgemeinen Formel  $[(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4]_3 : \text{C} - \text{O} \cdot \text{R}$ ; es wird hierin eine neue Stütze der Carbinolformel des Rosanilins erblickt.

Täuber.

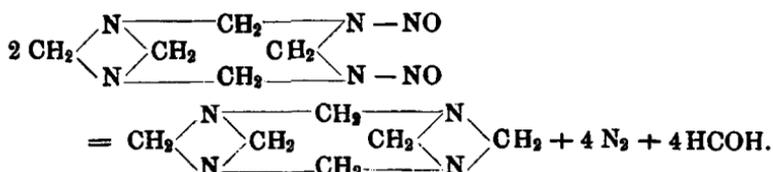
Ueber die Essigsäureester der Zuckerarten, von C. Tanret (*Compt. rend.* 120, 194—197). Die Esterification der Zuckerarten, die mittels Eisessig nach Berthelot oder Essigsäureanhydrid nach Schützenberger nur sehr langsam erfolgt, wird sehr beschleunigt, wenn man sie mit Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von entwässertem Natriumacetat oder Chlorzink vornimmt. Die beiden Salze wirken, was Verf. constatirt hat, nicht immer übereinstimmend. So werden die Disaccharide und Polysaccharide, wie z. B. Rohrzucker, Raffinose, Inulin durch Natriumacetat in Ester übergeführt, die durch Verseifung mit Barythydrat leicht das ursprüngliche Kohlehydrat zurückliefern, während sie bei Anwendung von Chlorzink Ester der Glucosen liefern, also gleichzeitig hydrolytisch gespalten werden. Von den Dextrosen ist bisher nur der Traubenzucker näher untersucht worden. Hier wirken die beiden Salze ziemlich gleich, doch hängt der Verlauf der Reaction von der Menge der zugefügten Salze ab. Es entstehen, je nachdem man weniger oder mehr von den Salzen zufügt, 3 verschiedene Pentacetate, die als  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -Pentacetat bezeichnet werden. Die in seideglänzenden Nadeln krystallisirende  $\alpha$ -Verbindung, die bei Anwendung sehr kleiner Mengen Natriumacetat oder Chlorzink entsteht, schmilzt bei  $130^\circ$  und ist schwach rechtsdrehend, die  $\beta$ -Verbindung schmilzt bei  $82^\circ$  und dreht stärker rechts, die  $\gamma$ -Verbindung schmilzt bei  $111^\circ$  und dreht am stärksten rechts ( $\alpha_D = +101.75$ ).

Täuber.

Ueber das Hexamethylenamin, von Delépine (*Compt. rend.* 120, 197—199). Für das von Buttlerow entdeckte, aus Formaldehyd und Ammoniak gewonnene Hexamethylenamin, stellt Verf. eine neue

Formel auf, nämlich:  $\text{CH}_2 \begin{array}{c} \diagup \text{N} \diagdown \\ \diagdown \text{N} \diagup \end{array} \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{array} \begin{array}{c} \diagdown \text{N} \diagup \\ \diagup \text{N} \diagdown \end{array} \text{CH}_2$ . Er begründet dieselbe in folgender Weise: 1. Das Moleculargewicht entspricht nach früheren Bestimmungen anderer Forscher und neuen Bestimmungen

des Verf. selbst dieser Formel. Bei der kryoskopischen Bestimmung in Eisessig muss auf die ziemlich rasche Zersetzung der Verbindung Rücksicht genommen werden, d. h. die Bestimmung muss unmittelbar nach der Auflösung erfolgen. 2. Mineralsäuren spalten das Hexamethylenamin in seine Componenten. 3. Das Hexamethylenamin erweist sich durch sein Verhalten gegen Alkyljodide als tertiäre Base. 4. Die von Griess aus dem Hexamethylenamin dargestellte Nitrosoverbindung von der Formel  $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4(\text{NO})_2$ , die durch Erwärmen mit wässriger Salzsäure in Formaldehyd, Stickstoff und Ammoniak zerlegt worden war, regenerirt bei der Einwirkung kalter, conc. Essigsäure das Hexamethylenamin, unter gleichzeitiger Bildung von Formaldehyd und Stickstoff, was sich leicht durch folgende Formelgleichung erklären lässt:



5. Durch Einwirkung von Zink und verdünnten Säuren wird Trimethylamin und Ammoniak gebildet. Täuber.

Ueber die Samen des Coulaabaumes im französischen Congogebiete, von H. Lecomte und A. Hébert (*Compt. rend.* 120, 200—202). Ein Repräsentant der schon im Jahre 1845 im Gabungebiete entdeckten Pflanzengattung Coula ist im französischen Congogebiete aufgefunden worden; er führt bei den Eingeborenen die Namen »Koumounou« bzw. »Coula«. Von der Analyse der Samen dieses Baumes ist hauptsächlich zu erwähnen, dass das in den Körnern enthaltene Oel fast reines Glycerintrioleat darstellt. Bezüglich der übrigen Analysenresultate muss auf das Original verwiesen werden. Täuber.

Bildung von Tetrachlorchinon aus Hexachlorphenol, von Et. Barral (*Bull. soc. chim.* [3] 11, 705—710). Wird ( $\alpha$ ) Hexachlorphenol, Schmp.  $107^\circ$ , (siehe diese Berichte 28, Ref. 63) in geschlossener Röhre vierundzwanzig Stunden mit Wasser auf  $160^\circ$  erhitzt, so findet man etwa den vierten Theil in Chloranil und Pentachlorphenol verwandelt. Letzteres scheint das Hauptproduct der Reaction zu sein. Erwärmt man Hexachlorphenol mit  $66^\circ$  Schwefelsäure auf kochendem Wasserbade einige Stunden lang, so wird es vollständig in Chloranil vom Schmp.  $288\text{—}290^\circ$  verwandelt. Hat man die Schwefelsäure mit 1—2 pCt. Wasser versetzt, so hat das entstandene Chloranil sofort den Schmp.  $290^\circ$ . Man beobachtet dabei weder das Auftreten von freiem Chlor noch von schwefliger Säure. Kocht man gepulvertes Hexachlorphenol mit verdünnter Salzsäure, so wird Chlor

entbunden. Das in Wasser unlösliche Product besteht aus unverändertem Hexachlorphenol, Pentachlorphenol und Chloranil. — In dem 10fachen Gewichte rauchender Salpetersäure löst sich Hexachlorphenol bei 20—25° langsam auf, die Flüssigkeit wird braunroth und stösst rothe und chlorhaltige Dämpfe aus, während Krystalle von Chloranil anschliessen. Nach drei bis vier Tagen ist die Reaction beendet, und die Ausbeute nahezu eine theoretische. Kocht man Hexachlorphenol anhaltend mit gewöhnlicher Salpetersäure, so tritt etwas Chlorpikrin auf und man erhält ein weniger reines Tetrachlorchinon. Wässrige Chromsäure greift Hexachlorphenol auch beim Kochen nicht an; in essigsaurer Lösung erzeugt sie nur Pentachlorphenol. Unter Einwirkung von Kaliumpermanganat wird kein Chloranil gebildet.

Schertel.

Ueber die Ylang-Ylang-Essenz, von A. Reychler (*Bull. soc. chim.* [3] 11, 576—583 [Fortsetzung], vergl. *diese Berichte* 27, Ref. 751). Aus denjenigen Theilen des Destillates, welche zwischen 138° und 146° übergangen, wurde durch Einwirkung von Chlorwasserstoff auf die ätherische Lösung des Destillates das Bichlorhydrat eines Sesquiterpens  $C_{15}H_{24} \cdot 2HCl$  in glänzenden Nadeln vom Schmp. 117° dargestellt. Dieselben waren in öligen Verbindungen eingebettet. — Die Rückstände von der Destillation scheiden, wenn sie mit dem dreifachen Volumen Alkohol vermischt werden, eine zähe Substanz aus, welche durch wiederholtes Lösen in Aether und Fällen mit Alkohol harzartig fest und pulverisirbar wird. Sie hat die Zusammensetzung eines Polyterpens. Bei 90° wird sie weich, ohne einen bestimmten Schmelzpunkt zu zeigen. — Als eine neue Portion der Ylang-Ylang-Essenz mit alkoholischem Kali behandelt wurde, fand sich in den verseiften Antheilen ausser Benzoëssäure noch Essigsäure, welche in Form eines Aethers vorhanden war. Das Oel enthält sonach etwa 9 pCt. Benzoëssäure, 7 pCt. Essigsäure, 30—32 pCt. Ylangol, etwa ebensoviel Sesquiterpen; den Rest bilden über 9 pCt. flüchtige Oele und die harzigen Bestandtheile. (Nach einer Mittheilung der Firma Heine & Co. in Leipzig an den Verf. ist das Ylangol identisch mit Linalool. Ausser diesem enthält die Essenz noch einen zweiten Körper der Zusammensetzung  $C_{10}H_{16}O$ , das Geraniol.)

Schertel.

Untersuchung der Cananga-Essenz, von A. Reychler (*Bull. soc. chim.* [3] 11, 1045—1050). Unter dem Namen Oleum Canangae (Java) wird von Schimmel & Co. ein Oel in den Handel gebracht, welches bei 21° das spec. Gew. 0.9058 besitzt, den Refraktionsindex  $n = 1.49655$  und eine Rotation  $[\alpha]_D = -28.5^\circ$  zeigt. Das bis jetzt nur vorläufige Studium ergab in dem verseifbaren Theile Essigsäure, Benzoëssäure und eine harzartige Säure. Die flüchtigeren Antheile der nicht verseifbaren Portion scheinen Körper der aromatischen Reihe

zu sein. Durch Oxydation mit Chromsäure und Schwefelsäure liefern sie eine in Nadeln krystallisirende und bei  $178^{\circ}$  schmelzende Säure von der Zusammensetzung  $C_9H_{10}O_3$ . Ferner wurden gefunden eine nicht sehr beträchtliche Menge eines Körpers  $C_{10}H_{18}O$  mit der Molecularrefraction 48.81 und ein zwischen  $252$ — $257^{\circ}$  übergehendes Sesquiterpen, dessen moleculares Refraktionsvermögen 66.66 und dessen Rotationsvermögen  $[\alpha]_D = -32.2^{\circ}$  beträgt.

Schertel.

**Untersuchungen über den Milchsaft des Lackbaumes von Tonkin**, von G. Bertrand (*Bull. soc. chim.* [3] 11, 717—721). Der Milchsaft des in Tonkin cultivirten Lackbaumes, *Rhus succedanea*, welcher zur Bereitung der geschätzten Firnisse dient, bildet eine klare, fast weisse, dickliche Flüssigkeit von schwachem, an Buttersäure erinnerndem Geruch. Sie röthet Lakmus. In gefüllten und wohl verschlossenen Flaschen lässt sie sich lange aufbewahren, in Berührung mit Luft dagegen wird sie braun und überzieht sich mit einer widerstandsfähigen tiefschwarzen Haut, welche den Rest des Milchsaftes vor Veränderung schützt. Diese schwarze Substanz wird von keinem der gebräuchlichen Lösungsmittel gelöst. Vermischt man den Milchsaft mit Alkohol, so geht derjenige Theil, aus welchem der Lack sich bildet, in Lösung, während eine voluminöse Masse zurückbleibt. Dieselbe steht den löslichen Gummiarten nahe. Sie wird von kaltem Wasser aufgenommen und trocknet dann zu einer weissen undurchsichtigen Masse ein. Mit Salpetersäure liefert sie viel Schleimsäure, durch Hydrolyse entsteht Galactose und Arabinose. Sie enthält nur Spuren von Stickstoff und schliesst ein diastatisches Ferment ein, welches auf Stärke, Saccharose, Amygdalin, Fibrin und myronsaures Kalium ohne Wirkung ist, aber bei der Bildung des schwarzen Lackes eine wichtige Rolle spielt. Verf. bezeichnet dasselbe als Lackase. — Aus der alkoholischen Lösung des Milchsaftes erhält man durch Destillation im Vacuum ein dickes Oel, Lackol, welches in Wasser unlöslich ist, von Alkohol, Aether, Benzol und Ligroin aber in allen Verhältnissen aufgenommen wird. Dasselbe ruft auf der Haut einen stark juckenden Ausschlag und Anschwellungen hervor. An der Luft wird es roth und verharzt allmählich. Von verdünnten fixen Alkalien wird das Lackol gelöst, absorbirt dann unter Erwärmung Sauerstoff aus der Luft und wird tintenschwarz. Die alkoholische Lösung reducirt Eisenchlorid und setzt allmählich einen schwarzen metallhaltenden Niederschlag ab; auch der anfänglich weisse Niederschlag mit Bleiacetat schwärzt sich durch Oxydation. — Im Milchsaft des Lackbaumes sind Gummi und Lackase in wenig Wasser gelöst und in dieser Lösung ist das Lackol emulsionirt. Dass der schwarze Lack durch Oxydation des Lackols, welche von der Lackase eingeleitet wird, entstehe, beweisen folgende Versuche: Eine verdünnte alkoholische Lösung von Lackol wird durch Wasser gefällt, ein anderer Theil



wärme hat Methylanilin, in welchem das Methyl an Stickstoff gebunden ist, die höchste kommt den Toluidinen mit dem an Kohlenstoff gebundenen Methyl zu. Zwischen beiden steht Benzylamin (daher muss der im Originale angegebene Werth unrichtig sein) mit dem an Kohlenstoff und Stickstoff gebundenen Methyl.

Schertel.

**Nitrosobuttersäureester des Methyls und Aethyls**, von G. Lepercq (*Bull. soc. chim.* [3] 11, 883—886). Buttersaures Methyl wird mit dem vierfachen Gewichte Methylalkohol und einer wässrigen Lösung von 2 Mol. Natriumnitrit vierzehn Tage sich selbst überlassen. Man fällt darauf durch Wasser den noch unveränderten Ester und schüttelt mit Aether aus. Aus der ätherischen Lösung gewinnt man den Nitrosobuttersäuremethylester als eine krystallische, glänzend weisse Masse vom Schmp. 61°. Er löst sich wie der Aethylester bereitwillig in Natronlauge und wird leicht verseift. Sein Silbersalz ist schon von Wleügel (*diese Berichte* 15, 1057) beschrieben. — Nitrosobuttersäureäthylester, auf ähnliche Weise erhalten, ist eine weisse amorphe Masse, welche bei 51° schmilzt und ein Silbersalz bildet.

Schertel.

**Einwirkung des Broms auf die Aether in Gegenwart von Schwefel**, von Genvresse (*Bull. soc. chim.* [3] 11, 888—891). In einer früheren Arbeit hat Verf. gezeigt, dass man durch Einwirkung von Brom auf die Fettsäuren in Gegenwart von Schwefel die gebromten Fettsäuren erhalte. Behandelt man über Natrium wohl getrockneten Aethyläther mit Brom und Schwefel, so erhält man Aethylbromid, Dibromaldehyd, Wasser und Bromwasserstoffsäure. Die Reaction scheint in der Weise zu verlaufen, dass zuerst Dibromaldehyd, Aethylbromid und Bromwasserstoff entsteht, nach der Gleichung  $(C_2H_5)_2O + 3Br_2 = C_2H_2Br_2O + C_2H_5Br + 3HBr$ . Aus Aether und Bromwasserstoff entsteht dann weiterhin Aethylbromid und Wasser  $(C_2H_5)_2O + 2HBr = 2C_2H_5Br + H_2O$ . Dibromaldehyd vereinigt sich mit 1 Mol. Wasser zu einem gut krystallisirenden Hydrate, welches bei 63° schmilzt. — Isoamyläther giebt bei der gleichen Reaction Amylbromid als Hauptproduct und den Aldehyd der Monobromisovaleriansäure.

Schertel.

**Verschiedene Mittheilungen**, von E. Naegeli (*Bull. soc. chim.* [3] 11, 891—898). Es werden Aenderungen an den bekannten Vorschriften zur Darstellung von Benzoylanilid und Benzenylamidothiophenol mitgetheilt — Mononitrobenzenylamidothiophenol liefert durch Schmelzen mit Kalihydrat *p*-Nitrobenzoesäure. — Der Aethylester des Benzenazophenols,  $C_6H_5.N = N_{(1)}C_6H_4(4).O.C_2H_5$ , wurde durch Einwirkung von Jodäthyl auf Benzenazophenol erhalten. Er bildet orangefarbige Krystalle mit violettem Reflex; das Pulver ist orangeroth. Der Aether schmilzt bei 85° und siedet unzersetzt bei 325—326°.

Schertel.

**Ueber eine Reaction der Alkoholsäuren**, von A. Berg (*Bull. soc. chim.* [3] 11, 882). Als Reagens auf Milchsäure hat Uffelmann eine sehr verdünnte Lösung von Eisenchlorid vorgeschlagen, welcher durch Phenol eine schwache Amethystfarbe ertheilt ist. Unter der Einwirkung der Milchsäure geht diese Farbe in ein brillantes Gelb über. Nach Versuchen des Verf. tritt diese gelbe Färbung mit allen Säuren ein, welche eine alkoholische Function haben. Die Gegenwart des Phenols ist dabei nicht nothwendig, sondern eher störend. Das Reagens stellt man dar, indem man 100 cem Wasser mit zwei Tropfen concentrirter Eisenchloridlösung und zwei Tropfen starker Salzsäure versetzt.

Schertel.

**Ueber Propylpropylidenamin**, von F. Chancel (*Bull. soc. chim.* [3] 11, 933). Trockenem Monopropylamin und Propylaldehyd vereinigen sich zu gleichen Aequivalenten nach der Gleichung  $C_3H_7NH_2 + C_3H_6O = C_3H_7-N=C_3H_6 + H_2O$ . Die Reaction erfolgt unter lebhafter Erwärmung, sodass man sorgfältig durch Eiswasser kühlen muss. Die neu entstandene Basis ist eine farblose bewegliche Flüssigkeit von sehr unangenehmem ammoniakalischem Geruch. Spec. Gew. 0.84 bei 0°; Sdp. 102°. Unter dem Einflusse von Säuren nimmt das Propylpropylidenamin Wasser auf und zerfällt in seine Componenten. Sättigt man dasselbe mit Chlorwasserstoffsäure unter Vermeidung jeder Temperaturerhöhung, so erhält man mit Platinchlorid das Chloroplatinat des Monopropylamins. Im Destillate ist der Aldehyd nachweislich.

Schertel.

**Ueber die Propylacetamide**, von F. Chancel (*Bull. soc. chim.* [3] 11, 934). Monopropylacetamid wird erhalten, wenn man Monopropylamin und Essigsäureäthylester in geschlossenem Rohre bei 140° aufeinander wirken lässt. Das Propylacetamid ist eine etwas syrupartige schwach riechende Flüssigkeit, welche bei 222—225° ohne Zersetzung siedet. — Dipropylacetamid,  $CH_3-CO-N(C_3H_7)_2$ , wurde durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Dipropylamin in ätherischen Lösungen gewonnen. Das Dipropylacetamid ist eine Flüssigkeit, welche der vorher beschriebenen ähnlich ist. Es siedet bei 209—210°; ist wie das Monopropylacetamid löslich in reinem Wasser, aber wenig löslich in salzhaltigem.

Schertel.

**Ueber Tetrapropylharnstoff**, von F. Chancel (*Bull. soc. chim.* [3] 11, 395). Kohlenoxychlorid, im vierfachen Gewicht Benzol gelöst, wird zu Dipropylamin, welches mit seinem gleichen Volum Benzol verdünnt ist, gegeben. Die Reaction vollzieht sich nach der Gleichung  $COCl_2 + 4 NH(C_3H_7)_2 = N(C_3H_7)_2-CO-N(C_3H_7)_2 + 2 NH(C_3H_7)_2 HCl$ . Anfangs ist Abkühlung nöthig, gegen Ende der Reaction giebt man noch etwas überschüssiges Dipropylamin hinzu und erwärmt kurze Zeit, um die Bildung von Dipropylcarbaminsäure zu umgehen. — Tetrapropylharnstoff bleibt im Benzol gelöst

und wird durch Destillation rein erhalten. Er stellt eine etwas syrupartige Flüssigkeit dar von schwach aromatischem, an Pfeffermünz erinnerndem Geruche und brennendem Geschmacke. Er siedet unzer setzt bei 258°, ist wenig löslich in Wasser, leicht löslich in den organischen Lösungsmitteln. Bei 0° hat er das spec. Gew. 0.905. — Es gelang nicht, die Dipropylcarbaminsäure rein zu erhalten.

Schertel.

**Quantitative Zusammensetzung der Kreosote des Buchenholzes und Eichenholzes**, von A. Réhal und E. Choay (*Bull. soc. chim.* [3] 11, 939—944). Die Pharmakopöen verschiedener Länder enthalten für officinelles Kreosot verschiedene Vorschriften. In Frankreich wird ein Siedepunkt zwischen 200—210° und ein spec. Gew. von 1.067 bei 15° verlangt, in Deutschland soll Kreosot zwischen 205—220° sieden und mindestens die Dichte 1.070 besitzen. In Belgien und Rumänien ist für verschiedene spec. Gew. (1.067 und 1.037—1.040) der gleiche Siedepunkt 203° vorgeschrieben. Verff. haben die Zusammensetzung der zwischen 200—220° und der zwischen 200—210° siedenden Mischungen ermittelt. Buchenholzkreosot enthält auf 1000 g der bei 200—210° siedenden Bestandtheile 367 g der bei 210—220° siedenden Antheile. Der zwischen 200—210° siedende Theil hat bei 17° das spec. Gew. 1.085, die von 210—220° übergehende Portion 1.085 bei 15°. Kreosot aus Eichenholz zwischen 200—210° siedend, hat bei 15° die Dichte 1.068.

Kreosot aus:	Buchenholz	Buchenholz	Eichenholz
	Sdp. 200—210°	200—220°	200—210°
Monophenole . . . . .	39.00 pCt.	39.00 pCt.	55.00 pCt.
Guayakol . . . . .	26.48 >	19.72 >	14.00 >
Kreosol u. Homologe . . . . .	32.14 >	39.98 >	31.00 >
Verlust . . . . .	2.38 >	1.30 >	— >

Das zwischen 210—220° übergehende ist frei von Guayakol. 100 Theile des Gemisches der Monophenole des Buchenholzkreosotes enthalten folgende Bestandtheile ungefähr in den beigeschriebenen Verhältnissen: Phenol 13 pCt., *o*-Kresylol 26 pCt., *m*- und *p*-Kresylol 29 pCt., *o*-Aethylphenol 9 pCt., Metaxylenol (1·2·3) 5 pCt., Metaxylenol (1·3·5) 2.5 pCt., nicht näher bestimmte Phenole 15.5 pCt.

Schertel.

**Ueber die Reduction aromatischer Nitroderivate in neutraler Flüssigkeit und die Bildung aromatischer Hydroxylamine**, von Lumiere freres und A. Seyewitz (*Bull. soc. chim.* [3] 11, 1038 bis 1045). Die Versuche, das von Bamberger und Wohl aufgefundene Verfahren der Reduction des Nitrobenzols zu  $\beta$ -Phenylhydroxylamin (*diese Berichte* 27, 1347 u. 1548, ferner Wohl ebenda 27, 1433) auch zur Reduction der Nitrophenole und Nitramine zu den entsprechenden Hydroxylaminen anzuwenden, sind fehlge-

schlagen. Es wurden stets die Producte der vollkommenen Reduction (Amidophenol und Diamin) erhalten, aber in vorzüglicher Reinheit und fast theoretischer Ausbeute. Dagegen lieferte dasselbe Verfahren, auf die Homologen des Nitrobenzols angewendet, als Hauptproduct das entsprechende Hydroxylamin. Reduction des Paranitrotoluols. Die Nitroverbindung wird in 60procentigem Alkohol gelöst, mit trockenem Chlorcalcium versetzt und zum Sieden erhitzt. Man entfernt dann die Flamme und setzt Zinkstaub in einzelnen Antheilen zu, wodurch lebhafte Reaction eintritt. Aus der lichtgelben Lösung gewinnt man prachttvolle weisse Blättchen von Paratolyhydroxylamin  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{NHOH} \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$ . Die Verbindung schmilzt bei 92—93°; sie ist löslich in Wasser und verwandelt sich in der Lösung in Paramethylazoxybenzol (Schmp. 75°). Bei ungefähr 100° erleidet die in Wasser gelöste Substanz theilweise Zersetzung, wobei vermuthlich Homologe der von Bamberger bei der Zersetzung des Phenylhydroxylamins beobachteten Verbindungen auftreten. Bei 115 bis 120° geht das Tolyhydroxylamin in Azoxyparatolnol über. Gegen Alkalien verhält sich die wässrige Lösung wie diejenige des Phenylhydroxylamins; gleich diesem wirkt es energisch reducierend. Das Chlorhydrat bildet weisse in Wasser schwer lösliche Nadeln. Durch Kochen mit Mineralsäuren geht das Paratolyhydroxylamin in Amidokresol,  $C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot OH \cdot NH_2$ , über. Mit Natriumnitrit liefert es weisse, bei 57—58° schmelzende Krystalle der Nitrosoverbindung

$C_6H_3 \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{NHOH} \\ \text{NO} \end{matrix}$ . Auch mit Benzaldehyd und Formaldehyd geht es

Verbindungen ein. — Aus dem Orthonitrotoluol erhält man ein öliges Hydroxylamin. — Orthonitroparaxylole liefert als Reductionsproduct ein röthliches Oel, welches krystallisch erstarrt und durch Krystallisation aus Ligroin in weissen, bei 88—89° schmelzenden Krystallen gewonnen wird. Dieselben zeigen alle Eigenschaften der Hydroxylamine. — Bei der Reduction des  $\alpha$ -Nitronaphtalins nach dem beschriebenen Verfahren erhält man eine Lösung, welche die Fehling'sche Flüssigkeit in der Kälte reducirt, aber der Process schreitet rasch bis zur Bildung von  $\alpha$ -Naphthylamin vor und lässt sich nicht auf die Bildung des Hydroxylamins beschränken. — Tolyhydroxylamin und seine Homologen sind Entwickler des latenten photographischen Bildes.

Schertel.

Ueber das Aethenyltrisulfid, von P. Candiani (*Atti d. R. Acc. d. Lincei Rend.* 1894, II. Sem. 339—344). Lässt man im geschlossenen Raum Bromdampf oder Bromwasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur auf reine Thioessigsäure einwirken, so erhält man das schon von Bongartz (*diese Berichte* 9, 2182) beschriebene Aethenyl-

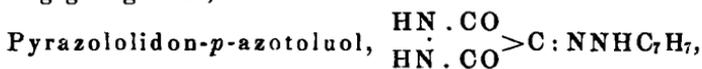
trisulfid; sein Moleculargewicht wurde sowohl in Benzol- wie in Eisessiglösung doppelt so gross, als es bisher angenommen wurde, gefunden, nämlich als der Formel  $C_8H_{12}S_8$  entsprechend. Die Atombrechung des Schwefels in dieser Verbindung ist diejenige, welche der Schwefel in organischen Sulfiden besitzt. Lässt man Brom auf eine ätherische Lösung von Thioessigsäure wirken, so erhält man ein öliges, bromhaltiges Reactionsproduct, welches leicht Bromwasserstoff abspaltet, und dessen Natur nicht näher erkannt wurde. Foerster.

Ueber einen neuen Alkohol im Lanolin, von G. Marchetti, (*Atti d. R. Acc. d. Lincei Rendot.* 1894, II. Sem. 352—358 u. *Gazz. chim.* 25, 1, 42—49). Verseift man Lanolin mit alkoholischem Kali, destillirt den Alkohol ab, behandelt dann mit verdünnter Schwefelsäure und schüttelt mit Aether aus, so nimmt dieser die entstandenen Fettsäuren und Alkohole auf. Es bleibt jedoch ein bisher nicht bekannter, in Aether schwer löslicher Alkohol zurück, welcher von der Flüssigkeit getrennt und zuerst aus Alkohol, dann wiederholt aus Chloroform umkrystallisirt wird. Dieser Lanolinalkohol, welcher nur in kleiner Menge, 50 g aus 5 kg Lanolin, erhalten wird, stellt ein weisses Pulver vom Schmp. 102—104° vor und hat die Zusammensetzung  $C_{12}H_{24}O$ . Er addirt kein Jod und dürfte daher eine ringförmige Anordnung der Atome enthalten. Im geschlossenen Rohr mit Benzoësäureanhydrid auf 200° erhitzt, giebt er eine Benzoylverbindung vom Schmp. 65—66° und wachsartiger Beschaffenheit. Bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösung, welche schon in der Kälte beginnt und durch zweistündiges Kochen zu Ende geführt wird, geht der Lanolinalkohol in Lanolinsäure  $C_{12}H_{22}O_8$  über, welche aus dem von der Essigsäure befreiten Reactionsproduct durch Soda gelöst und alsdann mit Schwefelsäure gefällt und schliesslich nach mehrfacher Wiederholung dieses Verfahrens aus benzolischer Lösung mit Petroleumäther abgeschieden wird. Die Säure ist ein krystallinisches Pulver vom Schmp. 75—77°, deren Ammoniaksalz sehr leicht zersetzlich und deren Baryumsalz in Wasser unlöslich ist. Sie addirt gleich dem Alkohol kein Jod. Foerster.

Synthetische Versuche in der Pyrazolreihe [I. Theil], von R. v. Rothenburg (*Journ. f. prakt. Chem.* 51, 43—79). Es werden in zusammenfassender Weise die Untersuchungen dargestellt, welche Verf. über das Pyrazolon und Pyrazolidon in einer Anzahl von kurzen Abhandlungen in *diesen Berichten* (25, 3441; 26, 415, 868, 1719, 1722, 2053, 2972; 27, 471, 782, 783, 790, 1098) mitgetheilt hat. Ergänzend hierzu ist zu bemerken, dass hierbei auch das

Pyrazololidon,  $\begin{array}{c} \text{HN} \cdot \text{CO} \\ | \\ \text{HN} \quad \text{CH}_2 \\ \diagdown \quad / \\ \text{CO} \end{array}$ , beschrieben wird. Diese Verbindung

entsteht nicht aus Malonsäureester mit Hülfe von Hydrazinhydrat, sondern man muss zu ihrer Gewinnung von der Malonestersäure ausgehen. Diese bildet die leicht lösliche Malonhydrazidsäure, welche beim Erhitzen im Oelbade auf 195—205° unter Wasserabspaltung und Ringschliessung Pyrazololidon giebt, welches nicht ohne Zersetzung übergeht. Dieses ist ein gelbes Oel, von intensivem, wenig an den des Pyrazols erinnerndem Geruch, welches in Wasser und anderen Lösungsmitteln leicht löslich ist, mit Eisenchlorid sich blauviolett färbt, ammoniakalische Silberlösung reducirt, von Permanganat sofort zerstört und von kochenden Säuren und Alkalien unter Abspaltung von Hydrazin zersetzt wird. Mit Benzaldehyd condensirt sich Pyrazololidon, mit salpetriger Säure giebt es eine gelbe Isodinitrosoverbindung und mit *p*-Diazotoluolsalzen entsteht, wenn für gute Kühlung gesorgt wird,



welches aus Eisessig in gelbrothen flimmernden Kryställchen sich abscheidet.

Foerster.

Zur Discussion über das isomere Diazobenzolkaliumsulfid, von A. Claus (*Journ. f. prakt. Chem.* 51, 80—90). Die Abhandlung ist eine Streitschrift gegen Hantzsch, die aber nicht über Versuchsergebnisse berichtet. Vergl. zur Sache Hantzsch, *diese Berichte* 27, 3527.

Foerst. r.

Zur Kenntniss am Stickstoff geschwefelter aromatischer Amine I, von A. Edinger (*Journ. f. prakt. Chem.* 51, 91—96). Wird Chinolinbenzylchlorid in wässriger Lösung mit Natriumsulfhydrat behandelt, so scheidet sich ein weisser, flockiger und äusserst zersetzlicher, schwefelhaltiger Körper ab; löst man ihn schon im Entstehungszustand in Aether und setzt dann, stets in einer Kältemischung arbeitend, alkoholische Platinchloridlösung hinzu, so gelingt es, eine wohl gekennzeichnete, gelbe Platinchloridverbindung des Körpers zu erhalten, welche sich erst bei 223° zersetzt. Ihre Analyse führte zu der Formel  $(\text{C}_9\text{H}_7 > \text{N} \cdot \text{SH})_2 \text{PtCl}_4$ ; diese zeigt, dass der neue Körper am Stickstoff sulfhydrirt ist. Wirkt Kaliumsulfid auf Chinolinbenzylchlorid ein, so entsteht ein etwas beständigeres, gegen 63° schmelzendes Sulfid, welches die braune Platinverbindung,  $(\text{C}_9\text{H}_7 > \text{N})_2 \text{S} \cdot \text{PtCl}_4$ , vom Schmp. 228°, giebt. Das Sulfid sowohl, als das Sulfhydrat gehen durch warmen Alkohol in einen und denselben rothen Körper über, der noch nicht näher untersucht wurde. Aus Kaliummerkaptid und Chinolinbenzylchlorid entsteht ein farbloses Oel, dessen Platinverbindung,  $(\text{C}_9\text{H}_7(\text{C}_7\text{H}_7)\text{NSC}_2\text{H}_5)_2 \text{PtCl}_4$ , bei 219° schmilzt.

Foerster.

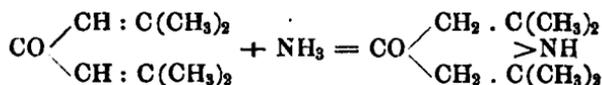
**Einige Oxydationsversuche durch theilweise Verbrennung,** von J. Walter (*Journ. f. prakt. Chem.* 51, 107—111). Es wurde versucht, Flüssigkeiten, deren Dämpfe mit Luft gemischt über glühende Kupferspiralen oder über Asbest (der gelegentlich zuvor mit vanadinsaurem Ammonium getränkt war) geleitet wurden, in Producte mässiger Oxydation überzuführen; die erhaltenen Ausbeuten konnten jedoch bisher keineswegs befriedigen. Aus Toluol wurde auf diese Weise Benzaldehyd neben sehr wenig Benzoësäure gewonnen, doch betrug seine Menge im günstigsten Falle nicht mehr als 5.7 v. H. des verbrauchten Toluols.

Foerster.

**Bemerkung zu der Arbeit der HHrn. Curtius und Dedichen:** »Synthesen von Benzolhydrazinen mittels Hydrazinhydrat«, von A. Purgotti (*Journ. f. prakt. Chem.* 51, 111—112). Verf. weist auf den schon im Referate (*diese Berichte* 27, Ref. 895) über die in Rede stehende Arbeit erwähnten Thatbestand hin.

Foerster.

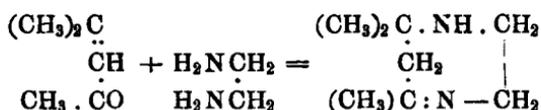
**Ueber das Triacetonamin und seine Alkylabkömmlinge,** von J. Guareschi (*Atti d. R. Acc. delle Scienze di Torino*, 1894). Durch Einwirkung von wässrigem Ammoniak kann Phoron sehr leicht in Triacetonamin übergeführt werden; es werden dazu 25 g des ersteren mit 80 ccm Ammoniak vom spec. Gew. 0.925 mehrere Tage bei gewöhnlicher Temperatur bis zu vollständiger Lösung durchgerührt; alsdann wird das überschüssige Ammoniak vertrieben, die angesäuerte Lösung mit Aether von unangegriffenem Phoron befreit, schliesslich alkalisch gemacht und wieder mit Aether ausgeschüttelt. Nach dessen Verduusten hinterbleiben 20 g reines Triacetonamin vom Schmp. 34.9°. Diese Bildungsweise der genannten Base spricht sehr zu Gunsten der symmetrischen Formel des Phorons:



Nach einem ähnlichen Verfahren gelingt es auch, alkylirte Triacetonamine darzustellen, welche bisher durch Behandlung dieser Base mit Jodalkylen nicht gewonnen werden konnten. Zu dem Zwecke behandelt man Phoron mit wässrigen Lösungen starker primärer Basen, welche es in manchen Fällen unter Wärmeentwicklung schnell lösen; die Reindarstellung der alkylirten Triacetonamine geschieht wie die der Muttersubstanz; man erhält stark basische, in Wasser mehr oder weniger leicht lösliche, nicht unzersetzt siedende Oele, welche durch ihre meist schön krystallisirenden Platinsalze oder Platinsulfocyanalze gut gekennzeichnet sind. Es wurden dargestellt: Methyltriacetonamin (das Platinsalz ist nadelförmig, das Platinsulfocyanat schmilzt bei 137—139°), Aethyltriacetonamin (das Platinsalz bildet Prismen vom Schmp. 157—158°), Allyltriacetonamin (das Platinsalz schmilzt

bei 148°), Benzyltriacetonamin (das Chlorhydrat erscheint in glänzenden, in Wasser und Alkohol sehr löslichen Krystallen vom Schmp. 137—138°, das Platinsalz schmilzt bei 147—148°). Foerster.

Einwirkung des Aethylendiamins auf Phoron und auf Mesityloxyd, von J. Guareschi (*Atti d. R. Acc. delle Scienze di Torino* 1894). Die Einwirkung des Aethylendiamins in wässriger Lösung auf Phoron entspricht nicht derjenigen anderer Basen (vergl. das vorangehende Referat), sondern besteht zunächst darin, dass es, und zwar bei gewöhnlicher Temperatur, das Phoron in Mesityloxyd und Aceton spaltet und sich alsdann mit dem ersteren im Sinne der Gleichung:



zu einer Base  $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{N}_2$  zusammenlagert. Diese wird der mit Alkali versetzten Lösung durch wiederholtes Ausschütteln mit Aether entzogen und wurde bisher als ein stark basisch riechendes Oel erhalten. Ihr Platinsalz krystallisirt aus warmem Wasser in Blättern und flachen Prismen mit 2 Mol. Wasser; das Platinsulfocyanat bildet in Wasser, Alkohol und Aether unlösliche Nadeln vom Schmp. 151—152°; das Chlorhydrat und das Bromhydrat krystallisiren, wenn man ihre alkoholische Lösung allmählich mit Aether versetzt. Die gleiche Base entsteht auch unmittelbar aus Mesityloxyd und Aethylendiamin; durch heisses Wasser erleidet sie sehr leicht eine Spaltung in Aceton und Aethylendiamin.

Foerster.

### Physiologische Chemie.

Ueber die chemische Zusammensetzung des Colostrums der Kuh, von L. Vaudin (*Bull. soc. chim.* [2] 11, 623—625). Sechs Analysen von Colostrum, eins vom Tage vor dem Kalben, vier unmittelbar darauf und eins 5 Tage darauf gemolken, werden mitgetheilt. Als bemerkenswerth wird hervorgehoben, dass die absolute Menge der mineralischen Bestandtheile im Colostrum zwar höher ist, als in der normalen Milch, dass dieselben aber im Verhältnisse zu den Proteinstoffen beträchtlich abgenommen haben. Am Ende der Lactationsperiode enthält die Milch 0.150—0.250 g Schwefelsäure im Liter, am Tage vor dem Kalben und an diesem Tage selbst 0.450—0.600 g. Von da an vermindert sich dieser Gehalt allmählich bis zum normalen. Die Acidität des Colostrums beträgt nur etwa die Hälfte derjenigen der normalen Milch.

Schertel.