

Natriumbisulfit, von R. E. Evans und C. H. Desch (*Chem. News* 71, 248). Eine grössere Menge einer Lösung von Natriumbisulfit, spec. Gew. 1.290, wurde strenger andauernder Winterkälte ausgesetzt. Man erhielt eine reichliche Krystallisation regulärer Krystalle von $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot \text{SO}_2 + 7 \text{H}_2\text{O}$. An der Luft zeigten sie Neigung zu effloresciren und gaben schwachen Geruch nach schwefeliger Säure. Diese Krystalle, in wohlverschlossenen Gefässen aufbewahrt, zerflossen bei wärmerem Wetter zu einem halbflüssigen Brei, in welchem perlweisse Krystalle des wasserfreien Bisulfites suspendirt waren.

Schertel.

Organische Chemie.

Weitere Bestimmungen des Alkyls am Stickstoff, von J. Herzig und H. Meyer (*Monatsh. f. Chem.* 16, 599—608). Verff. haben mit ihrer Methode (*diese Berichte* 28, Ref. 306), welche gestattet, die an Stickstoff gebundenen Alkyle — ev. neben Methoxylen und Aethoxylen — zu ermitteln, einige weitere Bestimmungen ausgeführt: bei der Mono- und Dimethylharnsäure, Dimethylpseudobarnsäure, Trimethylcolhidimethinsäure $\text{C}_{15}\text{H}_9(\text{OCH}_3)_3(\text{N}[\text{CH}_3]_2)\text{CO}_2\text{H}$, dem Methyleinchinon, Narceïn, Harmin und Harmalin stimmten ihre Beobachtungen mit den bisherigen Angaben anderer Autoren überein. Dagegen haben Verff. im Sparteïn entgegen F. B. Ahrens (*diese Berichte* 21, 828) kein an Stickstoff gebundenes Methyl, im Pilocarpin entgegen Hardy und Calmels (*diese Berichte* 20, Ref. 575) nur ein an Stickstoff gebundenes Methyl und im sog. Methylester des Methyl-betaïns der Papaverinsäure (Schrantzhofer, *diese Berichte* 26, Ref. 930¹⁾) lediglich 4 Methoxyle aufgefunden.

Gabriel.

Zur Constitution des Resacetophenons, von Georg Gregor (*Monatsh. f. Chem.* 16, 619—629). Wechsler's Diäthylresacetophenon (*diese Berichte* 27, Ref. 627) wird durch kalte alkalische Chamäleonlösung allmählich (1 Woche) zu Diäthoxylbenzoylameisensäure $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{COOH}$ (aus Benzol in Kryställchen vom Schmp. 127°) oxydirt, welche ein Oxim $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_4 : \text{NOH}$ vom Schmp. 130° (u. Zerfall), die krystallisirten Salze $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{AgO}_5$, $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{NaO}_5 + 6 \text{H}_2\text{O}$, $(\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{O}_5)_2\text{Ba} + 8 \text{H}_2\text{O}$ liefert, durch Natriumamalgam zur Alkoholsäure $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_5$ vom Schmp. 115° reducirt und durch

¹⁾ Ebenda Zeile 8—9 v. u. lies: »Methylester des Papaverinsäuremethyl-betaïns« statt »Papaverinsäuremethylester«.

Kaliumbichromat und Schwefelsäure zur *as*-Diäthylresorcyssäure $C_6H_3(O C_2H_5)(O C_2H_5)(CO_2H)[= 1:3:4]$ vom Schmp. 99° oxydirt wird. Resacetophenon ist also $(C_2H_5O)^{(1)}(C_2H_5O)^{(2)}C_6H_3.(COCH_3)^{(4)}$.

Gabriel.

Ueber die Hydrirung des Chinins, von Ed. Lippmann und F. Fleissner (*Monatsh. f. Chem.* 16, 630—637). Durch Einwirkung von Natrium auf eine alkoholische Lösung von Chinin hat Verf. Tetrahydrochinin $C_{20}H_{28}N_2O_2$ als ätherlösliches, blassgelbes Oel erhalten, welches bald dick wird und schliesslich zu einem spröden Harz eintrocknet, schwach chinolinähnlich riecht, in schwefelsaurer, salpetersaurer Lösung fluorescirt, mit Chlorwasser und Ammoniak die Chininreaction giebt, in schwach saurer, dünner Lösung durch Eisenchlorid oder Salpetrigsäure und andere Oxydationsmittel intensive Grünfärbung giebt und die Salze $RHCl + H_2O$ (aus Aether in hygroskopischen Flocken), RH_2PtCl_6 (gelbe Nadelchen) sowie ein Acetylproduct $C_{20}H_{27}N_2O_2(C_2H_5O)$ liefert. Die Tetrahydrobase wird durch gesättigte Salzsäure bei 150° in Chlormethyl und Hydrochlorapohydrochinin $C_{19}H_{26}N_2O_2HCl$ gespalten, welches Nadelchen oder Körner darstellt, von Aether schwer, von Alkohol sehr leicht gelöst wird, schon von 105° an sich zu verfärben beginnt und zerfliessliche Salze liefert. Tetrahydrochinin ist giftig. (Ueber Hydrirung des Cinchonins vergl. *diese Berichte* 28, Ref. 605.)

Gabriel.

Ueber Cinchomeronsäurederivate, von S. Blumenfeld (*Monatsh. f. Chem.* 16, 693—720). Cinchomeronsäurediäthylester wird zweckmässig aus dem Monoäthylester (*diese Berichte* 23, Ref. 463) durch Alkohol und Salzsäure bereitet, siedet bei 172° unter 21 mm Druck, giebt ein Platinsalz $(C_9H_3N[CO_2C_2H_5]_2)_2H_2PtCl_6$ in gelben Nadeln vom Schmp. $142—144^\circ$ (unter Zerfall), und liefert ein nicht krystallisirbares Jodmethylat, aus welchem durch Chlorsilber u. s. w. ein Platinsalz $(C_{13}H_{18}NO_4Cl)_2PtCl_4$ in sattgelben Nadeln vom Schmp. $184—185^\circ$ (unter Zerf.) und durch Silberoxyd Cinchomeronsäureäthylbetaïn, $C_9H_9NO_4$, erhalten wurde. Letzteres bildet Tafeln vom Schmp. 198° und liefert die Salze: $C_9H_9AgNO_4$ in Nadeln vom Schmp. 170° (u. Zerf.), $C_9H_9NO_4 \cdot HCl$ in Tafeln vom Schmp. $214—216^\circ$ (u. Zerf.). Aus dem Diäthylester und starkem, alkoholischem Ammoniak im Einschlussrohr bildet sich Cinchomeronamid, $C_7H_7N_3O_2$, welches Krystallkörner darstellt, bei 163 bis 165° unter Schäumen schmilzt, dann wieder erstarrt, um darnach bei 225° zu schmelzen, und durch Kaliumhypobromit in β -Amido- γ -pyridincarbonsäure und Cinchomeronazid verwandelt wird. Zur Ausführung letzterer Reaction werden 5 g Amid mit einer Lösung von 10 g Brom und 12 g 80procentigem Kali in 800 ccm Wasser allmählich versetzt und schliesslich bis zum Verschwinden des Hypo-

bromits auf 60—70° erwärmt; aus der Lösung scheidet sich beim Stehen ein Theil des Cinchomeronazids ab, während die Hauptmenge als sandiges Pulver zurückbleibt, wenn man die Lösung mit Salzsäure schwach ansäuert, dann verdunstet und den Rückstand mit Wasser behandelt. Das wässrige Filtrat wird wieder eingetrocknet und mit siedendem Alkohol ausgezogen, welcher salzsaure β -Amido- γ -pyridin-carbonsäure aufnimmt. Letztere bildet gelblich-weiße Nadeln (aus heissem Wasser), schwärzt sich bei 240°, schmilzt bei 280° unter Schäumen, liefert die Salze $C_5H_3N(CO_2H)NH_2 \cdot HCl$ (wasserhaltig, monoklin, schwach gelb, verwitternd, Schmp. 238—240° unter Zerf.), $C_6H_6N_2O_2, HN_2O_3$ (schwach gelbe Nadeln, Schmp. 182—184°), $(C_6H_6N_2O_2)_2H_2PtCl_6$ in triklinen Säulen, und zerfällt durch Hitze partiell¹⁾ in Kohlensäure und β -Amidopyridin (Pollak, *diese Be-*

richte 28, Ref. 322). Cinchomeronazid, $C_5H_3N \begin{matrix} \text{CO.NH} \\ \text{CO.NH} \end{matrix}$, ist in

den meisten Lösungsmitteln fast garnicht, leichter in ziemlich starker Salzsäure, Ammoniak und Resorcin²⁾ löslich, bildet eine gelblich-weiße krystallinische Materie, schmilzt noch nicht bei 380°, liefert die Salze $RHCl$ in Krystallplättchen, $R_2H_2PtCl_6$ in gelbrothen Nadeln, $RHAuCl_4$ in hellgelben Nadeln vom Schmp. 240—243° (unter Zerf.). Wird das Azid (2 g) mit ca. 20 ccm starker Salzsäure 6 bis 9 Stunden auf 180—190° erhitzt, so spaltet es Kohlensäure (und Wasserstoff?³⁾) ab; wird nun der Rohrinhalt verdünnt, filtrirt, eingedampft, wieder gelöst und hinreichend concentrirt, so scheidet sich zunächst Cinchomeronsäure und alsdann salzsaure β -Amido- γ -pyridin-carbonsäure aus, während aus der Mutterlauge ausser Salmiak leicht lösliche, um 225° schmelzende Nadeln erhalten werden; letztere bestehen aus salzsaurer γ -Amido- β -pyridincarbonsäure, denn sie liefern durch Erhitzen auf 250° Kohlensäure und das Chlorhydrat des noch unbekanntes γ -Amidopyridins, welches in Form der Salze $C_5H_6N_2 \cdot HAuCl_4$ (hellgelbe Nadeln vom Schmp. 195—200°) und $(C_5H_6N_2)_2H_2PtCl_6$ (hellgelbe Plättchen vom Schmp. 190—200° unter Zerf.) analysirt wurde. (Die beiden entsprechenden β -Amidopyridinsalze schmelzen bei 218 resp. 225°). — Dass bei der Einwirkung von Kaliumhypobromit auf Cinchomeronamid das Cinchomeronazid zunächst entsteht und erst durch einen gleichzeitig anwesenden Kaliüberschuss zu β -Amido- γ -pyridincarbonsäure wird, wurde durch

¹⁾ Fast theoretische Ausbeute an Amidopyridin wird dagegen aus salzsaurer Amidopyridincarbonsäure durch Erhitzen auf 250° erhalten.

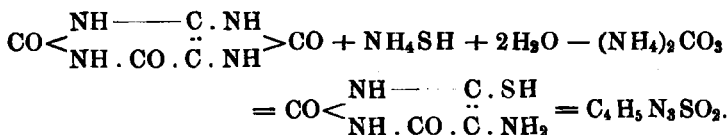
²⁾ Die kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung wurde in geschmolzenem Resorcin ausgeführt, nachdem für dieses $K = 68.02$ ermittelt worden war.

³⁾ Als Zersetzungsproduct des voraussichtlich intermediär auftretenden Hydrazins.

directe Versuche erwiesen: denn aus 2 g Amid und einer Lösung von 2 g Brom und 1.7 g 80proc. Kali in 100 ccm Wasser wurde nur das Azid erhalten, während an dessen Stelle immer mehr und zuletzt ausschliesslich die Amidopyridincarbonensäure auftrat, als die Kalimenge immer höher und zuletzt auf das Zehnfache der Theorie gesteigert wurde. — Seltsamer Weise entsteht mit Natron (statt Kali) auch dann, wenn man nur die berechnete Menge anwendet, nur die Amidosäure.

Gabriel.

Ueber die Bildung von Thiazolderivaten aus Harnsäure, von H. Weidel und L. Niemitowicz (*Monatsh. f. Chem.* 16, 721—748). Erhitzt man 2.5 g Harnsäure mit 15 ccm Schwefelammonium¹⁾ 4 Stunden lang auf 185°, so bilden sich goldgelbe Krystalle, die man mit Alkohol rasch abwäscht, in ammoniakhaltigem, heissem Wasser löst und mit Thierkohle entfärbt (wobei man zweckmässig die Luft durch einen Kohlensäurestrom fernhält). Beim Ein-giessen dieser Lösung in verdünnte Essigsäure scheiden sich schwerlösliche feine Nadeln ab, welche sich aus starker Salzsäure umkrystallisiren lassen, selbst weit über 300° noch nicht schmelzen, aus 1-Sulphydril-2-aminouracyl, C₄H₅N₃SO₂, bestehen und, wie folgt, entstanden sind:



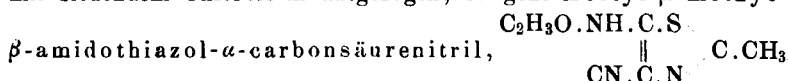
Für die Auffassung spricht der Umstand, dass der Körper als einbasische Säure²⁾ auftritt, und durch eine Behandlung mit Brom, wie sie von Berend und Rosen beim Amidouracyl durchgeführt haben, Bromammonium, Schwefelsäure, Uranil, Isobarbitursäure u. s. w. liefert. Durch 2—3 stündiges Kochen mit 30—50 Th. Essigsäureanhydrid geht das Sulphydrilaminouracyl grösstentheils in Lösung. Beim Erkalten desselben scheiden sich Krystallrosetten C₈H₇N₃SO₂ aus, welche in heissem Wasser, Amylalkohol, Essigsäure löslich sind (unter partiellem Zerfall), in der Hitze kleinstentheils sublimiren, über 300° schmelzen und zerfallen, und die Acetylverbindung C₆H₄N₃SO₂(C₂H₃O) des folgenden Ureids darstellen. Durch Wasser, schneller durch Alkalien gehen sie nämlich über in μ -Methyl- β -oxythiazol- α -

carbonsäureureid, $\text{CO} < \begin{array}{c} \text{NH} \text{---} \text{C} \cdot \text{S} \\ \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C} \cdot \text{N} \end{array} > \text{C} \cdot \text{CH}_3$, verfilzte Nä-

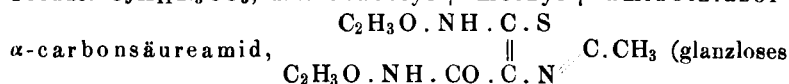
1) 2 Th. 29proc. Ammoniak waren mit Schwefelwasserstoff übersättigt und dann mit 1 Vol. desselben Ammoniaks vermischt worden.

2) Das Salz C₄H₅N₃SO₂.NH₃ bildet gelbliche, nicht sehr beständige Blättchen.

delchen, welche sich leicht in salzsäure- oder alkalihaltigem Wasser, dagegen schwer in Alkohol und Essigester lösen, bei hoher Temperatur unter theilweiser Sublimation sich zersetzen und folgende krystallinischen Salze liefern: $C_6H_5N_3SO_2 \cdot NH_4OH$, $C_6H_6NaN_3SO_3 + 2H_2O$, $(C_6H_6N_3SO_3)_2Ba$, $C_6H_6N_3SO_2Ag$. Wird das Ureid oder seine Acetylverbindung mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat bis zum Aufhören der Kohlensäureentwicklung gekocht, dann das überschüssige Anhydrid völlig (zuletzt im Vacuum) verflüchtigt, und der Rückstand mit siedendem Chloroform ausgezogen, so geht Acetyl- μ -methyl-



= $C_7H_7N_3SO$ (in kaltem Chloroform unlösliche lange Nadeln, welche, schnell erhitzt, bei $280-285^\circ$ unter partieller Sublimation schmelzen) und nicht selten ein zweites, aber in kaltem Chloroform lösliches Product $C_9H_{11}N_3SO_3$, d. i. Diacetyl- μ -methyl- β -amidothiazol-



Krystallpulver, leicht in Wasser löslich, Schmp. $176-178^\circ$), in Lösung. Letzteres wird durch weitere Einwirkung von Essigsäure und Natriumacetat in das Nitril $C_7H_7N_3SO$ übergeführt: beide Körper werden durch verdünnte Salzsäure verwandelt in μ -Methyl- β -amidothiazol- α -carbonsäureamid, = $C_5H_7N_3SO + 2H_2O$, gelblich-weiße, monokline, in kaltem Wasser kaum lösliche, weit über 300° unter Zerfall schmelzende Blättchen. Wird das Amid mit 8 Theilen Kali bei $260-280^\circ$ verschmolzen, die Schmelze gelöst, mit Salpetersäure neutralisirt, mit Silbernitrat versetzt, die dabei entstandene Fällung gewaschen, in salzsäurehaltigem Wasser vertheilt, heiss mit Schwefelwasserstoff behandelt und filtrirt, so scheidet das Filtrat bei genügender Concentration ein krystallinisches Gemisch eines in Alkohol fast unlöslichen (I) und eines leicht in Alkohol löslichen (II) Körpers ab; I ist μ -Methyl- β -amidothiazol-1-carbonsäure, $C_5H_6SO_2$ (Blättchen, bei ca. 200° sich zersetzend); II ist anscheinend das μ -Methyl- β -amidothiazolchlorhydrat, $C_4H_6N_2S, HCl$ (Blättchen; bei ca. 250° sich zersetzend). Wird das Methylamidothiazol-carbonsäureamid in salzsaurer Lösung mit Nitrit versetzt (wobei sich gelbliche Blättchen ausscheiden), dann die Flüssigkeit gekocht, im Vacuum eingedampft und der Rückstand mit Alkohol ausgezogen, so liefert die concentrirte alkoholische Lösung eine Azimidoverbindung $C_5H_4N_4SO$ in gelblichen Blättchen, die sich bei ca. $270-280^\circ$ zersetzen.

Gabriel.

Zur Kenntniss einiger Nitroverbindungen der Pyridinreihe,
von H. Weidel und E. Murmann (*Monatsh. f. Chem.* 16, 749—759).
Während Pyridin und seine Homologen sich nicht nitriren lassen, ge-

lingt dies bei den entsprechenden Carboxyl- und Amidderivaten (vergl. Marckwald, *diese Berichte* 26, 2187; 27, 1317), in welchen durch den Eintritt von CO_2H resp. NH_2 der Einfluss des tertiären Stickstoffs abgeschwächt ist, der wie ein stark negativer Rest wirkt und die Nitrirung in saurer Lösung verhindert. Auch das β -Oxyppyridin lässt sich, wie Verff. zeigen, leicht nitriren. Zur Darstellung dieser Base verfährt man, wie folgt: 250 g Pyridin, 1000 g Schwefelsäure (bereitet aus 750 g engl. Schwefelsäure und 250 g Schwefelsäureanhydrid) werden mit 100 g entwässertem Aluminiumsulfat 40 bis 60 Stunden lang auf $330\text{--}350^\circ$ erhitzt, indem man die verdampfende Säure zeitweilig ergänzt; die in Wasser gegossene Lösung wurde von Schwefelsäure und Thonerde durch Baryt befreit, filtrirt und mit Ammoniumcarbonat behandelt, wobei pyridin- β -sulfonsaures Ammonium entstand. Die Ausbeute betrug bis zu 65 pCt., im ungünstigsten Fall 45—50 pCt. der Theorie, während ohne Aluminiumsulfat höchstens 30 pCt. erhalten werden; (Magnesium-, Zink-, Chrom- oder Ammoniumsulfat vergrössern die Ausbeute nicht.) Das pyridinsulfonsaure Ammonium (monokline Prismen) wird durch Schmelzen mit 4 Th. Kali bei $170\text{--}178^\circ$ in β -Oxyppyridin (Schmp. 129°) verwandelt. Zur Nitrirung führt man dies zunächst in die Acetylverbindung über, löst sie in Essigsäureanhydrid, versetzt die mit Eis gekühlte Lösung allmählich mit Salpetersäure, die mit Salpetrigsäure gesättigt ist, lässt die Nachreaction bei gewöhnlicher Temperatur sich vollenden, destillirt das Anhydrid im Vacuum ab und entacetylirt den zähen, dunkelgelben Rückstand durch Natronlauge. Aus der alkalischen Lösung fällt nach dem Neutralisiren mit Salzsäure und Einengen allmählich ein Gemisch, welches man, wie folgt, zerlegt: beim Ausziehen mit kochendem Wasser bleibt ein Nitrooxyppyridin (aus Alkohol in mattgelben Nadeln vom Schmp. $295\text{--}298^\circ$ unter Zerfall) zurück; die wässrige Lösung giebt an Aether Dinitrooxyppyridin (aus Aether in sattgelben Nadeln vom Schmp. 133°) ab, und liefert alsdann nach genügender Einengung ein zweites Nitrooxyppyridin, welches aus Wasser in lichtcitronengelben Tafeln vom Schmp. $210\text{--}211^\circ$ anschiesst.

Gabriel.

Ueber die directe Einführung von Hydroxylgruppen in Oxychinoline, von Julius Diamant (*Monatsh. f. Chem.* 16, 760 bis 772). Aehnlich wie sich nach Barth und Schreder die aromatischen Phenole durch Natronschmelze in höher hydroxylierte Körper verwandeln lassen (z. B. Resorcin in Phloroglucin), sind nach der Untersuchung des Verf. die im Benzolkern substituirten Oxychinoline einer derartigen Hydroxylierung fähig. (Vergl. auch Königs, *diese Berichte* 12, 99; Königs und Körner, *ebend.* 14, 2157; Lellmann, *ebend.* 20, 2174.) Verf. theilt die am α -Oxychinolin gemachten Beob-

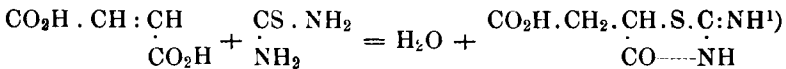
achtungen mit. Letzteres giebt mit 10 Th. Aetznatron und etwas Wasser verschmolzen unter Wasserstoffentwicklung, welche bei ca. 380° am stärksten wird, α -*o*-Dioxychinolin, $C_9H_7NO_2$, welches aus Wasser in Blättchen anschießt, oberhalb 260° unter Zerfall und theilweiser Sublimation schmilzt, mit Eisenchlorid eine schmutzig-grüne, durch Soda in Roth übergehende Färbung zeigt, in alkalischer Lösung sich sofort tiefbraun färbt, mit keinem der bekannten Dioxychinoline identisch ist, die Derivate $C_9H_7NO_2 \cdot HCl + H_2O$ (gelblichweisse Nadeln und Blättchen), $C_9H_6NO_2(C_2H_3O)$ (Blättchen vom Schmp. $244 - 247^{\circ}$) liefert und durch Chamäleon zu α -Oxychinolinsäure oxydirt wird, also das eingetretene Hydroxyl in α -Stellung enthält. Durch Erhitzen mit 10 Th. Natron und etwas Wasser (zuletzt bis 380°) verwandelt sich das Dioxychinolin in Trioxychinolin, $C_9H_7NO_3$, welches zweckmässig durch sein Chlorhydrat, $C_9H_7NO_3 \cdot HCl + 2 H_2O$ (Nadelchen, durch Wasser dissociirbar), gereinigt wird, gelblichweisse Kryställchen darstellt, intensiv süß schmeckt, mit Eisenchlorid eine schmutzig-grüne, durch Soda in Gelbbraun übergehende Färbung zeigt und ein Diacetylproduct in Nadeln vom Schmp. $225 - 228^{\circ}$ liefert. Das Trioxychinolin wird auch direct aus dem Oxychinolin erhalten, wenn man dies mit Natron verschmilzt, bis zunächst die bei ca. 380° stattfindende und darnach eine zweite bei etwa $390 - 400^{\circ}$ sich vollziehende Wasserstoffentwicklung vorübergegangen ist.

Gabriel.

Dimethylviolursäure und Dimethyldilitursäure [II. Abhdlg.], von R. Andreasch (*Monatsh. f. Chem.* 16, 773—788). Dimethylviolursäure (= Dimethylnitrosomalonylharnstoff, $CO(N[CH_3]CO)_2C:NOH$ (s. diesen Band S. 321) zerfällt beim Erwärmen mit Kali in Isonitrosomalonsäure, Kohlensäure und Methylamin, dagegen durch kochende Barytlösung theilweise auch in Kohlensäure und Dimethylisonitrosomalonamid, $HO.N:C(CONHCH_3)_2$, welches aus heissem Wasser oder Weingeist in Nadeln vom Schmp. 228° anschießt. Analog erhält man aus Dimethyldilitursäure (l. c.) durch Kochen mit Barytwasser oder durch mehrtägiges Stehenlassen einer alkalischen Lösung des Kalisalzes Dimethylnitromalonamid, $NO_2 \cdot CH.(CONH_2)_2$, in blendend weissen Nadelchen (aus heissem Wasser) vom Schmp. 156° , welches folgende Salze ($A = C_5H_8N_3O_4$) liefert: $A_2Ba + H_2O$ (Tafeln), AK (Nadelchen), A_2Cu (lichthimmelblaue Krystalle). Das Dimethylnitromalonamid wird durch mässig starke Salzsäure im Rohr bei 110° in Ameisensäure, Kohlensäure, Hydroxylamin und Methylamin gespalten und durch Chlor (resp. Brom) in wässriger Lösung in Dimethylechlor- resp. Dimethylbromnitromalonamid (Spiesse vom Schmp. 109° resp. Tafeln vom Schmp. $137 - 138^{\circ}$) verwandelt, welche nicht mehr Salze bilden, also das Halogen an dem die Nitrogruppe tragenden Kohlenstoffatom enthalten; die näm-

liche Position nimmt das Halogen ein in der Dimethylchlordilutursäure, $\text{NO}_3 \cdot \text{CCl}[\text{CON}(\text{CH}_3)]\text{CO}$ (aus Alkohol in octaëdrischen, aus Chloroform in feinnadeligen Krystallen, die sich bei 150° unter Zersetzung gelb färben) und in der Dimethylbromdilutursäure, $\text{C}_6\text{H}_6\text{BrN}_3\text{O}_5$ (dem Chlorkörper gleichend, bei 149° sich gelb färbend, partiell bei ca. 152° schmelzend), welche aus wässriger Dimethyl-dilutursäure und Chlor resp. Bromwasser erhalten werden. Gabriel.

Zur Kenntniss der Thiohydantoïne [III. Abhandlung], von R. Andreasch (*Monatsh. f. Chem.* 16, 789—797). Werden 5 g Malein- oder Fumarsäure mit 3.3 g Thioharnstoff verrieben und mit 3—4 ccm Wasser im verschlossenen Gefäss ca. 2 Stunden auf 105° erhitzt, so bildet sich nach der Gleichung



Thiohydantoïnessigsäure (vgl. *diese Berichte* 27, Ref. 742). Die Säure wird durch Baryt unter Wasseraufnahme in Thioäpfelsäure und vermuthlich Cyanamid (welches nicht nachzuweisen war) gespalten: andererseits liess es sich aus den beiden letztgenannten Körpern, als deren wässrige Lösung eingeengt wurde, synthetisiren. Die Thiohydantoïnsäure gab, als sie mit Salzsäure überschichtet durch Baryumchlorat oxydirt wurde, Harnstoff und Sulfoberusteinsäure, $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{SH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$. — Diphenylthiohydantoïnessigsäure, $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{SO}_3$ (vgl. l. c.), bildet sich analog der Thiohydantoïnessigsäure aus einem innigen Gemisch von Diphenylthioharnstoff und Maleïnsäure durch $1\frac{1}{2}$ —2 stündiges Erhitzen auf 140 — 144° .

Gabriel.

Ueber Tetraalkyldiamidoazonaphtalin, von P. Cohn (*Monatsh. f. Chem.* 16, 798—806). Unter Benutzung der von Lippmann und Fleissner angegebenen Methode (*diese Berichte* 15, 2136; 16, 1415, 2768) hat Verf. durch lange (2—3 Wochen) dauerndes Einleiten von Stickoxyd in alkoholische α -Dimethylnaphtylaminlösung Tetramethyldiamido- α -azonaphtalin, $\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{N}_4$, in braunrothen, dichroitischen Krystallen erhalten, welches sehr schwer in Alkohol löslich ist, bei 145° unter vorangehender Sinterung (140°) schmilzt und ein Pikrat, $\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{N}_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$, in gelbbraunen Nadelchen liefert, die bei 158° zu schmelzen beginnen und bei 180° sich zersetzen. Der genannte Azokörper wird durch Zinnchlorür und Salzsäure reducirt zu *p*-Amidodimethylnaphtylamin (*diese Berichte* 21, 3123), durch starke Salpetersäure bei 0° in braune Nadelchen — ein Gemenge von Mono- und Dinitrodimethylnaphtylamin verwandelt und giebt mit Salzsäure eine blauviolette, durch Wasser in Kirschroth übergehende Färbung.

¹⁾ Der Körper könnte auch der β -Reihe angehören, d. h. einen sechsgliedrigen Ring enthalten.

— Tetraäthylidiamido- α -azonaphtalin stellt rothgelbe, rhombische Tafeln vom Schmp. 143° dar, giebt mit Salzsäure eine blaue, durch Wasser verschwindende Färbung und liefert ein Pikrat, $C_{28}H_{32}N_4 \cdot 2 C_6H_3N_3O_7$, in rothbraunen Nadeln, die bei 200° unter Zerfall schmelzen. — Dipropyl- α -naphtylamin, $C_{16}H_{21}N$, aus α -Naphtylamin, Kali, Wasser und *n*-Propyljodid bei 180° bereitet, siedet über 300° , hat $d_{20} = 0.9935$ und liefert die krystallisirten Salze R. HCl + H_2O , R. HJ, $R_2 H_2 Pt Cl_6$ (Schmp. 212° unter Zerfall); durch Stickoxyd konnte aus der Base eine reine Azoverbindung nicht gewonnen werden.

Gabriel.

Einwirkung der Luft auf den Traubenmost und den Wein, von V. Martinand (*Compt. rend.* 121, 502—504). Wie früher (*diese Berichte* 28, Ref. 627) mitgetheilt worden ist, wirkt die Luft auf den Traubenmost in der Weise ein, dass sie den Farbstoff oxydirt, ihn unlöslich macht und ein spezifisches Bouquet hervorruft. Die Vermuthung, dass diese Vorgänge durch ein lösliches Ferment verursacht würden, welches ähnliche Eigenschaften wie die Laccase besitzt, sind durch Versuche bestätigt worden. Während z. B. frischer Most mit Hydrochinon, Pyrogallol etc. die Reactionen der Laccase zeigt, bleiben diese Reactionen aus, und der Most entfärbt sich nicht mehr an der Luft, wenn ein Erhitzen desselben auf 100° stattgefunden hat, aber er erhält seine früheren Eigenschaften wieder, wenn man die aus nicht erhitztem Most durch Alkohol gefällte Diastase hinzusetzt. Zweifellos spielt das lösliche Ferment eine wichtige Rolle beim Altern des Weines.

Täuber.

Einwirkung von Kalium und von Kaliumäthylat auf Benzochinon, von Ch. Astre (*Compt. rend.* 121, 530—532). Versuche, zwei Wasserstoffatome des Benzochinons durch Kalium zu substituiren, haben nicht zu einem ganz sicheren Resultate geführt. Durch Kaliumäthylat wurde ein Körper erhalten, dessen grosse Veränderlichkeit nicht gestattete, ihn in reinem Zustande zu isoliren. Durch Zusatz von überschüssiger, alkoholischer Kalilauge zu einer Lösung von Benzochinon in absolutem Alkohol und Fällen mit viel Aether wurde ein Körper gewonnen, dessen Zusammensetzung einer Verbindung von 1 Mol. Dikaliumbenzochinon mit 2 Mol. Alkohol entspricht.

Täuber.

Verbindungen des Antipyrins mit den Dioxybenzolen: Einfluss der Stellungen der Hydroxylgruppen, von G. Patein und E. Dufau (*Compt. rend.* 121, 532—534). Durch Vereinigung wässriger Lösungen von Antipyrin und Brenzcatechin erhält man eine aus 2 Mol. Antipyrin und 1 Mol. Brenzcatechin bestehende Verbindung. Dieselbe bildet farblose, in kaltem Wasser schwer lösliche Krystalle vom Schmp. $78-79^{\circ}$, die mit Eisenchlorid eine grüne Färbung geben. Der Monomethyläther des Brenzcatechins, das Guajacol, verbindet sich

nur mit 1 Mol., der Dimethyläther garnicht mit Antipyrin. Das Resorcin giebt mit 1 Mol. Antipyrin eine in farblosen Nadeln krystallisirende Verbindung vom Schmp. 103 — 104°; dieselbe ist mässig löslich in kaltem Wasser und giebt mit Eisenchlorid eine blutrothe Färbung. Es gelang unter keinen Umständen ein zweites Mol. Antipyrin mit Resorcin zu combiniren. Hydrochinon giebt wiederum, wie das Brenzcatechin, ein Diantipyrin; dasselbe schmilzt bei 127 — 128°, ist mässig löslich in kaltem Wasser und giebt mit Eisenchlorid eine dunkelrothe Färbung. Die Verbindungen sind bereits von Barbey, bezw. von Roux erhalten, aber nicht analysirt worden. Täuber.

Benzochinonkaliumperoxyde, von Ch. A stre (*Compt. rend.* 121, 559 — 561). Durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf Benzochinon, gleichgültig, ob man nur die 2 Mol. KHO entsprechende Menge Aetzkali oder einen grossen Ueberschuss desselben anwendet, erhält man eine sehr zersetzliche Verbindung, die in alkalischer Lösung durch Oxydation mit trockenem, reinem Sauerstoff in ein Oxydationsproduct von der Zusammensetzung $C_6K_2O_6$ umgewandelt werden kann. Diese Substanz ist krystallinisch, von schwärzlicher Farbe und wird durch Wasser zersetzt unter Bildung der Verbindung C_6KHO_6 . In dem Benzochinon sind also nur zwei durch ein Metall ersetzbare Wasserstoffatome vorhanden. Täuber.

Ueber die Zusammensetzung des in Frankreich importirten Reises, von Balland (*Compt. rend.* 121, 561 — 564). Auf Grund analytischer Untersuchung verschiedener Reissorten kommt Verf. zu dem Resultate, dass es sich vom nationalökonomischen Standpunkte empfehlen würde, den Import von Reis aus französischen Colonieen nach dem Mutterlande zu heben, da der Reis mit Vortheil einen Theil des aus dem Auslande importirten Getreides ersetzen könne. Der Reis vertrage nicht nur den Transport sehr gut, sondern conservire sich auch vorzüglich, sodass er namentlich für den Kriegsproviant eine wichtigere Rolle verdiene, als sie ihm seither eingeräumt worden ist. Täuber.

Substitutionsproducte des Harnstoffs und des Thioharnstoffs, von A. E. Dixon (*Journ. chem. Soc.* 1895, I, 556—565). Es werden eine grosse Anzahl substituirt Harnstoffe und Thioharnstoffe, die im Allgemeinen nach den bekannten Methoden gewonnen sind, beschrieben. Ihre Beschreibung s. i. Original. Für die Darstellung einiger di- und trisubstituirt Harnstoffe wurde eine neue und sehr ergiebige Methode in der Entschwefelung der entsprechenden Thiocarbamide mittels Silbernitrat gefunden. So wurde z. B. der Diisobutylharnstoff $CO(NH \cdot CH_2 \cdot CH \cdot [CH_3]_2)_2$ in der Weise gewonnen, dass der entsprechende Thioharnstoff in heissem Alkohol gelöst, mit einem kleinen Ueberschuss einer concentrirten, wässrig-alkoholischen Lösung von Silbernitrat versetzt und die Mischung einige Minuten erwärmt wurde. Die

von dem Schwefelsilber filtrirte Lösung gab auf Zusatz von Wasser den Diisobutylharnstoff in weissen Nadeln.

Täuber.

Derivate des Succinyl- und des Phtalyldithiocarbimids, von A. E. Dixon und R. E. Doran (*Journ. chem. Soc.* 1895, I, 565—575). Durch Einwirkung von sulfocyanurem Blei auf in Benzol gelöstes Succinylchlorid in der Wärme wurde Succinylthiocarbimid erhalten, nach der Gleichung $C_2H_4 \cdot (COCl)_2 + Pb(SCN)_2 = PbCl_2 + C_2H_4(CO.NCS)_2$. Das Carbimid stellte ein dunkles Oel von stechendem Geruch dar, das sich nicht reinigen liess und deshalb direct in benzolischer Lösung zu Umsetzungen verwendet wurde. Mit Anilin wurde der Succinylphenylthiocarbimid erhalten, der aus Aceton in seidglänzenden Nadeln vom Schmp. 207—208° krystallisirt, und der durch gelindes Erwärmen mit Kalilauge in Bernsteinsäure und Monophenylthiocarbimid gespalten wird. Der analog dargestellte Succinyl-diorthotolyldithiocarbimid schmilzt bei 217—218°, der Succinyl-di- α -Naphthylthiocarbimid bei 224—225°. Alle 3 Verbindungen werden durch Silbernitrat und durch alkalische Bleilösungen leicht entschwefelt. Mit Monomethylanilin setzt sich das Succinylthiocarbimid zu symmetrischem Succinyl-dimethyldiphenylthiocarbimid, Schmp. 138°, mit Benzylanilin zu der entsprechenden Benzylverbindung, Schmp. 137°, um. Diese Verbindung verliert, wie andere tertiäre Thiocarbimide, ihren Schwefel nicht beim Aufkochen mit alkalischer Bleilösung und giebt beim Erwärmen mit Kalilauge Phenylbenzylthiocarbimid. Mit Phenylhydrazin setzt sich das Carbimid zu dem Succinyl-diphenyl-dithiocarbimid, Schmp. 220°, um; mit wasserfreiem Aethylalkohol bildet es das Succinylthiocarbimidurethan, das in dicken, weissen Prismen vom Schmp. 166—167° krystallisirt, und das sowohl durch ammoniakal. Silberlösung, wie auch durch alkalische Bleilösung entschwefelt wird. Mit Wasser setzt sich das Carbimid langsam in Bernsteinsäure und Sulfocyanurem um. In ähnlicher Weise wie die Succinylverbindung lässt sich aus Phtalylchlorid und sulfocyanurem Blei auch das Phtalyldithiocarbimid gewinnen, das einen über 100° schmelzenden Körper darstellt, aber auch nicht in reinem Zustande erhalten werden konnte. Es setzt sich mit Basen in analoger Weise um wie die Succinylverbindung.

Täuber.

Diortho-substituirte Benzoesäuren. I. Substituirte Benzoylchloride, von J. J. Sudborough (*Journ. chem. Soc.* 1895, I, 587—601). Die Untersuchung beschäftigt sich mit dem Einfluss, welchen die Stellung der Halogenatome in den halogensubstituirten Benzoylchloriden auf die Beständigkeit dieser Benzoylchloride gegen verdünnte Alkalilauge ausübt. Die Resultate der Untersuchung sind in Kürze folgende: Die Säurechloride, welche in keiner der beiden Orthostellungen substituirt sind, werden leicht durch Alkalilauge zersetzt, in der Siedhitze ist die Zersetzung eine fast augenblickliche.

Durch Eintritt eines Halogenatoms in Orthostellung wird die Beständigkeit schon in bemerkenswerther Weise erhöht, so werden z. B. das Orthobrombenzoylchlorid und das 2.4-Dibrombenzoylchlorid erst durch 2—3 Minuten langes Kochen mit 8procentiger Natronlauge verseift. Sind beide Orthostellungen durch Halogen substituiert, so ist das Säurechlorid noch wesentlich beständiger, die Verseifung erfolgt erst bei längerem Kochen mit Alkalilauge. Der Eintritt noch weiterer Halogenatome scheint die Beständigkeit noch mehr zu erhöhen.

Täuber.

Diortho-substituirte Benzoësäuren. II. Hydrolyse von aromatischen Nitrilen und Säureamiden, von J. J. Sudborough (*Journ. chem. Soc.* 1895, I. 601—604). Als bequemste Methode zur Umwandlung von Nitrilen in Säuren empfiehlt der Autor die von ihm modificirte Bouveault'sche Methode, die in Folgendem besteht: Das reine Nitril wird mit dem 25—30fachen Gewicht 90procentiger Schwefelsäure eine Stunde lang auf 120—130° erhitzt. Hierdurch wird das Nitril in Amid umgewandelt. Zu der erkalteten Lösung wird sodann die theoretische Menge Natriumnitrit, in möglichst wenig Wasser gelöst, durch einen Tropftrichter, dessen Rohr in die Flüssigkeit hineinreicht, unter Umschütteln zugefügt, und die Mischung dann langsam auf dem Wasserbade erwärmt. Nachdem die Gasentwicklung aufgehört hat, giesst man die Flüssigkeit in kaltes Wasser, wodurch in vielen Fällen die Säure ausgeschieden wird. Als Zwischenproducte können bei dieser Methode die Säureamide isolirt werden. Verf. hat die beiden Dibrombenzamide 2.4 und 2.6 dargestellt und auf ihr Verhalten bei der Hydrolyse untersucht. Er hat gefunden, dass auch hier die 2.6-Verbindung, also die in beiden Orthostellen substituirte, die beständigere ist; dieselbe wird durch mehrstündiges Erhitzen mit 80procentiger Schwefelsäure auf 170° nicht im geringsten verändert, während die isomere 2.4-Verbindung unter den gleichen Bedingungen vollständig in Säure umgewandelt wird. Die Arbeiten von Claus und seinen Schülern (*Journ. prakt. Chem.* 1888, 37, 197; *Lieb. Ann.* 265, 266, 269, 274) über die Hydrolyse aromatischer Nitrile weisen ähnliche Gesetzmässigkeiten auf.

Täuber.

Ueber die Einwirkung von Natriumäthylat auf Desoxybenzoïn, von J. J. Sudborough (*Journ. chem. Soc.* 1895, I, 604—605). Durch mehrstündiges Erhitzen von Desoxybenzoïn mit der äquivalenten Menge Natriumäthylat im geschlossenen Rohr auf 170° wurde ein Gemenge von Stilben und Stilbenhydrat erhalten. Das Natriumäthylat wirkt also in diesem Falle lediglich als Reduktionsmittel. Es ist interessant, dass das Natriummethylat unter den gleichen Bedingungen keine Spur von Stilben liefert. Diese Beobachtungen stehen im Einklange mit denen von Lobry de Bruyn, der fand, dass das Natriummethylat in vielen Fällen lediglich substituierend

wirkt, während das Natriumäthylat gleichzeitig Reductionerscheinungen zu Wege bringt.

Täuber.

Einwirkung von Schwefel auf α -Nitronaphtalin, von A. Herzfelder (*Journ. chem. Soc.* 1895, I, 640—644). Erhitzt man ein Gemisch von 150 g α -Nitronaphtalin und 30 g Schwefel auf Temperaturen von circa 250—300°, so erhält man ein Product, aus dem sich eine schwefelhaltige, stickstofffreie Substanz isoliren lässt. Dieselbe stellt eine dunkelgrüne, amorphe Masse dar, die in Alkohol, Aether, Säuren und Alkalien unlöslich ist, und deren Schwefelgehalt und Molekulargrösse auf die Formel $C_{10}H_6S$ stimmen. Ueberschüssiges Brom erzeugt bei längerer Einwirkung hauptsächlich *p*-Dibromnaphtalin.

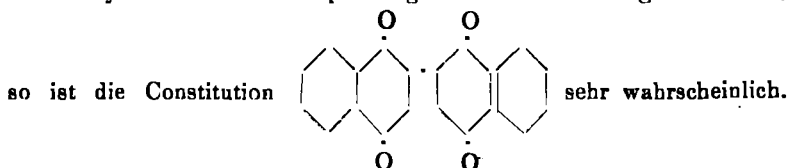
Täuber.

Ueber Verbindungen einiger natürlicher gelber Farbstoffe mit Säuren, von A. G. Perkin und L. Pate (*Journ. chem. Soc.* 1895, I, 644—653). Quercetin und Fisetin sind im Stande, sich mit Schwefelsäure, Chlorwasserstoff-, Bromwasserstoff- und Jodwasserstoffsäure zu krystallinischen Verbindungen zu vereinigen, die auf 1 Mol. des Farbstoffs ein Molekül der betreffenden Säure enthalten. Diese Verbindungen lassen sich in der Weise herstellen, dass man zu der siedenden Lösung des Farbstoffs in Eisessig die Säure hinzufügt. Morin verhält sich den Halogenwasserstoffsäuren gegenüber, wie Quercetin und Fisetin, mit Schwefelsäure dagegen vereinigt es sich unter Austritt von 1 Mol. Wasser. Rhamnetin und Rhamnazin sind den Halogenwasserstoffsäuren gegenüber indifferent, mit Schwefelsäure verbinden sie sich nur langsam. Die Säureadditionsproducte der angeführten Farbstoffe werden fast augenblicklich durch Wasser in die ursprünglichen Bestandtheile zerlegt. Hierdurch unterscheiden sich diese Farbstoffe von den früher untersuchten »Hämatein und Brasilein«, die nicht mehr die unveränderten Farbstoffe zurückliefern.

Täuber.

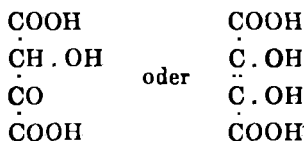
β, β -Dinaphtyl und seine Chinone, von F. D. Chattaway (*Journ. chem. Soc.* 1895, I, 653—664). β, β -Dinaphtyl wird am besten durch Einwirkung von Natrium auf eine siedende Lösung von β -Chlornaphtalin in Xylol dargestellt. Es krystallisirt in grossen, glänzenden Blättern vom Schmp. 183.5° und Sdp. 452° unter 753 mm Druck. Durch Oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösung kann man zwei verschiedene Chinone erhalten. Führt man die Oxydation sehr rasch aus, so wird in guter Ausbeute ein gelbes, schön krystallisirendes Chinon erhalten, welches bei 177° schmilzt, durch Reduction ein farbloses Hydrochinon liefert und sich in concentrirter Schwefelsäure mit schöner, indigoblauer Farbe löst. Es besitzt die Zusammensetzung $C_{20}H_{12}O_2$ und dürfte nach seinem Aussehen und Verhalten dem α -Naphtochinon analog constituirt sein. Durch Erhitzen mit Kalilauge wird nämlich ein Oxyhydrochinon gebildet, das

sich indessen an der Luft sogleich in Oxychinon verwandelt. Oxydirt man dieses Oxychinon mit Kaliumpermanganat, so bildet sich neben Phtalsäure auch β -Naphthoësäure. Das zweite Chinon, das die Zusammensetzung $C_{20}H_{10}O_4$ besitzt, entsteht in geringer Menge, wenn man einen grossen Ueberschuss von Chromsäure anwendet und dieselbe lange wirken lässt. Es ist von gelbbrauner Farbe, in Alkohol viel schwerer löslich als das andere, und in concentrirter Schwefelsäure mit Orangefarbe löslich. Beim Erhitzen mit Kalilauge zeigt es ein dem anderen Chinon analoges Verhalten, d. h. es treten zwei Hydroxylgruppen ein und die Chinongruppen werden durch den frei werdenden Wasserstoff reducirt; an der Luft werden dann die Chinongruppen zurückgebildet. Da bei der Oxydation des dabei entstehenden Dioxychinons mit Kaliumpermanganat nur Phtalsäure gebildet wird,

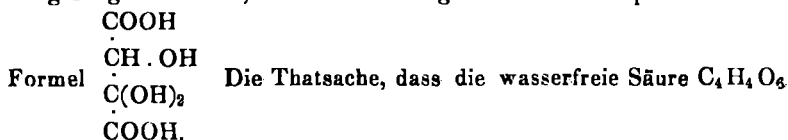


Täuber.

Neue Bildungsweise des Glycolaldehyds, von H. J. H. Fenton (*Journ. chem. Soc.* 1895, I, 774 — 780). Die durch Oxydation der Weinsäure früher (*diese Berichte* 28, Ref. 186 f.) erhaltene Säure $C_4H_4O_6 + 2 H_2O$ zersetzt sich in wässriger Lösung, langsam bei gewöhnlicher Temperatur, rasch bei 50—60° unter Entwicklung von Kohlendioxyd. Die Lösung enthält nach stattgefunder Zersetzung einen Aldehyd, der das Verhalten des Glycolaldehyds zeigt. Die Reaction vollzieht sich also im Sinne der Gleichung $C_4H_4O_6 = C_2H_4O_2 + 2 CO_2$. Für die Constitution der Säure $C_4H_4O_6$ kommen daher folgende beiden Formeln in Betracht:



Die erste Formel würde den Uebergang in Glycolaldehyd ohne Weiteres erklären, dagegen müsste man, um von einer Verbindung der zweiten Formel zum Glycolaldehyd zu gelangen, erst eine Wasseranlagerung annehmen, also die Bildung eines Zwischenproductes der



verhältnissmässig beständig ist, und dass die beschriebene Zersetzung

sich nur bei Gegenwart von Wasser vollzieht, spricht für die zweite Formel.

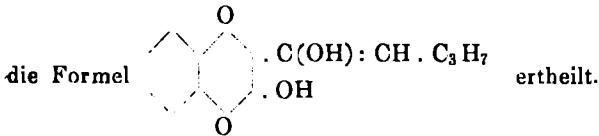
Täuber.

Einige Derivate des Humulens, von A. C. Chapmann (*Journ. chem. Soc.* 1895, I, 780—784.) Von dem vor einiger Zeit (*diese Berichte* 28, Ref. 303) beschriebenen, aus dem ätherischen Oel des Hopfens gewonnenen Sesquiterpen, dem Humulen, sind einige weitere Derivate dargestellt worden. Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die ätherische Lösung des Nitrolpiperids wurde ein krystallisirtes salzsaures Salz und daraus ein Platindoppelsalz vom Schmp. 187° bis 189° erhalten. Durch Erwärmen des Humulennitroschlorids mit überschüssigem Benzylamin wurde die Verbindung $C_{15}H_{24}NO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ gewonnen, die gleichfalls ein krystallisirtes salzsaures Salz bildet. Einwirkung von Salpetersäure auf ein stark abgekühltes Gemisch von Humulen, Amylnitrit und Eisessig führte zu dem Humulennitrosat, $C_{15}H_{24}N_2O_4$, einer aus Benzol in feinen, farblosen Nadeln krystallisirenden Substanz vom Schmp. 162—163°. Dieselbe giebt mit Piperidin erwärmt wieder Nitrolpiperid. Das Nitrosat ist einer von Wallach aus Cariophyllen erhaltenen analogen Verbindung sehr ähnlich. Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf eine gut gekühlte Lösung von Humulen in Petroläther wurde ein krystallisirtes Nitrosit in zwei isomeren Formen erhalten, einer blauen vom Schmp. 120—121°, und einer farblosen vom Schmp. 166—168°. Erstere geht durch mehrfaches Umkrystallisiren aus Alkohol in letztere über.

Täuber.

Ein Farbstoff aus Lomatia ilicifolia und Lomatia longifolia, von E. H. Rennie (*Journ. chem. Soc.* 1895, I, 784—793.) Die Samen von Lomatia ilicifolia und Lomatia longifolia, zweier in Neu Süd-Wales und Victoria vorkommenden Pflanzen, enthalten einen gelben Farbstoff, der nahe verwandt ist mit dem von Hooker beschriebenen »Lapachol«. Der Farbstoff lässt sich leicht gewinnen, indem man die Samen mit Wasser unter Zusatz von etwas Essigsäure auskocht. Er krystallisirt aus heissem Wasser in gelben Nadeln vom Schmp. 127° und besitzt eine der Formel $C_{15}H_{14}O_4$ entsprechende Zusammensetzung. Er enthält zwei Hydroxylgruppen und giebt bei gemässiger Oxydation Phtalsäure. Löst man den Farbstoff in kalter conc. Schwefelsäure und gießt die Lösung nach etwa 20 Minuten in kaltes Wasser, so scheidet die von einem geringen Niederschlag abfiltrirte Lösung nach einigen Tagen schöne, rothe Krystalle aus, die mit dem ursprünglichen Farbstoff isomer sind und den Schmp. 204° bis 205° besitzen. Durch kurzes Kochen mit starker Kalilauge und Ansäuern der tiefrothen Lösung wird eine gelbe, krystallinische Substanz vom Schmp. 182° erhalten. Die rothe Substanz scheint mit Hooker's Hydroxy- β -Lapachon, die gelbe mit dem Dihydroxyhydro-lapachol identisch zu sein; der Lomatiafarbstoff dürfte sonach Hy-

droxylapachol sein. Giesst man die Lösung des ursprünglichen Farbstoffs in conc. Schwefelsäure unmittelbar, nachdem man sie hergestellt hat, in kaltes Wasser, so erhält man eine rothe, krystallinische Substanz vom Schmp. 110—111°, die die Elemente eines Moleküls Wasser weniger enthält als die ursprüngliche, und die mit Paternò's Isolapachon isomer ist. Dem Hydroxylapachol wird unter Vorbehalt



Täuber.

Ueber die färbenden und über andere Bestandtheile der Chaywurzel, [2ter Theil], von A. G. Perkin und J. J. Hummel (*Journ. chem. Soc.* 1895, I, 817—826). Bei Verarbeitung grösserer Quantitäten der Chaywurzel sind ausser den früher (*diese Berichte* 26, Ref. 876 f.) darin aufgefundenen Substanzen, nämlich: Zucker, Chlororubin, Ruberythrin säure, Alizarin, zwei Dimethyläther des Anthragallols, Alizarinmethyläther und *m*-Oxyanthrachinon noch zwei neue Bestandtheile derselben entdeckt worden. Der eine derselben ist Hystazarinmonomethyläther. Derselbe bildet lange, orangegelbe Nadeln vom Schmp. 232°, er ist theilweise sublimirbar. Die zweite neu aufgefundenene Verbindung besitzt die Formel $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_3$ und wurde als der dritte mögliche isomere Anthragaloldimethyläther erkannt. Er bildet feine Nadeln vom Schmp. 212—213° und besitzt nicht die Fähigkeit, die metallgebeizte Faser zu färben.

Täuber.

Eine Modification der Zincke'schen Reaction, von H. R. Hirst und J. B. Cohen (*Journ. chem. Soc.* 1895, I, 826—829). Bei der Darstellung von Kohlenwasserstoffen nach der Zincke'schen Reaction lässt sich der Zinkstaub durch kleine Mengen amalgamirten Aluminiums ersetzen. So kann man z. B. Diphenylmethan in der Weise herstellen, dass man 0.5 g des Amalgams mit 65 ccm Benzol übergiesst und zu der unter Rückflusskühler befindlichen Flüssigkeit 30 g Benzylchlorid innerhalb einer Stunde zufließen lässt. Die Flüssigkeit erwärmt sich von selbst, und es entweicht Chlorwasserstoff. Man erwärmt schliesslich noch kurze Zeit auf dem Wasserbade und gewinnt das entstandene Diphenylmethan in der gewöhnlichen Weise.

Täuber.

Eine Darstellungsmethode für Formylderivate aromatischer Amine, von H. R. Hirst und J. B. Cohen (*Journ. chem. Soc.* 1895, I, 829—831). Die Formylverbindungen der primären aromatischen Amine lassen sich in guter Ausbeute erhalten, wenn man die Lösung des betreffendenamins in Eisessig mit Formamid mehrere Stunden stehen lässt. Die einen aliphatischen Rest enthaltenden secundären

Amine reagiren erst in der Wärme, während Diphenylamin unter diesen Bedingungen unverändert bleibt.

Täuber.

Struktur- und stereochemische Studien in der Camphergruppe, von O. Aschan (*Acta soc. scient. fenn.* 21, No. 5 S. 1—227). Verf. unterwirft zuerst sämtliche aufgestellte Campher- und Camphersäureformeln der Kritik, wobei er von folgenden als bewiesen anzusehenden Sätzen ausgeht: 1) Campher stellt ein Keton C_8H_{14} dar;

2) die Camphersäure ist eine zweibasische Säure $C_8H_{14}(CO_2H)_2$;

3) Campher und Camphersäure sind gesättigte Polymethylenverbindungen; 4) Diese Verbindungen enthalten das Kohlenstoffgebilde

1) $\overset{\cdot}{C}$

2) $C \cdot \overset{\cdot}{C} \cdot C$, worin die Kohlenstoffatome 1, 2, 3 vollständig oder theil-

3) $C \cdot \overset{\cdot}{C} \cdot C$

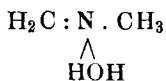
weise mit Wasserstoff beladen sind. Diesen Forderungen genügen nur die Camphersäureformel von V. Meyer, die älteren und die neueren Formeln von Bredt, Armstrong's spätere, sowie Bouveault's neuere und Tiemann's Formeln. Aber auch keine von diesen ist mit den Thatsachen in rechte Uebereinstimmung zu bringen. Gegen Bredt's neuere Formel sprechen ausser Walker's und Noyes' Untersuchungen die vom Verf. studirte Bildung der Lauronolsäure aus Bromcamphersäureanhydrid und Bromisocamphersäure, bei Einwirkung von Sodalösung. Die gebildete Menge derselben kann bis 33 pCt. steigen und ihre Entstehung ist der von Fittig eingehend untersuchten Zersetzung der β -bromsubstituirten Säuren in alkalischer Lösung, wobei ungesättigte Kohlenwasserstoffe entstehen, vollkommen analog. Das Bromatom nimmt also höchst wahrscheinlich β -Stellung zu der einen Carboxylgruppe ein, während es nach Bredt α -Stellung einnehmen muss. Um die Zahl der asymmetrischen Kohlenstoffatome in der Camphersäure bestimmen zu können, war es nöthig, die Anzahl der stereoisomeren Formen dieser Säure sicher zu kennen. Verf. hat sämtliche auf verschiedenen Wegen erhaltene Säuren und ihre Umlagerungsproducte untersucht. Die Resultate sind schon früher (*diese Berichte* 27, 2001) kurz mitgetheilt, die Untersuchungen werden hier ausführlich beschrieben. Die Säuren sind sechs an der Zahl, zwei Paare optisch active und zwei racemische Säuren, aber keine Meso-Verbindung. Sie sind vom Verf. eingehend auf ihre physikalische Constanten untersucht worden, sowie auf ihre Umlagerungsverhältnisse. In dem Drehungsvermögen der beiden optischen Paare ist immer ein kleiner Unterschied vorhanden. In alkoholischer Lösung ist $[\alpha]_D$ für die Camphersäuren ± 48.9 , für die Isocamphersäuren ± 47.1 . Es sind viele Umlagerungsmittel versucht worden; die besten Resultate sind mit einer Mischung gleicher Volume Eisessig und concentrirter

Salzsäure erhalten worden. Die Säuren lagern sich immer zu ca. 50 pCt. in die Säure der anderen Reihe um, welche entgegengesetztes Drehungsvermögen besitzt. Aus den optisch activen Säuren entstehen hierbei nie inactive Producte. Aus diesen Thatsachen, sowie aus Studien von Modellen, bezüglich deren auf die Abhandlung verwiesen werden muss, zieht Verf. den Schluss, dass in der Camphersäure sicher nur zwei asymmetrische Kohlenstoffatome vorhanden sind und dass beide der cyklischen Verkettung angehören. Verf. zeigt weiter, dass das eine System bedeutend stärker dreht als das andere und dass nur das stärker drehende System an der Umlagerung theilnimmt. Die Isomerie ist hier eine combinirte optische und geometrische Isomerie. Die sogen. Camphersäuren sind als die Cis-, die Isocamphersäuren als die Cis-trans-Verbindungen anzusehen. Die Anhydride der Camphersäuren, sowie die Brom- und Chloranhydride und Camphansäuren kommen, ebenso wie Campher selbst, nur in optisch isomeren, nicht in geometrisch isomeren Formen vor. Sie existiren nur in der Cisform. Umlagerungsversuche haben negative Resultate ergeben. Dies hat nach Verf. seinen Grund darin, dass die asymmetrischen Kohlenstoffatome gemeinsame Bestandtheile zwei verschiedener Ringsysteme sind. Verschiedene neue Derivate der Camphersäurereihe sind vom Verf. dargestellt und untersucht. Die Anilide der *d*- und *l*-Camphersäure schmelzen bei 226°, das der *i*-Camphersäure bei 196—197° (wahrscheinlich ein Gemisch der Componenten). Die activen Isocamphersäureanilide zeigen den Schmp. 201°, das inactive 184°. Die Anhydride der *d*- und *l*-Camphersäure zeigen in Chloroformlösung keine Drehung, wohl aber in Benzol. Für das erstgenannte ist $[\alpha]_D - 3.68^\circ$, für das Anhydrid der *l*-Säure $+ 3.93^\circ$ gefunden. Das Bromanhydrid der *d*-Säure ist linksdrehend ($[\alpha] - 21.1$ in Chloroformlösung), das der *l*-Säure rechtsdrehend ($[\alpha] + 21.6$). In Bezug auf Löslichkeit, Schmelzpunkt (216°) und Krystallform zeigen sie vollständige Identität; dagegen krystallisirt das *i*-Anhydrid etwas anders. Die Chlorcamphersäureanhydride schmelzen bei 234°. Die Drehung wurde in Chloroformlösung zu $[\alpha]_D - 16.3^\circ$ und $+ 15.1^\circ$ gefunden. Die gewöhnliche Camphansäure ist linksdrehend; in absolut alkoholischer Lösung ist $[\alpha]_D - 7.14$. Die rechtsdrehende Camphansäure ($[\alpha]_D + 7.0$) wurde aus dem Bromanhydrid der *l*-Camphersäure dargestellt. Durch Zusammenmischen dieser beiden Säuren, sowie aus *i*-Bromcamphersäureanhydrid wurde die *i*-Camphansäure erhalten. Der Schmelzpunkt dieser liegt wie der der Componenten bei 201—202°. Aus dem bei Bromirung der *d*-Camphersäure und *l*-Isocamphersäure erhaltenen Producte gelang es Verf., die *l*-Bromisocamphersäure zu isoliren. Sie wurde aus Benzollösung in Krystallen erhalten, welche die Zusammensetzung $C_{10}H_{15}BrO_4 + \frac{1}{2}C_6H_6$ zeigten und bei 196° schmolzen. Bei Einwirkung von

Sodalösung entstand schon bei 0° Camphansäure und reichlich Lauronolsäure (33 pCt.). Hjeit.

Ueber die Reactionsverhältnisse der Formoine, von W. Abenius (*Bihang K. sv. vet. akad. handl.* Bd. 20, II). Die vom Verf. früher (*diese Berichte* 27, 706) angeführten Gründe, welche ihn bewogen haben, die freien Formoine als nach der Formel $R \cdot CO \cdot C(OH) \cdot CO \cdot CO \cdot R$, ihre Derivate dagegen nach der tautomeren Dihydroxyformel zusammengesetzt anzusehen, werden hier eingehender besprochen und die dargestellten Derivate ausführlicher beschrieben. Hjeit.

Untersuchungen über die Abkömmlinge der Verbindungen mit einem Atom Kohlenstoff, von L. Henry (*Bull. Acad. Roy. de Belgique* [3] 29, 23—38). VIII. Ueber die Alkylabkömmlinge des Methylenimid. Die einfach alkylirten Amidomethylalkohole (siehe *diese Berichte* 28, Ref. 850—851) verlieren in Berührung mit festem kaustischem Kali bei gewöhnlicher Temperatur Wasser und gehen in die Imidverbindungen über; die Reaction verläuft nach den berechneten Mengen. Das Reactionsproduct hat basischen Charakter und addirt sich zu Säuren. Unter der Einwirkung verdünnter Säuren nimmt es Wasser auf und spaltet sich in das einfach substituirte Amin und in Methanal, $H_2C:N \cdot C_n H_{2n+1} + H_2O = CH_2O + H_2N \cdot C_n H_{2n+1}$. Methylmethylenimid, $H_2C:N \cdot CH_3$, ist eine farblose, schwach nach Häringslake riechende Flüssigkeit von bitterem, auf der Zunge stechendem Geschmack, in Wasser, Alkohol und Aether löslich. Bei 18.7° hat sie das spec. Gew. 0.9215; sie siedet ohne Zersetzung bei 166°, erstarrt in einer Mischung von fester Kohlensäure und Aether und schmilzt wieder bei -27°. Das Imid löst sich in Wasser unter merklicher Entbindung von Wärme. Kaliumcarbonat scheidet aus der Lösung ein Hydrat ab:



dem Methylamidomethylalkohol, $H_2C < \begin{matrix} OH \\ NH \end{matrix} \cdot CH_3$, isomer ist. Aethylmethylenimid, $H_2C:N \cdot C_2H_5$, ist eine Flüssigkeit von ammoniakalischem Geruch und bitterem, stechendem Geschmack. Spec. Gew. 0.8923 bei 18.7°, Sdp. 207—208°. Die Verbindung erstarrt in der Mischung von Aether und fester Kohlensäure und schmilzt bei -45 bis -50°. Mit Wasser mischt sie sich unter Wärmeentbindung; das Hydrat wird durch Alkalicarbonat und selbst durch blosses Erhitzen als leichtes Oel ausgeschieden. — Propylmethylenimid, $H_2C:N \cdot C_3H_7$, farblose, bewegliche Flüssigkeit von schwachem Geruch und bitterem, stechendem Geschmack. Spec. Gew. 0.8800 bei 18.7°. Es siedet ohne Zersetzung bei 248—250°; im Gemisch von Aether und fester Kohlensäure erstarrt es nicht. In Wasser ist es nur wenig löslich, in Alkohol und Aether leicht. — Benzylmethylenimid wird aus dem Ben-

zylamidomethylalkohol durch Destillation gewonnen. Das Destillat erstarrt; durch Krystallisation aus Aether erhält man die Verbindung in kleinen, barten Prismen, die bei 43° schmelzen, in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich sind. Die Verbindung siedet ohne Zersetzung bei 245° . Der Benzylamidomethylalkohol geht bereits beim Stehen über Schwefelsäure in das Imid über. Vergleicht man die oben beschriebenen drei Methylenimide der aliphatischen Reihe, so bemerkt man, dass ihre Dichtigkeit sich vermindert und ihre Schmelzpunkte sich erniedrigen mit Zunahme des Molekulargewichts; dagegen steigen mit wachsendem Molekulargewichte die Molekularvolumen und die Siedepunkte, und zwar betragen die Unterschiede der letzteren für je CH_2 41° . Die Vertretung von H_2 in NH_2 durch die Methylengruppe bringt eine Erhöhung des Siedepunktes mit sich, welche mit steigendem Molekulargewicht wächst: ($\text{H}_3\text{C} \cdot \text{NH}_2$, Sdp. -6° ; $\text{H}_3\text{C} \cdot \text{N} : \text{CH}_2$, Sdp. $+166^{\circ}$; Diff. $+172^{\circ}$. $\text{H}_5\text{C}_2 \cdot \text{NH}_2$, Sdp. $+19^{\circ}$; $\text{H}_5\text{C}_2 \cdot \text{N} : \text{CH}_2$, Sdp. 207° ; Diff. 188°). Der Eintritt von CH_2 in die Amidgruppe an Stelle von H_2 ist von einer Erhöhung des spec. Gew. im flüssigen Zustand begleitet, welche jedoch geringer wird, wenn das Molekulargewicht des Amins sich hebt.

Schertel.

Ueber die Darstellung von Citronensäure aus Rohrzucker, von T. L. Phipson (*Chem. News* 71, 296). Eine Rohrzuckerlösung wurde mit einigen Tropfen Schwefelsäure angesäuert und dann mit einer ziemlich starken Permanganatlösung in gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen. Nachdem Entfärbung eingetreten, wurde mit wenig Ammoniak neutralisirt und mit Chlorcalcium versetzt. Es entstand kein Niederschlag, was für die Abwesenheit von Weinsäure und Oxalsäure zeugt. Beim Kochen aber trat eine in Essigsäure lösliche Fällung auf, aus welcher nach Zusatz von Schwefelsäure Krystalle gewonnen wurden, welche der Citronensäure glichen.

Schertel.

Bildung von Citronensäure aus Rohrzucker, von A. B. Searle und A. R. Tankard (*Chem. News* 72, 31). Nach Versuchen der Verff. besteht der von Phipson erhaltene Niederschlag aus dem Sulfate und nicht dem Citrate des Calciums. Wird die Zuckerlösung mit Salpetersäure statt mit Schwefelsäure angesäuert, so entsteht überhaupt keine Fällung.

Schertel.

Ueber die Bildung der Citronensäure aus Rohrzucker, von E. S. Hicks (*Chem. News* 72, 165). Verf. erhielt bei Wiederholung von Phipson's Versuchen nur negative Resultate.

Schertel.

Bildung und Eigenschaften einer neuen organischen Säure, von H. J. Horstman-Fenton (*Chem. News* 72, 164). Wird feuchtes, weinsaures Eisenoxydul der Luft und dem Sonnenlicht ausgesetzt, so entsteht eine neue Säure, welche mit Ferrisalzen in Gegenwart eines Alkalis eine schöne, charakteristische, violette Färbung erzeugt. Sie-

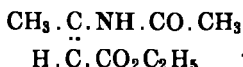
erscheint als zweibasische Säure von der Formel $C_4H_4O_6 \cdot 2H_2O$ und besitzt stark reducirende Eigenschaften. Mit Jodwasserstoff erhitzt, geht sie in Bernsteinsäure über; als intermediäres Product entsteht Traubensäure. Durch Brom wird sie in Gegenwart von Wasser zu Dioxyweinsäure oxydirt; beim Erhitzen mit Wasser zerfällt sie in Kohlensäure und Glycolaldehyd, welcher durch Polymerisation in einen süß schmeckenden Gummi von der Zusammensetzung $C_6H_{12}O_6$ übergeht.

Schertel.

Ueber die Oxydation des Menthens und dessen chemische Structur, von S. Tolloczko (*Anzeiger d. Akad. d. Wissenschaften in Krakau* 1894, 267—271). Durch Oxydation des Menthens nach der Methode von G. Wagner (*diese Berichte* 23, 2307) wurde erhalten: 1) ein Menthenglycol $C_{10}H_{18}(OH)_2$ in zwei physikalischen Modificationen, einer flüssigen, welche unter 13 mm Druck bei 128—133° siedet und optisch inactiv ist, sowie einer in mikroskopischen, nadelförmigen, vermuthlich dem rhombischen Systeme angehörenden Krystallen auftretenden (Schmp. 76.5—77°). Auch die feste Modification ist inactiv in alkoholischer Lösung. Von diesen Glycolen wurden dargestellt das Monoacetat $C_{10}H_{18}(OH) \cdot OCOCH_3$ (Sdp. 160—165° unter 19—20 mm Druck), das Diacetat $C_{10}H_{18}(OCOCH_3)_2$ (Sdp. 165 bis 172° unter 19—20 mm Druck) und das Anhydrid des Menthenglycols, das bereits bekannte rechtsdrehende Menthol mit dem Sdp. 205—209°. 2) Ein Ketonalkohol $C_{10}H_{17}O \cdot OH$, eine leicht bewegliche Flüssigkeit (Sdp. 104.5—105.5° unter 13 mm Druck), welche optisch activ ist ($\alpha_D = -1^\circ 35'$). Von diesem wurde ein krystallisches bei 155—157° schmelzendes Urethan und ein monoklin krystallisirendes Oxim vom Schmp. 132° dargestellt. 3) Eine Ketonsäure $C_{10}H_{18}O_3$, die bereits bekannte γ -Isobutyryl- β -methylvaleriansäure, eine nicht flüchtige zweibasische Säure $C_7H_{12}O_4$ (β -Methyladipinsäure) sowie Essigsäure und Ameisensäure. Aus dem Verlaufe der Oxydation folgert Verf., dass dem Menthen die Formel zukomme, welche v. Baeyer (*diese Berichte* 26, 2269) demselben zugetheilt hat. — Durch Einwirkung conc. Schwefelsäure auf Menthol wurde ein Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{20}$ erhalten, vermuthlich Hexahydrocymol. Die Bildung desselben erfolgt durch einen Reductionsprocess: $C_{10}H_{19} \cdot OH + H_2 = H_2O + C_{10}H_{20}$. Daneben läuft aber auch ein Oxydationsvorgang, da unter den Reactionsproducten Sulfo-cymolsäure festgestellt wurde. Schertel.

Ueber 3-Aminoanticrotonsäureäthylester (3-Iminobutanat des Aethyls), von R. Thomas-Mamert (*Bull. soc. chim.* [3], 13, 68—72). (Vergl. *diese Berichte* 27, Ref. 754.) β -Chloranticrotonsäure-äthylester, $CH_3 \cdot C \cdot Cl$ wurde durch Einwirkung von Phosphor-
 $H \cdot \overset{\cdot}{C} \cdot CO_2 C_2H_5$
 pentachlorid auf den in Benzol gelösten Acetylacessigester gewonnen.

Man erhält zuerst bekanntlich ein Gemenge von β -Chloranti- und β -Chlorpericrotonsäureester und verwandelt den letzteren durch Kochen mit Jod in die erstere Modification. Durch Rectification erhält man reinen β -Chloranticrotonsäureester vom Sdp. 164° . Man erhitzt denselben mit 2 Mol. Ammoniak (in absolutem Alkohol) auf 100° in geschlossenen Röhren. Die Umwandlung ist vollständig: das in umständlicher Weise gereinigte Product schmilzt bei 33.5° . Die chemischen Eigenschaften des Aminoanticrotonsäureesters sind dieselben wie diejenigen des Aminderivates des Acetylacetessigesters. Durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 100° erhält man daraus das von Collie (*Lieb. Ann.* 226, 399) beschriebene Acetylderivat



— Der Methylester der β -Chloranticrotonsäure giebt mit Ammoniak dieselbe Aminoanticrotonsäureverbindung, welche Conrad und Epstein (*diese Berichte* 20, 44 u. 3054) aus Acetylacetylmethylester und Ammoniak dargestellt haben. Die Stereoisomerie zwischen Crotonsäure und Isocrotonsäure ist aber die von Wislicenus festgestellte. Schertel.

Ueber einige Glycerine, welche von secundären Allylalkoholen abstammen, von H. Fournier (*Bull. soc. chim.* [3] 13, 121—124). Nach dem von Wagner (*diese Berichte* 21, 1230, 3347) angegebenen Verfahren wurden dargestellt: Glycerin des Aethylallylcarbinols $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CHOHCH}_2 \cdot \text{CHOHCH}_2 \cdot \text{OH}$, zähe, schwach gelbliche Flüssigkeit von bitterem Geschmack, siedet unter 30 mm Druck bei 190 — 192° ; löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Es bildet ein Triacetin, eine farblose Flüssigkeit, welche unter gewöhnlichem Drucke bei 273 — 276° siedet und bei 21° das spec. Gew. 1.086 besitzt. — Glycerin des Isopropylallylcarbinols, dicke, etwas gelbe Flüssigkeit, die unter 30 mm Druck bei 194 — 197° siedet. Das Triacetin ist farblos, siedet unter gewöhnlichem Drucke bei 276 — 280° und hat bei 21° das spec. Gew. 1.071. — Glycerin des Isobutylallylcarbinols, $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CHCH}_2 \cdot \text{CHOHCH}_2 \cdot \text{CHOHCH}_2 \cdot \text{OH}$. Wagner (*diese Berichte* 27, 2435) beschreibt diese Verbindung als feste bei 50° schmelzende Substanz; Verf. erhielt sie als syrupartige Flüssigkeit, welche unter 30 mm Druck bei 198 — 200° siedet, in einer Mischung von fester Kohlensäure und Aether harzartig erstarrt, aber etwas über 0° wieder flüssig wird. Das Triacetin ist eine sehr bewegliche Flüssigkeit vom spec. Gew. 1.049 und dem Sdp. 288 — 290° unter gewöhnlichem Drucke. — Glycerin des Phenylallylcarbinols $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHOHCH}_2 \cdot \text{CHOHCH}_2 \cdot \text{OH}$, tief gelbe, sehr dicke Flüssigkeit, welche selbst bei der Destillation im Vacuum sich zersetzt. Das Triacetin ist eine dicke farblose Flüssigkeit von schwachem Geruch. Schertel.

Ueber das Nitrosopropylacetamid, von F. Chancel (*Bull. soc. chim.* [3] 13, 125—126). Das Nitrosopropylacetamid, durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Propylacetamid erhalten, ist eine bewegliche Flüssigkeit, welche in dünner Schicht gelb, in stärkerer rosenfarbig erscheint. In Wasser ist es wenig löslich; es hat einen sehr angenehmen Geruch nach Essigäther und zugleich nach Salpetersäureäther, seine Dichte ist 1.035 bei 15°. Schon bei 100° zerfällt es sich in Stickstoff, Propylen, Propylacetat und Essigsäure: $\text{CH}_3\text{CO} \cdot \text{N}(\text{NO})\text{C}_3\text{H}_7 = 2\text{N} + \text{C}_3\text{H}_6 + \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ und $\text{CH}_3\text{CO} \cdot \text{N}(\text{NO})\text{C}_3\text{H}_7 = 2\text{N} + \text{CH}_3\text{CO}_2 \cdot \text{C}_3\text{H}_7$. Dieselben Reactionen vollziehen sich auch beim Kochen mit Wasser.

Schertel.

Ueber die Gegenwart der Glyoxylsäure in den grünen Früchten, von H. Brunner und E. Chuard (*Bull. soc. chim.* [3], 13, 126—128). Entgegnung auf einen von Ordonneau (*diese Berichte* 24, Ref. 964) erhobenen Zweifel gegen die von den Verff. beobachtete Anwesenheit der Glyoxylsäure in unreifen Früchten (vergl. *diese Berichte* 19, 595).

Schertel.

Die Canangaessenz (Fortsetzung), von A. Reyhler (*Bull. soc. chim.* [3] 13, 140—142). (Vergl. *diese Berichte* 27, Ref. 752; 28, Ref. 151). Canangaessenz wurde mit alkoholischem Kali behandelt und dann im Dampfstrom destillirt. Aus dem erhaltenen Oele wurde eine zwischen 170—210° übergehende Portion in Aether gelöst und der Einwirkung von metallischem Natrium ausgesetzt. Durch Destillation im Vacuum erhielt man ein flüchtiges Product und einen Rückstand. Aus diesem wurde durch Wasserdampf ein flüchtiges Oel gewonnen vom spec. Gew. 0.8751, einem zwischen 193—200° liegenden Siedepunkt und der Molekularrefraction = 48.86. Das Oel ist hiermit als Linalool gekennzeichnet. Aus dem flüchtigen Producte wurde der zwischen 171—175° siedende Antheil näher untersucht. Derselbe gab bei der Oxydation mit Chromsäure Anissäure und bestand vermuthlich aus dem Methyläther des Paramethylphenols $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{O} \cdot \text{CH}_3$. Aus dem Ylang-Ylangöle wurde gleichfalls ein Product erhalten, welches bei der Oxydation eine Säure vom Schmelzpunkte der Anissäure lieferte. Die qualitative Aehnlichkeit der Ylang-Ylangessenz mit der Canangaessenz scheint darauf hinzudeuten, dass beide von derselben Pflanzenspecies stammen und dass die quantitative Verschiedenheit Unterschieden des Klimas und der Kultur zuzuschreiben ist.

Schertel.

Ueber Oktylsäure (2-Aethyl-4-methylpentanoinsäure), von Ph. A. Guye und J. Jeauprêtre (*Bull. soc. chim.* [3] 13, 182—185). Ausgangspunkt für die Synthese der Säure war der Acetessigester. Derselbe wurde mit Natriumalkoholat und darauf mit Isobutyljodür behandelt und der Aether $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{C}_4\text{H}_9) \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ dargestellt, dessen Siedepunkt zwischen 215—222° liegt. Aus diesem

wurde nach gleichem Verfahren der Aether $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_4\text{H}_9) \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ (Sdp. 230—233°; spec. Gew. 0.954) gewonnen. Durch Verseifung dieses Esters erhält man Essigsäure und die gesuchte Oktylsäure $(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_4\text{H}_9)\text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$. Dieselbe ist bei gewöhnlicher Temperatur eine Flüssigkeit vom spec. Gew. 0.906 bei 15° und siedet bei 219—220°. Das Chlorid siedet zwischen 165—172°. Das Anilid bildet sehr zarte Nadeln, welche bei 77—78° schmelzen. Behandelt man das Chlorid der Säure mit Brom in gelinder Wärme, so verschwindet die Farbe des Broms ohne merkliche Entwicklung von Bromwasserstoff, sodass es scheint, als werde ein Additionsproduct mit 1 Mol. Brom gebildet. Destillirt man dieses gebromte Product, so entbinden sich Ströme von Bromwasserstoffsäure und der grösste Theil der Flüssigkeit geht zwischen 220—240° über. Das gebromte Chlorid $(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_4\text{H}_9)\text{CBr} \cdot \text{COCl}$ ist eine Flüssigkeit von sehr unangenehmem stechenden Geruch; es schwärzt sich am Lichte. Der Ester der gebromten Säure destillirt unter normalem Druck nicht unzersetzt; unter 80—100 mm Druck siedet er bei 160—165°.

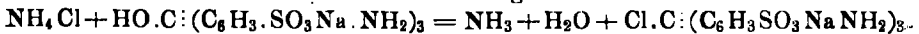
Schertel.

Ueber ein neues Verfahren zur Darstellung der α -Naphtolsulfonsäure $\text{C}_{10}\text{H}_6 \cdot \text{OH} \cdot \text{SO}_3\text{H}$ (1, 4), von Frederic Reverdin (*Bull. soc. chim.* [3] 13, 214—218). Das Verfahren besteht in der Behandlung des α -Naphtylkohlen säureesters mit Schwefelsäure. Industriell gewinnt man das α -Naphtylcarbonat, indem man in eine Lösung von 60 kg α -Naphtol und 60 kg Natronhydrat in 1000 kg Wasser bei gewöhnlicher Temperatur Kohlenoxychlorid (23—24 kg) einleitet. Das Carbonat scheidet sich dabei als sandiges Pulver aus, welches filtrirt, mit Wasser gewaschen und dann durch aufeinanderfolgende Krystallisationen aus Benzol und Eisessig rein in der Gestalt weisser Prismen erhalten wird. Es schmilzt bei 130°. Zur Darstellung der Sulfonsäure wird das Carbonat, 50 kg in 150 kg Schwefelsäuremonohydrat eingetragen und die Mischung, bis Lösung erfolgt ist, auf der Temperatur von 10—20° erhalten. Das Reactionsproduct wird über 300 kg Eis ausgegossen und dann mit 60 kg Kochsalz versetzt, wodurch ein feiner krystallischer Niederschlag, das Disulfonderivat des α -Naphtylcarbonates, abgeschieden wird. Man erhitzt dasselbe mit Wasser auf 60—70° so lange, als Kohlen säure entweicht und erhält so die α -Naphtolsulfonsäure (1, 4) mit allen charakteristischen Eigenschaften.

Schertel.

Ueber die vom Triphenylmethan abstammenden sulfonirten Farbstoffe, von Maurice Prud'homme (*Bull. soc. chim.* [3] 13, 218—221). Eine kochende Lösung des sauren Fuchsin kann durch Barytwasser vollkommen entfärbt werden. Leitet man in die nach dem Erkalten filtrirte Lösung Kohlen säure, so wird dieselbe begierig absorbirt und die Lösung färbt sich wieder. Durch mehrstündiges

Kochen, während welchem man Kohlensäure entweichen sieht, tritt wieder Entfärbung ein, ohne dass Bariumcarbonat ausfällt. Die entfärbte Lösung enthält sonach $\text{HO} \cdot \text{C} : (\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{SO}_3\text{Na} \cdot \text{NH}_2)_3$ und nicht eine Bariumverbindung; sie wird durch Säuren sofort wieder gefärbt. Verf. schliesst daraus weiter, dass seine früher ausgesprochene Ansicht, das durch Natron entfärbte saure Fuchsin enthalte den Körper $\text{NaO} \cdot \text{C} : (\text{C}_6\text{H}_3\text{SO}_3\text{NaNH}_2)_3$ (vergl. *diese Berichte* 28, Ref. 538) falsch sei. Die durch ein kaustisches Alkali entfärbte Fuchsinlösung reagirt auf Chlorammonium nach der Gleichung:



Die Wiederkehr der Farbe wird schon in der Kälte bemerkbar und vollzieht sich rascher an der Luft durch Verdunstung des Ammoniaks; in der Wärme ist sie vollständig. Wendet man statt des Chlorammoniums Ammoniumcarbonat an, so tritt beim Erwärmen die Farbe für kurze Zeit wieder auf, verschwindet dann aber dauernd. Zuerst war ein Carbonat des sulfonirten Fuchsins gebildet worden, welches sich durch fortgesetztes Kochen, wie in dem oben angeführten Falle, wieder spaltet. Rosanilin verhält sich wie bekannt gegen Chlorammonium ähnlich. Behandelt man in Wasser suspendirtes Rosanilin mit Kohlensäure, so entsteht eine rothe Lösung, welche wie Fuchsin färbt und aus welcher beim Kochen Rosanilin wieder ausfällt. Rosanilin zerlegt in der Wärme auch die Salze des Magnesiums, Zinks, Bleies und Quecksilbers, indem eine gefärbte Lösung entsteht. In der Kälte findet die umgekehrte Reaction statt. Hiernach erscheint das Triamidotriphenylcarbinol als eine starke Basis; das Hydroxyl ist durch den Eintritt der NH_2 -Gruppen in die Gruppe $\text{C} : (\text{C}_6\text{H}_3)$ elektropositiv geworden. Die Salze des Diamido- und Triamidotriphenylcarbinols, durch Vertretung des Hydroxyls durch ein saures Radical entstanden, sind gefärbt. Diese Betrachtungsweise unterscheidet sich wenig von der Rosenstiehl's, welcher in den Fuchsinen Aether des Rosanilins sieht.

Schertel.

Ueber die natürliche Dioxystearinsäure, von Paul Juillard (*Bull. soc. chim.* [3] 13, 238—240). Ueberlässt man die rohe Ricinusölsäure in einem Raume, dessen Temperatur 12° nicht übersteigt, sich selbst, so trübt sie sich und scheidet ein krystallinisches Magma ab, welches man nach einigen Tagen auf Leinwandfiltern sammelt. Nach dem Abtropfen presst man die Masse durch eiserne Gewichte aus, die man nach und nach auflegt, löst die harten Kuchen in Alkohol und krystallisirt mehrmals um. Man erhält Schüppchen, welche aus einem Gemenge von Stearinsäure und Dioxystearinsäure bestehen. Die Stearinsäure wird durch wiederholtes Auswaschen mit warmem Toluol entfernt und darauf die Dioxysäure durch Krystallisation aus kochendem Alkohol gereinigt. Die Ausbeute übersteigt nicht $1\frac{0}{10}$ des Ricinusöles. Die Ergebnisse der Analyse stimmen mit der Formel

$C_{18}H_{36}O_4$ überein, die kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung ergab 307 (statt 316). Die Säure ist in Aether, Ligroin, Benzol unlöslich, wenig löslich in kaltem, etwas mehr in warmem Toluol, löslich in heissem Alkohol und heisser Essigsäure. Sie schmilzt bei $141-143^\circ$. Sie ist eine einbasische gesättigte Säure, mit Jodwasserstoff, Wasser und amorphem Phosphor erhitzt geht sie in Stearinsäure über. Ihre Alkalisalze sind wenig löslich in Wasser. Das Natrium-salz krystallisirt in feinen zu Warzen gruppirten Nadeln. Der Methyläther krystallisirt in Schuppen und schmilzt bei $106-108^\circ$. Erhitzt man die Dioxystearinsäure im Strome trockenen Kohlendioxydes mehrere Stunden auf 220° , so erhält man ein zähes, in Aether lösliches, in Alkohol unlösliches Oel, dessen Molekulargewicht ungefähr das Vierfache der ursprünglichen Säure ($4C_{18}H_{36}O_4 - 3H_2O$) ist und welches durch alkoholisches Kali vollständig wieder in die Dioxysäure zurückgeführt wird. — Erhitzt man die Säure in geschlossenem Rohre einige Stunden mit conc. Salzsäure auf 180° , so verwandelt sie sich in ein Oel, welches in Alkohol, Aether und Toluol löslich ist. Wird es mit kochender alkoholischer Kalilauge verseift und mit Salzsäure versetzt, so fällt ein Brei weisser Krystalle aus, welche bei $50-55^\circ$ schmelzen. Vermuthlich ist die zweibasische Dioxystearinsäure $O < \begin{matrix} C_{17}H_{33} \cdot OH \cdot CO_2H \\ C_{17}H_{33} \cdot OH \cdot CO_2H \end{matrix}$ entstanden. Der gleiche Vorgang ist bei der Ricinusölsäure beobachtet worden.

Schertel.

Physiologische Chemie.

Die quantitative Bestimmung von Fett in thierischen Organen, von C. Dormeyer (*Pflüger's Arch.* 61, 341—342). Selbst 100stündige Extraction mit siedendem Aether genügt nach Verf. nicht, den Organen, z. B. dem Fleisch, das Fett vollständig zu entziehen. Pulverisirt man solches Fleisch von Neuem, so kann man durch weitere Extraction abermals nicht unbedeutende Mengen Fett gewinnen. Sogar 5monatliche tägliche Extraction genügt nicht, um alles Fett zu gewinnen, denn als so lange extrahirtes Fleischpulver auf Pflüger's Vorschlag mit Magensaft verdaut wurde, zeigte es sich, dass das Fleischpulver im Durchschnitt noch 0.75 pCt. Fett enthielt.

Sandmeyer.

Lässt sich durch mechanische Auslese des Fettes Fleisch von bestimmtem Nährwerth gewinnen? von H. Steil (*Pflüger's Arch.* 61, 343—358). Nach den Versuchsergebnissen Dormeyer's