

Wasserstoffes 0.08987 ± 0.0000027 ; sonach ist das Verhältniss der Dichtigkeiten 15.9002 ± 0.00061 . Volumetrische Zusammensetzung des Wassers bei 0° : 2.0027 ± 0.00014 ; Atomgewichtsverhältniss aus Dichtigkeit und Volumverhältniss: 15.879 ± 0.0011 .

Schertel.

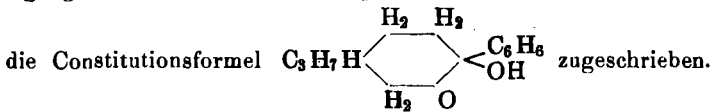
Ueber den Einfluss der Lösungsgenossen auf die Krystallisation des Calciumcarbonates, von H. Vater (*Zeitschr. f. Kryst.* 24, 366—407). In Fortsetzung seiner früheren Arbeiten untersucht Verf. den Einfluss von Farbstoffen auf die Krystallisation des Kalkspaths, wobei allgemeinere Beziehungen sich nicht auffinden liessen. Zu bemerken ist, dass von den gleichzeitig in derselben Lösung entstehenden Krystallen die einen gefärbt sind, während die anderen die färbende Substanz nicht aufnehmen. Erstere sind reicher an Einschlüssen (Kohlensäure u. s. w.) als letztere und haben eine grössere Wachsthumsgeschwindigkeit als diese. Die Krystallform wurde durch die Aufnahme von Farbstoffen nicht beeinflusst. — Bei Wiederholung der von G. Rose ausgeführten Versuche zeigte sich, dass bei Versuchen mit verdünnten Lösungen bei gewöhnlicher Temperatur keine Arragonitkrystalle neben den Kalkspathkrystallen erhalten werden, sobald reine Reagentien verwandt werden. Einige bisher noch nicht fassbare, wahrscheinlich organische Substanzen, welche als Beimengung des Kalkspaths denselben dilut färben, rufen eine Zerfaserung der Krystalle zu garbenförmigen und dergl. Aggregaten hervor. Derartige Substanzen haben wahrscheinlich die von G. Rose hergestellten Lösungen enthalten, sodass dadurch die Zerfaserung eines Theiles des Kalkspathkrystalle bewirkt ist, welche derselbe als Arragonit beschrieben hat.

Lenze.

Organische Chemie.

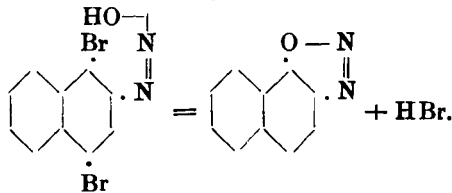
Synthese einer neuen Ketonsäure, von E. Burker (*Compt. rend.* 121, 607—610). Lässt man Camphersäureanhydrid und Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid unter Vermeidung einer erheblichen Temperaturerhöhung auf einander einwirken, so entsteht unter Kohlenoxydentwicklung eine Verbindung von der Formel $C_{15}H_{20}O_2$ nach der Gleichung $C_{10}H_{14}O_3 + C_6H_6 = CO + C_{15}H_{20}O_2$. Die neue Verbindung lässt sich in weissen Krystallen erhalten vom Schmp. $135-137^\circ$ und Sdp. 320° ; sie ist rechtsdrehend und besitzt schwach saure Eigenschaften. Essigsäureanhydrid verwandelt die Verbindung in der Hitze in ein Anhydrid, $(C_{15}H_{19}O)_2O$; durch Erhitzen dieses Anhydrids mit Ammoniak unter Druck wird ein Amid von

der Formel $C_{15}H_{19}O \cdot NH_2$ gebildet; Schmp. 77° . Unter Zugrundelegung der Friedel'schen Camphersäureformel wird der Verbindung



Täuber.

Homonucleare Triderivate des Naphtalins, von R. Meldola und F. W. Streatfield (*Journ. chem. Soc.* 1895, I, 907—913). In einer früheren Mittheilung (*diese Berichte* 25, Ref. 794) wurde bereits das 1,4-Dibrom-2-nitronaphtalin kurz beschrieben. Dasselbe liefert bei der Reduction mittels Zinkstaub und Essigsäure in alkoholischer Lösung das bei $106-107^\circ$ schmelzende Dibromamidonaphtalin. Schmp. der Acetylverbindung desselben $220-221^\circ$. Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf das in Eisessig suspendirte Sulfat des Dibromamidonaphtalins entsteht neben einer, in Wasser unlöslichen, nicht näher untersuchten Verbindung, eine in Wasser lösliche und daraus in gelblichen Nadeln krystallisirende Substanz, die sich bei $148-151^\circ$ plötzlich zersetzt. Dieselbe stellt ein Diazoxyd dar und ist nach folgender Gleichung entstanden zu denken:



Durch Einwirkung überschüssigen Broms auf die in Eisessig gelöste Substanz wird unter Stickstoffentwicklung Dibrom- α -naphtochinon gebildet. Das früher bereits oberflächlich beschriebene 1-Chlor-4-Brom- β -naphtylamin ist gleichfalls näher untersucht worden. Es bildet weisse Nadeln vom Schmp. $102-103^\circ$ und besitzt keine basischen Eigenschaften. Salpetrige Säure wirkt verschieden ein, je nach den Versuchsbedingungen. Lässt man Natriumnitrit auf eine alkoholische Lösung des Amins wirken, so erhält man eine sehr beständige Diazoamidoverbindung (Zersetzungspunkt $205-210^\circ$). Operirt man dagegen, wie oben bei der Dibromverbindung beschrieben wurde, so entsteht auch hier das Diazoxyd. Ein Ersatz der Amidogruppe durch Hydroxyl gelang in keinem Falle. Durch Einwirkung von Chlorjod auf Acet- α -naphtylamin und Nitrirung des entstandenen Jodsubstitutionsproductes in Eisessig wurde das früher schon beschriebene 1-Acetamido-2-nitro-4-jodnaphtalin in befriedigender Ausbeute erhalten.

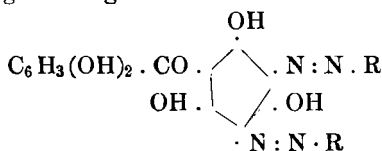
Täuber.

Einige neue Azoverbindungen, von Ch. Mills (*Journ. chem. Soc.* 1895, I, 925—933). Durch die Arbeiten von Bamberger und

von Wohl über das Phenylhydroxylamin ist das Nitrosobenzol eine leicht zugängliche Verbindung geworden. Das Nitrosobenzol wiederum gestattet die bequeme Darstellung von Azoverbindungen, auch von solchen, die auf andere Weise nicht erhalten werden können. Eine solche Azoverbindung ist das *m*-Amidoazobenzol, das insofern von Interesse ist, als es einen Prüfstein abgibt für die Frage, ob die Farbe der Azoverbindungen durch eine chinöide Constitution derselben bedingt ist, oder nicht. Es hat sich gezeigt, dass das *m*-Amidoazobenzol, dem gewiss nicht eine chinonartige Constitution zukommen kann, dennoch eine intensive Orangefarbe besitzt. Bei der Darstellung von substituirten Azobenzolen aus Nitrosobenzol und aromatischen Aminen wurde beobachtet, dass nur solche Amine glatt reagiren, deren Basicität eine geringe ist. So erhält man aus *m*- und aus *p*-Phenylendiamin nur sehr schlechte Ausbeuten an Azoverbindungen, während die Monacetverbindungen der beiden Diamine sehr glatt in die Acetamidoazoverbindungen übergehen. Die Reaction führt Verf. im Allgemeinen in der Weise aus, dass er Nitrosobenzol zu der abgekühlten Lösung des betreffenden Amins in einer Mischung von Eisessig und Alkohol hinzufügt und das Gemisch dann längere Zeit stehen lässt. Das auf diese Weise aus Monoacet-*m*-phenylendiamin gewonnene Acet-*m*-amidoazobenzol bildet goldgelbe Nadeln vom Schmp. 130—131°. Durch Kochen mit Natronlauge entsteht daraus das *m*-Amidoazobenzol, das in langen, orangefarbigem, glänzenden Nadeln vom Schmp. 56—57° krystallisirt. Von weiteren neuen Verbindungen sind dargestellt: Aus *p*-Amidoazobenzol das Di-*p*-diphenyldisazophenylen, Schmp. 168—169°; aus *p*-Toluidin das Phenylazo-*p*-toluol, Schmp. 71—72°; aus *p*-Amidoacet-*o*-toluidin das Phenylazo-*m*-acetamido-*p*-toluol, Schmp. 199° und daraus durch Verseifung mittels Natronlauge das in intensiv gelben Nadeln vom Schmp. 105—107° krystallisirende Phenylazo-*m*-amido-*p*-toluol; aus *o*-Amidoacet-*o*-toluidin das Phenylazo-*m*-acetamido-*o*-toluol, Schmp. 194°, und daraus durch Verseifung das Phenylazo-*m*-amido-*o*-toluol, eine in hellrothen Nadeln vom Schmp. 63—64° krystallisirende Verbindung. Phenylhydrazin reagirt mit Nitrosobenzol unter Stickstoffentwicklung und Bildung von Azobenzol.

Einige Derivate des Maclurins, von Ch. S. Bedford und A. G. Perkin (*Journ. chem. Soc.* 1895, I, 933—936). Bedford hat vor einigen Jahren die Beobachtung gemacht, dass Gelbholzextract mit Diazobenzol reagirt, unter Bildung eines neuen Farbstoffes, der praktisches Interesse besitzt und als »Fustin« in den Handel kommt. Eine nähere Untersuchung hat gezeigt, dass von den beiden Hauptbestandtheilen des Gelbholzextractes, dem Morin und dem Maclurin, nur das letztere für den angeführten Zweck brauchbar

ist. Die Einwirkung von Diazoverbindungen auf Maclurin ist daher näher studirt worden. Dabei hat sich ergeben, dass stets 2 Mol. von Diazoverbindungen in 1 Mol. Maclurin eintreten; die dabei gebildeten Farbstoffe können sowohl auf ungebeizte Wolle und Seide im schwach sauren Bade, wie auch auf metallgebeizte Faser im neutralen Bade gefärbt werden. Da das Maclurin bei der Spaltung Phloroglucin und Protocatechusäure liefert und da von diesen Spaltungsproducten sich nur das Phloroglucin mit Diazoverbindungen, und zwar mit 2 Mol. derselben, combinirt, so dürfte den Maclurin-azofarbstoffen folgende allgemeine Formel zuzuschreiben sein:



Täuber.

Die Bestandtheile von *Artocarpus integrifolia*, von A. G. Perkin und F. Cope (*Journ. chem. Soc.* 1895, I, 937—944). *Artocarpus integrifolia* ist ein in Indien und Ceylon vorkommender Baum, der zur Familie der Urticaceen gehört. Das Holz, das auf frischer Schnittfläche eine gelbe, an der Luft dunkel werdende Farbe besitzt, findet für die Herstellung von Möbeln und Geräthen Anwendung. Es besitzt mit Gelbholz grosse Aehnlichkeit und ist deshalb einer Untersuchung unterworfen worden. Aus dem wässrigen Auszuge wurde mittels Bleiacetat ein Farbstoff niedergeschlagen, der sich mit »Morin« identisch erwies. Aus dem Filtrat wurde eine, in reinem Zustande farblose, krystallinische Substanz isolirt, deren Zusammensetzung durch eine der Formeln $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_7$ oder $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_6$ ausgedrückt wird. Dieselbe färbt sich beim Erhitzen von 200° an dunkel und erleidet bei circa 250° eine plötzliche Zersetzung. Sie zieht nicht auf metallische Beizen und wird durch Bleizucker nicht gefällt. Mit Eisenchlorid giebt sie eine violette Färbung, beim Erwärmen mit verdünnter Alkalilauge eine tief indigoblaue Lösung, welche allmählich durch Grün in Braungelb umschlägt. Wegen dieses Verhaltens und weil sie dieselbe Rolle zu spielen scheint wie das Maclurin im Gelbholz, ist die Verbindung »Cyanomaclurin« genannt worden. Durch Verschmelzen mit Aetzkali wurden, allerdings in sehr schlechter Ausbeute, zwei Substanzen erhalten, die Cresorcincarbonsäure (CH_3 , OH, OH, COOH : 1, 2, 4, 5) und Cresorein zu sein schienen. Das Cyanomaclurin besitzt wie das Maclurin die Fähigkeit, sich mit 2 Mol. von Diazoverbindungen zu combiniren.

Täuber.

Synthesen in der Adipinsäurereihe, von C. Montemartini (*Atti d. R. Acc. d. Lincei, Rendet.* 1895, II. Sem. 110—114). Durch Einwirkung von γ -Chlorbuttersäureester auf Natriummalonsäureester

oder seine Homologen entstehen Tricarbonensäureester, deren freie Säuren leicht Kohlensäure abspalten und in Säuren der Adipinsäurereihe übergehen. Natriummalonsäureester liefert bei dem in Rede stehenden Vorgange in einer Ausbeute von 70 v. H. ein farbloses Oel, welches unter 18 mm Druck bei 175—176° siedet, die Dichte $d_{15}^{\circ} = 1.0726$ hat und beim Verseifen mit alkoholischem Kali in die zugehörige freie Säure $\text{COOH} \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{CH} \cdot (\text{CO}_2\text{H})_2$ übergeht. Diese krystallisirt aus einer Mischung von Benzol und Essigäther in kugelig sich zusammenlagernden Nadeln vom Schmp. 130°, giebt ein krystallisiertes Silbersalz und geht bei der Destillation im luftleeren Raum vollständig in Adipinsäure über, welche auf diese Weise am leichtesten und in reichlichster Menge zu erhalten ist. Methylnatriummalonsäureester giebt mit γ -Chlorbuttersäureester einen Tricarbonsäureester vom Sdp. 181—183° bei 12 mm Druck; die entsprechende Säure krystallisirt nicht und giebt, im luftverdünnten Raum destillirt, eine bei 220° unter 22 mm Druck siedende Säure von der Zusammensetzung einer Methyladipinsäure. Bleibt diese einige Zeit über Schwefelsäure stehen, so scheiden sich Krystalle vom Schmp. 63—64° ab, welche der von Bone und Perkin (*diese Berichte* 28, Ref. 464) beschriebenen α -Methyladipinsäure angehören, während ein anderer Theil des ursprünglichen Säuregemisches flüssig bleibt. Es sind also gleichzeitig zwei Säuren entstanden, welche aber weder durch Erhitzen mit Salzsäure auf 180°, noch durch Acetylchlorid in einander übergeführt werden können; es wird darum vermuthet, dass die flüssige Säure nicht der Adipinsäurereihe, sondern vielleicht der Glutarsäurereihe angehört. Aus Aethylnatriummalonsäureester wurde ein unter 35 mm Druck bei 205—208° siedender Tricarbonsäureäther erhalten, aus welchem α -Aethyladipinsäure dargestellt wurde; die Säure blieb auch bei längerem Verweilen über Schwefelsäure flüssig. Aus ihr verschiedene Isomere abzuscheiden, gelang bisher nicht; diese Versuche sollen jedoch fortgesetzt werden. Foerster.

Ang-Khak, ein chinesischer Pilzfarbstoff zum Färben von **Esswaaren**, von H. C. Prinsen-Geerligs (*Chem.-Ztg.* 19, 1311—1312). In China wird ein zu der Gruppe der Telebolae gehöriger Pilz auf Reis gezüchtet, indem man das Wuchern anderer Pilze durch Zusatz von sehr wenig Arsenik zum Reis verhindert. Der Pilz erzeugt beim Vegetiren an der Luft einen granatrothen Farbstoff; der mit diesem beladene und alsdann getrocknete Reis kommt unter der Bezeichnung Ang-Khak in den Handel und dient zum Rothfärben von Esswaaren. Der nicht krystallisirbare Farbstoff, welcher ein sehr grosses Färbvermögen besitzt, wird leicht von Chloroform aufgenommen. In seinem in der Abhandlung näher gekennzeichneten chemischen Verhalten zeigt er wenig hervortretende Eigenschaften, es sei denn, dass er sich als

durch Quecksilberoxyd fällbar erweist. Man wird hierbei an den schön rothen, durch *Micrococcus prodigosus* aus Stärke-enthaltenden Stoffen entwickelten Farbstoff erinnert.

Foerster.

Neue Derivate von Phenylmethylpyrazolon, von M. C. Schuyten (*Chem.-Ztg.* 19, 1421–1422). In mässig concentrirter Lösung von Antipyrin erzeugt Zinkchlorid einen weissen, allmählich krystallisirenden Niederschlag, die Verbindung $(C_{11}H_{12}N_2O)_2ZnCl_2$ (Schmp. 156°); sie löst sich schwer in Wasser und Alkohol, nicht in Aether; in ihrer Lösung wird weder durch Schwefelwasserstoff noch durch Schwefelammonium ein Niederschlag von Schwefelzink erzeugt, und mit salpetriger Säure erhält man nicht die das Antipyrin kennzeichnende Reaction. Aehnlich verhält sich die ebenfalls schwer lösliche Verbindung $(C_{11}H_{12}N_2O)_2CdJ_2$ (Schmp. 132°).

Foerster.

Kleine Mittheilungen, von L. Spiegel (*Chem.-Ztg.* 19, 1423). Dass die frühere Annahme, secundäre Alkohole gäben keine Alkylschwefelsäuren, unbegründet ist, hat vor einiger Zeit schon Krüger (*diese Berichte* 26, 1203) durch Darstellung des äthylpropylschwefelsauren Baryums dargethan. Auch aus Isopropylalkohol kann man die zugehörige Alkylschwefelsäure gewinnen, wenn man ihn sehr sorgfältig mit Eis kühlt und unter beständigem Schütteln die ebenfalls mit Eis gekühlte Schwefelsäure ganz langsam zufließen lässt. Trägt man nun diese Lösung in dünnem Strahle in Wasser ein, setzt Baryumcarbonat hinzu und dampft das Filtrat vom ausgeschiedenen Baryum vorsichtig ein, so erhält man isopropylschwefelsaures Baryum in klaren durchsichtigen Krystallen. Diese sind leicht zersetzlich, indem sie, schon bei $1\frac{1}{2}$ -stündigem Erhitzen auf $65-70^{\circ}$, unter Ausstossung eines eigenthümlichen Geruches in Baryumsulfat übergehen. Verfährt man bei der Darstellung von Glyoxal zunächst nach der Vorschrift von Liubawin (*diese Berichte* 10, 1366), destillirt aber dann die allmählich auf 25° gebrachte Reactionsflüssigkeit, statt sie auf dem Wasserbade einzudampfen, unter 25–30 mm Quecksilberdruck, so erhält man im Rückstande Glyoxal frei von Oxalsäure und Salpetersäure und zwar in erheblich besserer Ausbeute als nach dem bisher gebrauchten Verfahren.

Foerster.

Ueber die Cellulose, von E. Schulze (*Chem.-Ztg.* 19, 1465 bis 1467). Es werden kurz die Ergebnisse der bisherigen Untersuchungen über das chemische Verhalten der Cellulose verschiedenen Ursprungs zusammengestellt, aus welchen sich ergibt, dass Cellulose zur Zeit als ein Sammelbegriff aufzufassen ist, welcher eine ganze Anzahl einander nahe verwandter, aber doch deutlich verschiedener Verbindungen umschliesst. Eine scharfe begriffliche wie analytische Trennung dieser Vielheit von Verbindungen in einzelne Untergruppen, wie die versuchte Scheidung der Cellulosen in eigentliche Cellulosen

und Hemicellulosen, lässt sich zur Zeit nicht durchführen, da die einzelnen Cellulosearten gegen verschiedene Reagentien nur eine, innerhalb nicht zu weiter Grenzen sich bewegende ungleiche Widerstandsfähigkeit haben, und bisher noch kein Reagens gefunden ist, welches gewisse Arten der Celluloseverbindungen angriffe, andere aber ganz unverändert liesse.

Foerster.

Ueber Petrolsäuren, von Fuchs und Schiff (*Chem.-Ztg.* 19, 1469—1470). Verff. gewannen aus den Abfalllaugen der Petroleumraffinerie ein Gemenge von Nono- und Oktonaphtensäure, deren Aethylester nach den Beobachtungen von Zalociecki einen angenehm fruchtartigen Geruch besitzen. Diesen erregen aber, wie sich zeigte, nur die concentrirten Dämpfe der Ester, während ihr Geruch in verdünntem Zustande ein ekelerregender ist. Die Vermuthung, die genannten Ester könnten sich für Parfümeriezwecke bewähren, bestätigte sich somit nicht.

Foerster.

Studien über die Stärke, von H. Ost (*Chem.-Ztg.* 19, 1501—1507). Reine trockene Stärke, wie sie nach mehrstündigem, gelindem Trocknen bei 50—60° und darauf folgendem Erhitzen auf 120° erhalten wird, wurde auf die aus ihr an Glucose zu erzielenden Mengen untersucht. Der höchste Werth derselben wurde durch 2—3 stündiges Erhitzen im siedenden Wasserbade von 3 g Stärke mit 200 ccm Wasser und 20 ccm Salzsäure vom spec. Gew. 1.125 erhalten; da er sich nur unter bedeutendem Zeitaufwand noch um Weniges steigern lässt, ist es zweckmässig, bei vorzunehmenden Stärkebestimmungen obige Bedingungen festzuhalten, welche im Wesentlichen das von Sachsse empfohlene Verfahren darstellen; die gefundene Glucose wird, da die Stärke nur zu 89.5 pCt. verzuckert wird, durch Multiplication mit 0.925 in Stärke umgerechnet. Stärke durch Säuren nur bis zu Maltose zu hydrolysiren, gelingt nicht. Eingehend und durch Versuche in ziemlich grossem Maassstabe hat Verf. die Frage geprüft, ob die von Lintner und Düll (*diese Berichte* 26, 2533; 28, 1522) aus Stärkemaischen zu erhaltende Isomaltose wirklich existirt, und ist in Uebereinstimmung mit Brown und Morris dazu gelangt, diese Frage zu verneinen. Er verfuhr für diese Abscheidung der Isomaltose anfangs nach den Vorschriften von Lintner und Düll; da sich aber zeigte, dass man die dabei schliesslich mit Methyl- und Aethylalkoholmischungen erhaltenen, homogen erscheinenden Fractionen noch mittels Aethylalkohol von verschiedenem Wassergehalt weiter zerlegen konnte, so wurde dem aus der Stärkemaische gewonnenen Syrup, in welchem die Isomaltose hätte enthalten sein müssen, die Maltose durch wiederholte Krystallisation aus 95 procentigem Alkohol entzogen. Es hinterblieben schliesslich nur wenig Syrupe, welche ein Drehungsvermögen unter + 143° besaßen und ein Osazon gaben, welches nach der von Lintner und Düll gegebenen Beschreibung mit Isomaltosazon grosse Aehnlichkeit

aufwies. Die gleichen Eigenschaften aber besitzt Maltosazon, wenn es durch Producte seiner eigenen Zersetzung oder durch fremde Körper auch nur wenig verunreinigt ist; aus solchen Mischungen lässt sich dann reines Maltosazon oft nicht mehr darstellen. Da nun auch aus Gemengen von reiner Maltose und Dextrinen stets unreines Maltosazon ausfällt, so darf man schliessen, dass Isomaltose überhaupt nicht existirt und ihr als vom Maltosazon verschieden angesehenes Osazon nichts als unreines Maltosazon ist. Die zwischen Maltose und Stärke stehenden Dextrine sind alle als mehr oder weniger hochmolekulare, durch fortschreitende Anlagerung von Wasser an das Stärkemolekül entstandene Verbindungen zu betrachten. Das einfachste unter ihnen, das Maltodextrin oder Achrodextrin II $(C_{12}H_{20}O_{10})_3 \cdot H_2O$, welches schon von verschiedenen Forschern dargestellt wurde, erwies sich auch bei des Verf. Arbeit als eine unzweifelhaft bestehende Verbindung. Die Abwesenheit von Maltose aus den Dextrinen zeigt das Ausbleiben der Osazoureaction; alle reinen Dextrine besitzen an sich Reductionsvermögen, welches freilich bei den der Stärke noch sehr nahestehenden Verbindungen nur gering ist. Als »lösliche Stärke« ist nur die am leichtesten durch Erhitzen eines nicht zu dicken Stärkekleisters auf 2—3 Atmosphären zu erhaltende Substanz zu betrachten, welche kein Reductionsvermögen besitzt, mit Jod eine rein blaue Färbung giebt und von der Stärke eigentlich nur dadurch sich unterscheidet, dass sie mit Wasser eine homogene, durchsichtige Flüssigkeit giebt. Die von Zulkowsky vor Jahren durch Erhitzen von Stärke mit Glycerin erhaltenen, auch als Dextrine bezeichneten Körper sind von den eigentlichen Dextrinen jedenfalls zu scheiden, schon weil ihnen das Reductionsvermögen abgeht. Die eigentlichen Dextrine sind als den Polysacchariden oder Polyglyceriden entsprechende Condensationsproducte von Glucose bezw. Maltose aufzufassen. Die von E. Fischer synthetisch aus Glucose durch Einwirkung der Salzsäure gewonnene Isomaltose erwies sich gleich der durch Abbau der Stärke erhaltenen als unreine Maltose. Wenn rauchende Salzsäure (spec. Gew. 1.17) längere Zeit auf Glucose einwirkt, so hinterbleibt beim Verdunsten der Lösung über Kalk ein Syrup, aus welchem durch fractionirtes Behandeln mit Wasser-Alkoholmischungen ein nahezu einheitliches Glucosin von $[\alpha]_D = +12.8^\circ$ erhalten wird, welches reducirend wirkt, von den eigentlichen Dextrinen aber durch seine Widerstandsfähigkeit gegen Diastase unterschieden ist. Es ist jedoch in den durch Hydrolyse der Stärke mit viel Säure entstehenden Säuredextrinen vorhanden, denn lässt man Stärke einige Tage mit starker Salzsäure stehen, so nimmt die Lösung ein Drehungsvermögen von 75° an, und das Gleiche thut eine Lösung von Glucose bei derselben Behandlung, ein Beweis, dass in beiden Fällen der Vorgang zu demselben Gleichgewichtszustande führt.

Ueber die Isomaltose, von Ch. Ulrich (*Chem.-Ztg.* 19, 1523–1524). Bei genauer Innehaltung der von Lintner und Düll (*diese Berichte* 26, 2533) zur Darstellung der Isomaltose gegebenen Vorschriften konnte, in Uebereinstimmung mit den von Ost (vergl. das vorangehende Referat) erhaltenen Ergebnissen, bei unvollständiger Hydrolyse von Stärke mit Malz bei 70° keine Isomaltose, sondern nur gewöhnliche Maltose erhalten werden. Der Schmelzpunkt des nach verschiedenen Darstellungsweisen bereiteten Maltosazons erwies sich als sehr wechselnd, sodass, wenn der Schmelzpunkt solchen Osazons mit dem des reinen Maltosazons nicht übereinstimmt, ein Schluss, es läge jenem ein Isomeres der Maltose zu Grunde, nicht ohne Weiteres zulässig ist.

Foerster.

Isomaltose, von Ed. Jalowetz (*Chem.-Ztg.* 19, 2003). Die von Ost und von Ulrich (vergl. die vorhergehenden Referate) am Maltosazon gemachten Erfahrungen kann Verf. nach den seinigen vollauf bestätigen; auch er ist zu der Ansicht gelangt, dass eine Isomaltose bei der Hydrolyse der Stärke durch Malz nicht gebildet wird.

Foerster.

Optisches Verhalten der Gerbsäure, von H. Schiff (*Chem.-Ztg.* 19, 1680). Natürliche Gerbsäure erwies sich als rechtsdrehend; die an einzelnen Präparaten verschiedener Abstammung beobachteten Drehungen liessen sich, da der Gehalt dieser Stoffe an Gerbsäure nicht mit der nöthigen Schärfe zu bestimmen war, bisher zur Berechnung des Drehungsvermögens dieser Säure noch nicht verwerthen. Gallussäure, welche durch Hydrolyse optisch activer Gerbsäure hergestellt war, war inactiv, ebenso eine aus dieser mittels Arsensäure wieder zurückgebildete Gerbsäure. Schlüsse auf die Constitution der Gerbsäure sollen aus diesen Beobachtungen erst gezogen werden, wenn eine Reihe dadurch angeregter Fragen durch Versuche behandelt sein werden.

Foerster.

Eine technisch angewandte Zuckerbildung aus Reis durch Pilze, von H. C. Prinsen-Geerligs (*Chem.-Ztg.* 19, 1681 und 1805). Bei der Herstellung von Reiswein bedienen sich die Chinesen eines von ihnen Peh-Khak, auf Java Raggi genannten Stoffes, welchen sie durch Lagern von Reiskugeln zwischen Reisstroh bereiten. Dabei gehen nach Went von der Oberfläche des letzteren zwei Hefearten *Monilia javanica* und *Saccbaromyces Vordermanni* und zwei diastatische Pilze, *Chlamydomucor Oryzae* und *Rhizopus Oryzae*, in den Reis über. Das so gefertigte Product besitzt also gleichzeitig verzuckernde und gährungserregende Organismen. Die Wirkung der diastatischen Pilze ist insofern von derjenigen der Diastase verschieden, dass sie nicht zur Bildung von Maltose, sondern unmittelbar zu derjenigen von Glucose führt, daneben wird verhältnissmässig wenig Dextrin gebildet und auch bald in Glucose verwandelt. Die diastatischen

zerstören durch ihren Lebensprocess einen Theil der Stärke; denn nach vollendeter Verzuckerung fanden sich nur etwa $\frac{2}{3}$ der eigentlich nach der ursprünglich vorhandenen Stärkemenge zu erwartenden Glucosemenge vor. Ausserdem vermag der Chlamydomucor nur die leichter zersetzlichen Kohlenhydrate der Stärke, nicht aber die Granulose anzugreifen, er giebt daher mit verschiedenen Stärkearten sehr wechselnde Glucoseausbeuten. Die Mittheilungen über die Art, wie die Chinesen die Verzuckerung bezw. Vergärung des Reismehls leiten, sind in der Abhandlung selbst nachzusehen.

Foerster.

Ueber eine bequeme Darstellungsweise der stereochemischen Formeln der Kohlenhydrate, von C. A. Lobry de Bruyn (*Chem.-Ztg.* 19, 1682).

Foerster.

Ueber Sulfo-*p*-brombenzoësäuredichlorid, von C. Böttiger (*Chem.-Ztg.* 19, 1684). Verf. hat früher (*Lieb. Ann.* 191, 13) bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf das Kaliumsalz der Sulfo-*p*-brombenzoësäure neben einem reinen Monochlorid ein Gemenge dieser Verbindung mit dem Dichlorid erhalten. Letzteres erhält man rein, wenn man das neutrale Kaliumsalz der genannten Säure mit Petroleumäther übergiesst und mit der nöthigen Menge Phosphorpentachlorid unter Abschluss der Luftfeuchtigkeit in gelinder Wärme behandelt, die erhaltene Lösung mit Aether vermischt, durch Wasser vom Phosphoroxychlorid befreit und im Exsiccator verdunsten lässt. Das Dichlorid bildet vierseitige Tafeln vom Schmp. 59° , die an feuchter Luft sich zersetzen. Durch alkoholisches Ammoniak entstehen daraus, wie früher mitgetheilt, neben einander eine Amidsäure vom Schmp. 262° und deren Aethyläther vom Schmp. 128° . Da aus dem früher erhaltenen, sich als Sulfochlorid kennzeichnenden Monochlorid der Sulfo-*p*-brombenzoësäure eine bei $229\text{--}230^{\circ}$ schmelzende Amidsäure entsteht, muss die vorliegende isomere Verbindung vom Schmp. 262° *p*-Brombenzamidulfosäure sein. Damit in Uebereinstimmung steht die Thatsache, dass das erwähnte Aetheramid vom Schmp. 128° beim Erhitzen nicht *p*-Brombenzoësäureäther giebt, während der aus dem Dichlorid entstehende Diäthyläther und eine daneben sich bildende, schön krystallisirte Aethersäure vom Schmp. 162° bei stärkerem Erhitzen *p*-Brombenzoësäureäther entbinden; letztere Säure ist danach die Sulfosäure des *p*-Brombenzoësäureäthers (vergl. diese Berichte 28, Ref. 379).

Foerster.

Das Drehungsvermögen der Maltose, von H. Ost (*Chem.-Ztg.* 19, 1728). Das Drehungsvermögen sehr sorgfältig durch Krystallisation aus Methyl- und Aethylalkohol gereinigter Maltose wurde als $[\alpha]_D^{20} = 137.04^{\circ}$ mit einem Fehler von $\pm 0.19^{\circ}$ gefunden, also in sehr guter Uebereinstimmung mit dem von Tollens und Parcus gefundenen Werthe $+136.75$ bis 136.96° .

Foerster.

Ueber einige neue Phenetidinderivate, von L. Wenghöffer (*Chem.-Ztg.* 19, 1753). Phenetidin setzt sich bei gelindem Erwärmen leicht mit Benzylchlorid um zu Benzylphenetidin, Blättchen vom Schmp. 45–46°. Wird Phenetidin mit 2 Mol. wasserfreier Oxalsäure auf 140–145° erhitzt, so entsteht das aus Eisessig in Nadelchen krystallisirende Aethoxyphenyloxamid vom Schmp. 265°, welches die giftigen Eigenschaften des Oxamids und der Oxaminsäure nicht mehr besitzt. Die Aethoxyphenyloxaminsäure scheint auch aus Oxalsäure und Phenetidin zu entstehen, setzt sich aber beim Behandeln des Reactionsproductes mit Wasser alsbald in saures oxalsaures Phenetidin um. Mandelsäure und Phenetidin geben unter Erwärnung mandelsaures Phenetidin vom Schmp. 105°, welches bei 170° in Amygdalylphenetidin, Blättchen vom Schmp. 140.5°, übergeht. Diese besitzen gleich dem aus ihnen leicht zu gewinnenden Acetylamygdalylphenetidin (Schmp. 154°) fieberstillende und antiseptische Eigenschaften. Mit Acetessigäther condensirt sich Phenetidin schon von selbst und unter Wärmeentwicklung zu β -Phenetidylcrotonsäureäthylester, $C_2H_5.O.C_6H_4.NHC(CH_3):CHCO_2C_2H_5$, welcher aus Methylalkohol in Blättchen vom Schmp. 52.5–53° krystallisirt und von verdünnten Säuren glatt in die Ausgangsstoffe gespalten wird. Erhitzt man ihn möglichst schnell auf 225–240°, so spaltet er Alkohol ab und geht in *p*-Aethoxy- γ -oxychinaldin über, welches aus heissem Alkohol in seidglänzenden Blättchen krystallisirt, ein in Nadeln anschliessendes Chlorhydrat und ein in Spiessen auftretendes Platinsalz giebt und einen bitteren, nicht unangenehmen Geschmack und stark fieberstillende Wirkung besitzt.

Foesler.

Ein diastatisches Ferment in der Zuckerrübe (*Beta vulgaris* var.), von M. Gonnermann (*Chem.-Ztg.* 19, 1806). Verf. hat, wenigstens in einem Glycerinauszuge, aus gefrorenen und gekeimten Zuckerrüben ein diastatisches Ferment gewonnen, welches Rohrzucker nicht invertirt, Amylodextrinlösung jedoch hydrolysirt und zwar zu Dextrose, nicht zu Rohrzucker.

Foesler.

Ueber die Einwirkung rauchender Salpetersäure auf Xylose und Arabinose, von R. Bader (*Chem.-Ztg.* 19, 1851).

Foesler.

Ueber ein neues Enzym der Hefe, von A. Bau (*Chem.-Ztg.* 19, 1873). In Verfolg seiner früher (*diese Berichte* 28, Ref. 27) mitgetheilten Versuche hat Verf. festgestellt, dass die Enzyme der Oberhefe Melibiose nicht zu zerlegen vermögen, während diese durch Unterhefe in Glucose und Galactose gespalten wird; erst nach dieser Zersetzung tritt Gährung ein. Während die bisher bekannten Enzyme der Hefe, das Invertin und die Hefenglycose, in Oberhefe wie in der Unterhefe vorkommt, ist also das neue Enzym, welches Melibiose spaltet, und daher vom Verf. mit dem Namen Melibiase bezeichnet

wird, ausschliesslich in der Unterhefe zu finden. Zur Untersuchung gelangten Reinculturen von Ober- und Unterhefe vom Frobergtypus; wahrscheinlich ist es, dass auch untergährige Saaz-Hefe Melibiose enthält.

Foerster.

Ueber die Einwirkung von Thiosinamin auf Quecksilberjodid in Gegenwart von Ammoniak, von O. Foerster (*Chem.-Ztg.* 19, 1897). Wird Senföl mit alkoholischem Ammoniak und einer Jodquecksilber-Jodkaliumlösung versetzt, so entsteht ein anfangs citronengelber, später orangefarbener, nicht sehr beständiger Niederschlag von einer annähernd der Formel $2\text{HgS} \cdot \text{HgJ}_2 \cdot \text{NH}_3$ entsprechenden Zusammensetzung.

Foerster.

Ueber Desoxyfuroïn, von R. Bader (*Chem.-Ztg.* 19, 1941). 15 g Furoïn werden in 260 ccm absolutem Alkohol gelöst, Zinnfolie hinzugegeben und alsdann rauchende Salzsäure vom spec. Gew. 1.19 langsam hinzugegossen und damit behandelt, bis die Flüssigkeit beim Uebersättigen mit Natronlauge nicht mehr eine dunkelgrüne Färbung giebt. Die filtrirte Lösung wird mit Wasser verdünnt und wiederholt mit Aether ausgeschüttelt; die Auszüge werden gewaschen und getrocknet; der nach dem Abdestilliren des Aethers hinterbleibende Rückstand wird mit Wasserdampf abgeblasen, die übergegangene Substanz mit Aether aufgenommen; nach dem Trocknen der Lösung und Entfernen des Aethers hinterbleibt das bei der Reaction gebildete, bei niedriger Temperatur zu tafelförmigen Krystallen erstarrende Desoxyfuroïn, $\text{C}_4\text{H}_3\text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_4\text{H}_3\text{O}$, in einer Ausbeute von 70—75 v. H. der Theorie. Bei 755 mm Barometerstand destillirt es nicht ohne theilweise Zersetzung zwischen 250 und 260°, in allen Lösungsmitteln ausser Wasser ist es so leicht löslich, dass sich keins davon zum Umkrystallisiren der Verbindung eignet. Am Licht und an der Luft färbt sich das Desoxyfuroïn schnell braun, Phenylhydrazin giebt damit keine krystallisirende Verbindung, und mit Hydroxylamin scheint es gar nicht zu reagiren.

Foerster.

Studium über Tannin, von L. Fajans (*Zeitschr. f. angew. Chem.* 1895, 471—472). Es werden einige Versuche mitgetheilt, welche bezweckten, die unter verschiedenen Bedingungen aus Tannin durch Oxydation entstehenden Oxalsäuremengen zu bestimmen; es sei auf dieselben verwiesen.

Foerster.

Ueber jodhaltige Spongien und Jodospongien, von F. Hundeshagen (*Zeitschr. f. angew. Chem.* 1895, 473—476). Bei der Untersuchung einer grösseren Anzahl tropischer und subtropischer Hornschwämme aus den Familien der Aplysiniiden und Spongiden ergab sich, dass diese alle sehr beträchtliche Mengen Jod, nämlich 8 bis 14 v. H., und daneben 1—2 v. H. Chlor und Brom enthielten und zwar alle diese Halogene in Gestalt organischer Verbindungen. Es

scheint, dass die Fähigkeit der Hornschwämme, Jod aus dem Meerwasser zu binden, nur in den Meeren der wärmeren Himmelsstriche zur Entwicklung gelangt, da sehr nahe Verwandte der untersuchten Schwämme, welche am mittelländischen oder adriatischen Meere leben, zwar reichliche Mengen Chlor und Brom, aber nur Spuren von Jod in sich aufnehmen. Aehnliches gilt auch z. B. für Tange; denn die vom Golfstrom an die irischen Küsten geführten Tange enthalten etwa dreimal so viel Jod als die der heimischen. Andererseits vermögen auch nicht alle tropischen Schwämme Jod zu assimiliren, so z. B. enthalten die dem Badeschwamm nahe verwandten tropischen Arten nicht mehr als die auch in diesem vorkommenden kleinen Jodmengen. Die Hornsubstanz der unter der Bezeichnung Jodspongien zusammengefassten jodreichen Schwämme scheint bei allen nahezu die gleiche zu sein; sie entwickelt beim Verkohlen jodhaltige Dämpfe, Wasser löst nur Spuren der Jodverbindungen, concentrirte Säuren verkohlen die Substanz unter Abscheidung von Jod, verdünnte Säuren setzen Jodwasserstoff in Freiheit, Alkalien lösen in der Wärme die Hornsubstanz fast völlig auf; aus der so erhaltenen und neutralisirten Lösung fällt Silbernitrat sämmtliches Jod in Gestalt der Silbersalze jodhaltiger organischer Säuren. Die Reindarstellung der letzteren gelang bisher nicht, doch dürften sie ihrer Natur nach jodirte Amidosäuren sein. Ursprünglich liegt in den Schwämmen wohl ein jodirtes, dem Spongini ähnliches Albuminoïd, das Jodospogin vor, welches sich aber vom Spongini dadurch unterscheidet, dass es im Gegensatze zu diesem bei der Spaltung u. A. auch Tyrosin giebt. Bemerkenswerth ist, dass, wenn Jodspogien eine fermentative Zersetzung erleiden, nicht unerhebliche Mengen Jod in Gestalt organischer Verbindungen sich verflüchtigen. Die technische Gewinnung von Jod aus dem Meerwasser durch Züchtung der Jodspogien erscheint zur Zeit zwar wenig aussichtsvoll, immerhin aber versuchenswerth.

Foerster.

Ueber die Einwirkung von Schwefel auf ungesättigte Fettkörper, von J. Altschul (*Zeitschr. f. angew. Chem.* 1895, 535—542). Ungesättigte Fettkörper, wie Leinöl, Mohnöl, Ricinusöl, Cottonöl, Rüböl, Thran u. A. lösen ähnlich wie andere ungesättigte Oele, z. B. Terpene, bei 120—160° reichliche Mengen Schwefel auf, welcher sich bei fortgesetztem Erhitzen auf diese Temperatur mit jenen Körpern zu Additionsproducten vereinigt. Man kann diesen Vorgang verfolgen, wenn man von Zeit zu Zeit Tropfen der heissen Mischung erkalten lässt; anfangs beobachtet man dabei Abscheidung des nur ungelösten Schwefels, später aber bleiben die Tropfen klar und zeigen keine Krystallbildung mehr, und das Oel löst sich nun ohne Abscheidung von Schwefel in Aether. Erst, wenn man auf Temperaturen von 200 bis 300° erhitzt, gehen die zunächst entstandenen Additionsverbindungen

in Substitutionsverbindungen über, wobei die Hälfte des Schwefels in Gestalt von Schwefelwasserstoff entweicht. Dass in der That der Schwefel ganz wie Sauerstoff oder Halogene zunächst von ungesättigten Fettkörpern gebunden wird und nicht etwa nur gelöst bleibt, ergibt der Umstand, dass die geschwefelten Oele beim Verseifen mit alcoholischem Natron bei gewöhnlicher Temperatur in schwefelhaltige Fettseifen übergeführt werden, in welchen der gesammte, ursprünglich vorhandene Schwefel in Gestalt von Schwefelfettsäuren enthalten ist. Erst, wenn die Verseifung mit Alkali bei höherer Temperatur erfolgt, geht, wie Henriques (*diese Berichte* 26, Ref. 555) fand, Zersetzung unter Bildung von schwefelfreien Fettsäuren und von Schwefelalkali vor sich. Statt von den freien ungesättigten Fettsäuren auszugehen, kann man nun zur Gewinnung der genannten Schwefelseifen (*diese Berichte* 26, Ref. 1025) die Fette selbst benutzen, und sie nach erfolgter Schwefelung unter Zusatz der gleichen Menge Kokosöl bei etwa 25° mit der nöthigen Menge Natronlauge verseifen; der in den entstehenden Producten locker gebundene Schwefel besitzt eine sehr kräftige Wirkung auf die Haut. Die geschwefelten ungesättigten Fettsäuren sind nun auch insofern den durch Einwirkung des Sauerstoffs auf ungesättigte Fettsäuren entstehenden Verbindungen analog, als sie zur Bildung kautschukähnlicher Producte (Factis) erheblich weniger Chlorschwefel brauchen als die Fettsäuren selbst (vergl. *diese Berichte* 27, Ref. 355); den so gewonnenen Stoffen lassen sich durch Schwefelkohlenstoff nur Spuren von freiem Schwefel entziehen. In Bezug auf die Zusammensetzung der schwefelhaltigen Additionsproducte der ungesättigten Fettkörper hat sich noch nichts Bestimmtes ergeben: 1 Mol. Oelsäure bindet sehr nahe 1 Atom Schwefel; die Glyceride verhalten sich dem Schwefel gegenüber weniger einfach als die freien Säuren. (Vergl. auch *diese Berichte* 28, 890 und 1633).

Foerster.

Ueber die Condensationsproducte von o-Phtalaldehydsäure mit Dimethylanilin, von R. Ebert (*Chem.-Ztg.* 19, 2039 — 2040). o-Phtalaldehydsäure löst sich leicht in Dimethylanilin. Eine Lösung von 5 g der ersteren Verbindung mit 10 g der letzteren wurde Tage lang mit den verschiedensten Condensationsmitteln bei Gegenwart von Alkohol oder Chloroform und bei verschiedenen, nie sehr hohen Temperaturen behandelt. Es entstanden dabei keine nennenswerthen Mengen von Farbstoffen, sondern stets fast nur ungefärbte Körper. Wurde das syrupartige oder feste Reactionsproduct mit Wasser oder etwas Säure gelöst, so fällte Natronlauge ein Harz aus, während aus der alkalischen Mutterlauge Fischer's Dimethylanilinphtalin, $\text{HOOC} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} \cdot [\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ zu gewinnen war. Aus dem Harz konnte, wenn reine Phtalaldehydsäure verarbeitet war, eine bei 186° schmel-

zende Base $C_{16}H_{15}NO_2$ abgeschieden werden, welche wohl als Dimethylamidophenylphtalid, C_6H_4 $\begin{matrix} \diagup CH C_6 H_4 N (C H_3)_2 \\ \diagdown COO \end{matrix}$ anzusprechen ist; ihr Chlorhydrat und Platinsalz werden von Wasser zersetzt.

Während letzterer Körper aus je 1 Mol. der Phtalaldehydsäure und Dimethylanilid entstanden ist, ist zur Bildung des Phtalins die doppelte Menge Dimethylanilin nothwendig. Daher wird jener bei Anwesenheit milde wirkender Condensationsmittel, wie gasförmiger Salzsäure oder wasserfreier Oxalsäure, dieser aber bei Gegenwart stärker Wasser anziehender Mittel, wie Phosphoroxchlorid, Zinkchlorid, Zinntetrachlorid, in überwiegender Menge bei dem in Rede stehenden Vorgange gebildet. Um dessen Mechanismus zu erklären, nimmt Verf. an, dass dabei die *o*-Phtalaldehydsäure als Oxyptalid reagirt; er kommt also zu einem ähnlichen Schluss, wie kürzlich (*diese Berichte* 27, 2632) Bistrzycki und Oehlert bei Untersuchungen der Wirkung der Phtalaldehydsäure auf Phenole.

Foerster.

Ueber die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Benzoïn und Desoxybenzoïn, von Th. Curtius und A. Blumer (*Journ. f. prakt. Chem.* 52, 117—137). Wenn man gleiche Moleküle Benzoïn und Hydrazinhydrat mit einander 4 Stunden erhitzt, das Reactionsproduct mit Aether gut wäscht und aus Alkohol umkrystallisirt, so erhält man Benzoïnhydrazin, C_6H_5CHOH , $C_6H_5C:N.NH_2$, in Prismen vom Schmp. 75°;

es wird schon in der Kälte durch Mineralsäuren in Benzoïn und Hydrazin zurückverwandelt, auch durch kochendes Wasser wird es zerlegt und Fehling'sche Lösung oder ammoniakalisches Silbernitrat werden leicht von ihm reducirt. Die H-Atome der NH_2 -Gruppe können unter dem Einfluss von alkoholischem Natron nach einander durch Natrium ersetzt werden, wobei luftbeständige, gelbe krystallinische Verbindungen entstehen. Beim Acetyliren bildet sich nur Monoacetylbenzoïnhydrazin (Schmp. 132°). Die Condensation des Hydrazins mit Aldehyden und Ketonen gelingt nur schwierig; sie wurde mit Benzaldehyd, *o*- und *m*-Nitrobenzaldehyd und Cuminol vorgenommen und führte zu krystallisirten Verbindungen von den Schmp. 133°, 195°, 192°, 117°. Die Einwirkung von Benzoïn auf Benzoïnhydrazin führt nur unter ganz bestimmten, im Einzelnen von den Verf. nicht aufgefundenen Bedingungen zur Bildung von Benzoïnketazin (Schmp. 157°); statt seiner entsteht in den meisten Fällen ein Gemisch von drei hochschmelzenden, stickstoffhaltigen Verbindungen, welche sich auch unter Freiwerden von Ammoniak in wechselnden Mengenverhältnissen aus Benzoïnhydrazin bilden, wenn man dieses über seinen Schmelzpunkt erhitzt, oder mit ätherischer Salzsäure behandelt, oder es Tage lang mit Alkohol kocht. Krystallisirt

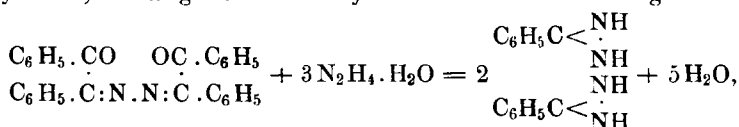
man die bei diesen Vorgängen entstehenden Reactionsproducte aus Alkohol um, so scheiden sich nach einander folgende in Alkohol der Reihe nach immer löslichere Körper ab: 1. weisse Nadeln, $C_{28}H_{20}N_2$, vom Schmp. 246° , welche sich in Schwefelsäure mit carminrother Farbe lösen; 2. gelbe Nadeln, $C_{28}H_{20}N_2O_2$, vom Schmp. 202° , und 3. weisse Krystalle, $C_{28}H_{23}N_3$, vom Schmp. 261° , welche in Schwefelsäure mit gelber Farbe löslich sind; alle drei Verbindungen sind unzersetzt flüchtig und sehr beständig. Die zweite derselben wurde als

Bisbenzoylphenylazimethylen erkannt:

$$C_6H_5 \cdot CO \quad OC \cdot C_6H_5$$

$$C_6H_5 \cdot \dot{C} : N : N : \dot{C} \cdot C_6H_5$$

denn sie zerfällt durch Mineralsäuren in 2 Mol. Benzil und 1 Mol. Hydrazin; ferner giebt sie mit Hydrazin nach der Gleichung:



Bisdiphenylhydrazomethylen (*diese Berichte* 25, Ref. 80), und schliesslich wird sie in essigsaurer Lösung durch Zinkstaub glatt zu Desoxybenzoïn und Ammoniak reducirt. Der Verbindung 1 vom Schmp. 246°

kommt möglicherweise die Constitution:

$$C_6H_5 \cdot \dot{C} \equiv \dots \equiv C \cdot C_6H_5$$

$$C_6H_5 \cdot \dot{C} : N : N : \dot{C} \cdot C_6H_5$$

zu; die Natur des Körpers 3 wurde nicht aufgeklärt. Das beschriebene eigenthümliche Verhalten des Benzoïnhydrazins hängt mit dem Vorhandensein der Carbinolgruppe zusammen; denn das aus Desoxybenzoïn leicht zu erhaltende Benzylphenylmethylenhydrazin, weisse Spiesse vom Schmp. 62° , zeigt ganz das Verhalten unsymmetrischer, secundärer Hydrazine und geht unter dem Einflusse von Jodtinctur leicht in das sehr beständige, unzersetzt siedende Benzylphenylketazin, gelbe Nadelchen vom Schmp. 164° , über. Foerster.

Erwiderung auf die Abhandlung von R. v. Rothenburg: Zur Constitutionsfrage der *n*-Phenylpyrazolone, von F. Stolz (*Journ. f. prakt. Chem.* 52, 138—141). Bezieht sich auf die Bemerkungen v. Rothenburg's, auf welche in *diesen Berichten* 28, Ref. 556 verwiesen wurde. Foerster.

Ueber Reductionen mittels Phenylhydrazin, von R. Walther (*Journ. f. prakt. Chem.* 52, 141—144). Gleiche Moleküle Azobenzol und Phenylhydrazin beginnen bei 125 — 130° lebhaft auf einander einzuwirken; steigert man die Temperatur allmählich auf 160 — 170° , so entsteht glatt und im Zustande grosser Reinheit Hydrazobenzol, während das Phenylhydrazin unter Abspaltung von Stickstoff in Benzol übergeht. Weiteres Phenylhydrazin vermag auch Hydrazobenzol anzugreifen, während freier Stickstoff entweicht; krystallisirte Producte konnten aber bisher nicht gefasst werden. Amidoazobenzol und

Phenylhydrazin wirken bei höherer Temperatur so heftig auf einander, dass man gut thut, in Xylollösung zu arbeiten. Das erwartete Amidohydrazobenzol wurde nicht, sondern statt seiner Benzol, Anilin und Paraphenylendiamin erhalten; weniger glatt verläuft die Reduction von Diazoamidobenzol mit Phenylhydrazin. Dieses wirkt — langsam schon bei Zimmertemperatur und im Sonnenlicht —, auch auf Nitroverbindungen, Nitrobenzol, *o*- und *p*-Nitrotoluol und *o*-Nitrophenol, indem, ohne dass Zwischenproducte in fassbarer Menge auftreten, die entsprechenden Amine sich bilden; *m*-Dinitrobenzol kann durch Phenylhydrazin zum Nitranilin oder dem Phenylendiamin reducirt werden. Nitrosobenzol geht bei dieser Reaction in Anilin, Nitrosodimethylanilin unter Anderem in Azodimethylanilin über, während Nitrosodiphenylamin unter dem Einfluss des Phenylhydrazins lebhaft Stickoxydul entwickelt und Diphenylamin zurückbildet (vergl. *diese Berichte* 20, 1497; 21, 2609; 22, 622). In anderen Fällen, z. B. auf Formanilid, übte Phenylhydrazin keine reducirende Wirkung aus.

Foerster.

Ueber die Einwirkung einiger Diazoverbindungen auf Cyanessigsäureäthylester, von B. Marquardt (*Journ. f. prakt. Chem.* 52, 160—176). Es wurde der Einfluss des mit der Diazogruppe verbundenen Radicals auf den Verlauf der Umsetzung von Diazoverbindungen mit Cyanessigestern untersucht. Zu diesem Zweck wurde ausgegangen von gebromten Anilinen, den beiden Naphtylaminen, Metaamidobenzoësäure, den Amidophenolen und der Sulfanilsäure. Mit Ausnahme der Amidophenole und der Sulfanilsäure wurden die genannten Körper in folgender Weise in Abkömmlinge des Phenylhydr-

azoncyanessigesters, $\begin{matrix} \text{CN} \cdot \text{C} \cdot \text{CO}_2 \text{C}_2 \text{H}_5 \\ \text{N} \cdot \text{NHC}_6 \text{H}_5 \end{matrix}$, verwandelt; jene Basen wurden

in Eisessig gelöst, darauf mit der berechneten Menge starker Salzsäure versetzt und nunmehr unter Eiskühlung mit Natriumnitrit diazotirt; alsdann liess man auf die erhaltene Lösung in einer Kältemischung Cyanessigestern einige Zeit einwirken, salzte mit Natriumacetat aus und krystallisirte aus Alkohol um. Die auf diese Weise gewonnenen Producte sind meist einheitlich, unter Umständen aber Gemenge zweier Modificationen derselben Verbindung, wie solche nach den Beobachtungen von Krückeberg und von P. W. Uhlmann (*diese Berichte* 27, Ref. 393 und 28, Ref. 382) auch für andere Abkömmlinge des Phenylhydrazoncyanessigesters bestehen. Die Lösung der genannten Reactionsproducte in alkoholischem Kali giebt auch hier auf Zusatz von Salzsäure die labilen, beim Schmelzen oder durch Kochen mit Alkohol in die β -Körper übergehenden α -Verbindungen, während beim Einleiten von Kohlensäure die letzteren gefällt werden. Die beiden Modificationen unterscheiden sich durch ihre Schmelzpunkte und ihre Löslichkeit in Benzol von einander, und zwar wird stets die höher schmelzende von

diesem Lösungsmittel leichter aufgenommen als die andere. Von den im Folgenden angegebenen Schmelzpunkten beziehen sich stets die zuerst angegebenen auf die α -Modificationen der betreffenden Verbindungen. Es wurden dargestellt: Metabromphenylhydrazoncyanessigester (Schmp. 153° , 102°); 1, 2, 5-Dibromphenylhydrazoncyanessigester (Schmp. 172° , 144°); symm. Tribromphenylhydrazoncyanessigester (Schmp. 134° , 141°); α -Naphthylhydrazoncyanessigester (Schmp. 105° , 147°); β -Naphthylhydrazoncyanessigester (Schmp. 124° , 145°). Von diesen lassen sich die drei ersteren durch alkoholisches Kali nicht verseifen, wohl aber die beiden letzteren, welche dabei in α - bzw. β -Naphthylhydrazoncyanessigsäure übergehen; diese Säuren krystallisiren und schmelzen bei 125° bzw. 150° . Die Naphthylhydrazoncyanessigester unterscheiden sich ferner von den entsprechenden gebromten Phenylverbindungen dadurch, dass ihre α -Modificationen in ätherischer Lösung durch kleine Mengen Jod in die stabilen β -Formen verwandelt werden, während bei den letzteren ein Gleiches nicht der Fall ist. Metacarboxylphenylhydrazoncyanessigester wird in Folge seiner sauren Eigenschaften durch Kohlensäure nicht aus seiner alkalischen Lösung gefällt; der daraus durch Salzsäure abzuscheidende Körper lässt sich aus Alkohol umkrystallisiren und schmilzt bei 222° . Aehnlich wurden *o*-, *m*- und *p*-Diphenylhydrazoncyanessigester nur in je einer Form von den Schmp. 204° , 87° und 150° erhalten; ihre Darstellung erfolgte in der Weise, dass die Amidophenole in Alkohol gelöst, mit der berechneten Menge Salzsäure versetzt und mit Amylnitrit diazotirt wurden, worauf man die Lösung mehrere Stunden unter Eiskühlung mit Cyanessigester stehen liess, um dann die entstandenen Verbindungen mit Eiswasser und Natriumacetat zu fällen. Sulfoxylphenylhydrazoncyanessigester wurde dargestellt, indem 10 g Diazobenzolsulfosäure in der berechneten Menge Natronlauge gelöst und mit 6 g Cyanessigester bis zu dessen Lösung geschüttelt wurden, hierauf wurde der Körper mit Salzsäure rasch gefällt und aus Alkohol krystallisirt; er zersetzt sich in der Hitze, ohne zu schmelzen.

Foerster.

Ueber die vier santonigen Säuren, von A. Andreocci (*Gazz. Chim.* 25, 1, 452—568). Die Ergebnisse, welche Verf. bei Untersuchung der vier isomeren santonigen Säuren erhielt, und welche nach einer Anzahl kürzerer Mittheilungen im Wesentlichen schon in *diesen Berichten* besprochen wurden (26, 1373; Ref. 599, 886, 941, 942; 27, Ref. 126; 28, Ref. 392, 394, 619, 622), werden ausführlich und im Zusammenhange mitgetheilt.

Foerster.

Einwirkung des Hydroxylamins auf Phtalsäuremethylester, von G. Errera (*Gazz. Chim.* 25, 2, 21—25). Phtalsäuremethyläther giebt, unter verschiedenen Bedingungen mit Hydroxylamin behandelt,

als einziges fassbares Reactionsproduct Phtalylhydroxylamin, welches wohl als aus dem jedenfalls zu Anfang gebildeten Phtalylhydroxamsäuremethyläther entstanden zu denken ist. Phtalylhydroxylamin giebt mit Essigsäureanhydrid, Acetylphthalylhydroxylamin (Schmp. 181°), welches aus heissem Alkohol in farnkrautartigen Gebilden, aus Benzol in grossen, durchsichtigen Krystallen anschießt; sie gehören dem monoklinen System an, $a:b:c = 1.97784:1:1.11035$, $\beta = 85^\circ 48'$. Das Acetylphthalylhydroxylamin wird langsam durch kochendes Wasser, augenblicklich durch alkoholisches Alkali verseift; fügt man zu der alkoholischen Lösung des Körpers Ammoniak, so färbt sie sich tief roth, und es krystallisirt das in Wasser sehr leicht

lösliche Ammoniumsalz des Phtalylhydroxylamins, $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CO(NONH_4) \\ > O \\ \diagdown CO \end{matrix}$,

in rothen, glänzenden Schüppchen aus.

Foerster.

Einwirkung des Hydroxylamins auf Bernsteinsäureanhydrid, von G. Errera (*Gazz. Chim.* 25, 2, 25—37). Lässt man auf 1 Mol. Bernsteinsäureanhydrid 2 Mol. Hydroxylamin oder je 1 Mol. Hydroxylamin und Natriumäthylat in alkoholischer Lösung einwirken, so giebt sich Wärmeentwicklung kund, und es scheiden sich das Hydroxylamin- bzw. Natriumsalz der Succinylhydroxamsäure als halb feste, nach geraumer Zeit krystallisch erstarrende Massen aus, welche zur näheren Untersuchung wenig geeignet sind. Bei Gegenwart von Ammoniak werden sie aber durch conc. Chlorbaryumlösung je nach der von diesem Salz angewandten Menge leicht in die beiden krystallisirten, in Wasser schwer löslichen Baryumsalze der Succinylhydroxamsäure

$C_2H_4 \begin{matrix} \diagup C(NOH)OH \\ > COOH \end{matrix}$, nämlich $(C_4H_6NO_4)_2Ba$ und $C_4H_5NO_4Ba$, 4 aq,

übergeführt. Aus diesem kann man mittels Schwefelsäure zu einer wässrigen Lösung von Succinylhydroxamsäure gelangen, welche als eine zerfliessliche, schwer zu reinigende Substanz beim Eindampfen der Lösung gewonnen wird. Erwärmt man sie mit überschüssigem Acetylchlorid, so geht die Säure unter Verlust eines Mol. Wasser in Acetylsuccinylhydroxylamin über, welches aus Benzol in trimetrischen Krystallen ($a:b:c = 0.998526:1:0.459446$) vom Schmp. 129—130° anschießt. Krystallisirt man den Körper aus heissem Alkohol oder Wasser um, so erleidet er theilweise Verseifung zu Succinylhydroxamsäure und Essigsäure. Die wässrige Lösung hinterlässt beim Eindampfen einen Syrup, welcher beim Stehen über Schwefelsäure krystallisirt und nunmehr aus Succinylhydroxylamin besteht. Dieses selbst wurde nicht gereinigt; seine alkoholische Lösung aber lässt auf Zusatz von nicht zuviel Ammoniak das verhältnissmässig beständige saure Ammoniumsalz des Succinylhydroxylamins $C_4H_4O_2NONH_4 \cdot C_4H_4O_2NOH$ in Krystallen ausfallen, welche

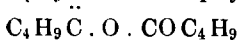
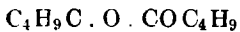
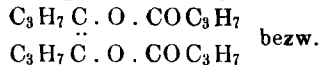
bei 175° unter Zersetzung schmelzen; das neutrale Ammoniumsalz kann auch krystallisirt erhalten werden, giebt aber beim Trocknen schon schnell und reichlich Ammoniak ab. Bei Gegenwart von Wasser oder von Basen geht, zumal in der Hitze, Succinylhydroxylamin leicht wieder in Succinylhydroxamsäure bezw. deren Salze über. Das Succinylhydroxylamin zeigt also gewisse Aehnlichkeiten, aber auch manche Unterschiede gegenüber dem Camphoryl- und dem Phtalylhydroxylamin (*diese Berichte* 27, Ref. 893 und 28, Ref. 114; vergl. auch das vorangehende Referat); vor allem ähnelt es dem Camphorylhydroxylamin durch seine und seiner Salze Farblosigkeit, während Phtalylhydroxylamin und seine Salze gefärbt sind. Daraus schliesst Verf., dass die eine Gruppe die symmetrische, die andere die unsymmetrische Constitution besitzt.

Foster.

Einwirkung des Hydroxylamins auf Bernsteinsäureäther, von G. Errera (*Gazz. Chim.* 25, 2, 263—266). Kürzlich haben Hantzsch und Urbahn (*diese Berichte* 28, 753) auf zweierlei Weise aus Bernsteinsäureäther und Hydroxylamin eine Substanz erhalten, aus welcher beim Acetyliren eine krystallisirte Verbindung vom Schmp. 130° zu gewinnen war. Die letztere sprachen sie als Tetraacetylderivat der Succinylhydroxamsäure an. Eine nähere Untersuchung, welche zudem noch durch eine kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung vervollständigt wurde, ergab aber dem Verf., dass in der auf die genannte Weise dargestellten Verbindung nichts Anderes als das von ihm vor Kurzem aufgefundene Acetylsuccinylhydroxylamin vorlag. Es verhält sich also der Bernsteinsäureäther gegen Hydroxylamin ganz analog dem Phtalsäuremethyläther (vergl. die beiden vorangehenden Referate).

Foster.

Ueber den Diäthylacetylglycolpropionsäureäther und Beobachtungen über seine höheren Homologen, von F. Anderlini (*Gazz. Chim.* 25, 2, 46—57). Wie Klinger und Schmitz (*diese Berichte* 24, 1271) gefunden haben, entstehen aus Butyrylchlorid bezw. Isovalerylchlorid durch Natrium nicht Homologe des Diacetyls, sondern die beiden ungesättigten Glycoläther



In gleicher Weise wie hier, wenn auch weniger heftig, verläuft der Vorgang, wenn man Natrium auf Propionylchlorid einwirken lässt; dabei hat es sich, ebenso wie für die beiden erstgenannten Umsetzungen, als zweckmässig herausgestellt, das Natrium nicht in Gestalt seines Amalgames, sondern als solches zur Einwirkung zu bringen, es mit Aether zu übergiessen und langsam das Säurechlorid hinzufliessen zu lassen. Die erhaltene ätherische Lösung wird abgesssen, eingengt, mit Sodalösung gewaschen, über Kaliumcarbonat

getrocknet und schliesslich der Aether völlig abdestillirt. Das zurückbleibende Oel muss wiederholt und sorgfältig unter niedrigen Drucken fractionirt werden, ehe man ein constant zusammengesetztes Product erhält; der reine Diäthylacetylglycolpropionsäureäther $C_2H_5C.O.CO C_2H_5$ siedete schliesslich unter 10 mm Druck bei $108-109^0$ und ist ein farbloses, schwach riechendes Oel. Durch alkoholisches Kali wird es ähnlich seinen höheren Homologen in einen Ketonalkohol, das Propioïn, $C_2H_5CO.CH.OHC_2H_5$, übergeführt, welches aus dem bei der Verseifung erhaltenen, gewaschenen und getrockneten Oele durch wiederholte, fractionirte Destillation unter vermindertem Druck abgeschieden wird und schliesslich in den unter 227 mm bei $132-135^0$ siedenden Antheilen in nahezu reinem Zustande vorliegt. Die den besprochenen Glycolestern und den daraus durch Verseifung entstehenden Ketonalkoholen nach ihrem chemischen Verhalten von Klinger und Schmitz zuertheilten Formeln werden durch kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen in Benzol- und Eisessiglösungen bestätigt. Ferner wurden die Siedepunkte dieser Körper bei verschiedenen Drucken und ihre spec. Gew. bei verschiedenen Temperaturen bestimmt, die gefundenen Werthe mögen in den in der Arbeit selbst zusammengestellten Uebersichten nachgesehen werden.

Foerster.

Beitrag zur Kenntniss der organischen Verbindungen des vierwerthigen Sauerstoffs, von F. Zecchini (*Gazz. Chim.* 25, 2, 58 bis 63). Aehnlich wie nach den Untersuchungen von Friedel, Methyloxyd sich mit Salzsäure zu einer zwischen -3^0 und -1^0 siedenden Flüssigkeit, $(CH_3)_2O.HCl$, vereinigte, geben auch Methyl-oxyd und Jodmethyl ein zwischen 0^0 und $+1^0$ siedendes Vereinigungsproduct, welches aber so unbeständig ist, dass eine Erkenntniss seiner Natur nicht unmittelbar zu gewinnen war. Verf. versuchte nun, sich über dieselbe Rechenchaft abzulegen, indem er Jodmethyl und Methyloxyd in den verschiedensten Lösungsmitteln mit einander in Wechselwirkung setzte, und festzustellen suchte, ob die Mischung beider Stoffe eine andere Gefrierpunktserniedrigung zeigte, als die beiden einzelnen Stoffe zusammen hervorbringen würden. Es ergaben sich weder beim Zusammenbringen von Methyloxyd mit Jodmethyl noch mit Chlorwasserstoff nennenswerthe Unterschiede, und Verf. schliesst daraus, dass Vereinigung zwischen diesen Verbindungen überhaupt nicht eintritt. Der nach den mitgetheilten Ergebnissen allein zulässige Schluss ist der, dass nur in den untersuchten Lösungen die Verbindungen nicht bestehen, welche sonst für sich sehr wohl vorhanden sein können. Nach den neuesten, sehr einleuchtenden Darlegungen Werner's (*diese Berichte* 28, Ref. 832) liegen in derartigen Verbindungen

Molekularverbindungen vor, ähnlich solchen, welche Krystallwasser, Krystalllessigsäure u. s. w. enthalten. Ihre Analogie mit den Sulfinverbindungen ist durchaus keine vollkommene, es bestehen hinsichtlich der Festigkeit zwischen beiden Verbindungsarten sehr erhebliche Unterschiede, sodass alle auf eine derartige Analogie gebauten Schlüsse, zumal derjenige auf Vierwerthigkeit des Sauerstoffatoms höchst unsicher erscheinen.

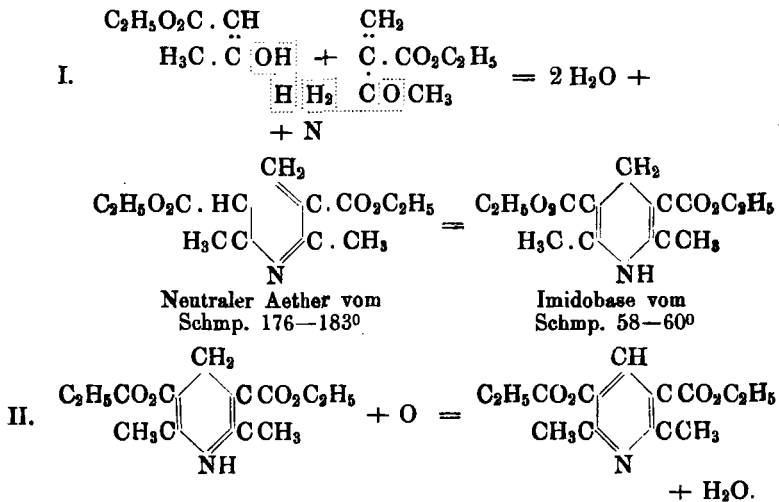
Foerster.

Ueber die Synthese von Pyridinabkömmlingen durch Einwirkung von Acetessigester auf Aldehyde bei Gegenwart von Ammoniak, von R. Schiff und P. Prosio (*Gazz. Chim.* 25, 2, 65 bis 90). Den Verff. ist es gelungen, auf den Mechanismus der Hantzsch'schen Synthese von Pyridinabkömmlingen und manche dabei bisher dunklen Punkte dadurch neues Licht zu verbreiten, dass sie das aus einfachstem Aldehyd, dem Formaldehyd und Acetessigester und Ammoniak entstehende Condensationsproduct näher untersuchten. Man mischt 3 Th. Acetessigester mit 1 Th. einer 40proc. Lösung von Formaldehyd und fügt 3 Th. 10proc. alkoholisches Ammoniak langsam hinzu, lässt 12 Stunden stehen und erwärmt dann auf dem Wasserbade. Es krystallisirt dabei der nach Hantzsch zu erwartende, schon von Griess und Harrow (*diese Berichte* 21, 2741) erhaltene Dihydrolutidindicarbonsäureäther (Schmp. 176—183°) in einer Ausbeute von 95 v. H. der nach der Gleichung:



zu verlangenden Menge; der Körper entsteht ebenso leicht, wenn 2 Mol. Acetessigäther mit 1 Mol. Ammoniak zunächst zusammenwirken und alsdann dem Einfluss von Formaldehyd bei Gegenwart von verdünnter Salzsäure unterliegen. Diese Verbindung zeigt ganz das Verhalten ihrer höheren Homologen, sie ist neutral und geht durch Oxydationsmittel leicht in den um 2 Wasserstoffatome ärmeren Lutidindicarbonsäureäther vom Schmp. 72° (a. a. O.) über. Letzterer entsteht nun, ähnlich seinen Homologen, merkwürdiger Weise auch bei der Einwirkung von starker, kalter Salzsäure auf den Dihydroäther. Die nähere Verfolgung dieses Vorganges gab den Schlüssel zu der ganzen in Rede stehenden Umsetzung. Die Wirkung der Salzsäure besteht zunächst darin, den Dihydroäther in eine isomere Verbindung umzulagern, welche man rein erhält, wenn man die durch Soda in der salzsauren Lösung erhaltene Fällung sehr sorgfältig auswäscht und nicht umkrystallisirt. Der Körper schmilzt bei 58—60° und ist zum Unterschiede von seinen Isomeren eine ausgesprochene Base und zwar eine Imidobase, welche leicht eine gut krystallisirte Nitrosoverbindung, $\text{C}_{13}\text{H}_{18}(\text{NO})\text{NO}_4$, $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ (Schmp. 52°) giebt. Diese spaltet bei der Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure Ammoniak ab und giebt wieder eine Base $\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{NO}_4$, welche jetzt aber mit

$\frac{1}{2}$ Mol. H_2O krystallisiert und bei 88° schmilzt; die Art der Bindung dieses Wassers bleibt weiteren Untersuchungen vorbehalten. Die Imidobase vom Schmp. $58-60^\circ$ ist ausserordentlich leicht oxydirbar und geht schon beim Liegen an der Luft, schneller beim Kochen mit Alkohol vollkommen in den Lutidindicarbonsäureäther über. Die Bildung desselben stellen nun Verff. durch folgende Gleichungen dar:



Das ursprüngliche Condensationsproduct ist also nicht der Dihydrolutidindicarbonsäureäther, sondern eine Nitrilverbindung und besitzt noch keine ringförmige Anordnung; erst unter dem umlagernden Einfluss der Salzsäure entsteht ein hydrirter Pyridinring, da erst die dabei gebildete Verbindung die für einen Dihydrolutidindicarbonsäureäther zu erwartenden basischen Eigenschaften besitzt. Der aus diesem durch Oxydation entstehende Lutidincarbonsäureäther vom Schmp. 72° krystallisiert aus Alkohol in langen Nadeln, wenn man den Alkohol nicht zum Sieden bringt. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol aber geht dieser Aether in eine andere, stabilere Form über, welche auch bei 72° schmilzt und leicht elektrisirbare Blättchen bildet. Verff. vermuthen, dass beide Formen isomer sind, dadurch dass in der ersteren der Stickstoff in Diagonalbindung mit dem gegenüberliegenden Kohlenstoffatom tritt, in der zweiten drei doppelte Bindungen im Ring vorliegen. Lässt man auf das Condensationsproduct vom Schmp. $176-183^\circ$ statt kalter Salzsäure heisse alkoholische Salzsäure einwirken, so entsteht wieder der Lutidindicarbonsäureäther, aber nur in der Hälfte der erwarteten Menge. Daneben bildet sich unter Entwicklung von Kohlensäure eine flüssige, bei 235° siedende Base von cominartigen Eigenschaften, welche als N-3-Dihydro-1,5-dimethyl-2-carbonsäureäther erkannt wurde.

Ihr Platinsalz und Quecksilberchloridsalz krystallisiren gut. Die zugehörige freie Säure giebt ein krystallisirtes Chlorhydrat; ihr Platinsalz krystallisirt mit 2 Mol. H_2O . Versucht man, das wiederholt genannte Condensationsproduct vom Schmp. $176-183^{\circ}$ mit alkoholischem Kali zu verseifen, so gelingt dies zum Theil, indem unter gleichzeitiger Aboxydation der zwei labilen Wasserstoffatome Lutidindicarbonsäure entsteht, deren Chlorhydrat in grossen Prismen mit 2 Mol. Wasser krystallisirt. Nebenher findet eine tiefergreifende Zersetzung statt, es wird Ammoniak abgespalten und es entsteht das schon von Knoevenagel (*diese Berichte* 27, Ref. 658) beschriebene Tetrahydroketotoluol, indem im Dihydrolutidinring vermuthlich zunächst die Imidogruppe durch Sauerstoff ersetzt wird und dieser Pyronring sich dann in den des genannten Ketons umlagert.

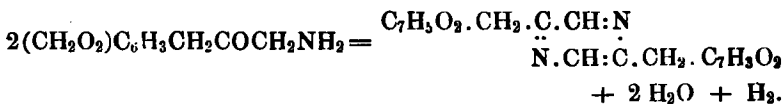
Foerster.

Ueber einige Bromabkömmlinge aus der Campherreihe, von A. Angeli und E. Rimini (*Gazz. Chim.* 25, 2, 162—164). Vergl. *diese Berichte* 28, Ref. 621.

Foerster.

Ueber die Einwirkung der salpetrigen Säure auf Safrol, von A. Angeli und E. Rimini (*Gazz. Chim.* 25, 2, 188—213). Das Safrol giebt, wenn es in Petroleumäther gelöst und mit einer concentrirten wässrigen Lösung von Kaliumnitrit unterschichtet wird, bei nun folgendem langsamen Zusatz von Schwefelsäure, also unter dem Einfluss der salpetrigen Säure, eine in fast allen Lösungsmitteln sehr schwer lösliche Verbindung $(CH_2O_2)C_6H_3CH_2 \cdot CH : CH_2 \cdot N_2O_3$. Dieses α -Nitrosit unterscheidet sich von dem isomeren, die Propenylgruppe enthaltenden Nitrosit des Isapiols dadurch, dass es beim Kochen mit Alkohol nicht gleich diesem und verwandten Verbindungen 1 Mol. Wasser abspaltet, sondern dabei in das isomere β -Nitrosit übergeht, welches beim Kochen mit verdünnten Säuren, am besten 20-procentiger Schwefelsäure, Hydroxylamin abspaltet und sich in Nitropiperylaceton, $(CH_2O_2)C_6H_3CH_2COCH_2NO_2$ (Schmp. 86°) verwandelt. Dass der Körper, welcher Fehling'sche Lösung und ammoniakalisches Silbernitrat leicht reducirt, kein Aldehyd ist, sondern die oben bezeichnete Ketonformel besitzt, folgt aus der Thatsache, dass er bei der Oxydation mit Permanganat hauptsächlich Homopiperonylsäure giebt. Unter dem Einflusse des Hydroxylamins bei Gegenwart von wenig Alkali wird aus Nitropiperylaceton das Safrol- β -nitrosit zurückgebildet, welches also das Oxim dieses Ketons ist; bei Anwesenheit von mehr Alkali wird dieses weiter in Homopiperonyloxamsäure, $(CH_2O_2)C_6H_3CH_2CONH \cdot OH$ gespalten, welche aus Aceton in Nadeln vom Schmp. 166° krystallisirt; beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren zerfällt diese Säure weiter in Hydroxylamin und Homopiperonylsäure. Uebergiesst man Nitropiperylaceton mit überschüssiger starker Kaliumnitritlösung, so kann man alsbald mit Wasserdämpfen

Piperonylnitril ablassen, welches offenbar durch Spaltung der zunächst entstandenen Isonitrosoverbindung entstanden ist. Unter der Einwirkung von Brom in Eisessiglösung geht Nitropiperylaceton in eine Monobromverbindung (Schmp. 115^o) über, welche durch Permanganat zu Monobromhomopiperonylsäure oxydirt wird; diese krystallisirt aus Benzol in glänzenden Nadeln vom Schmp. 190—191^o. Ob in ihr das Bromatom im Kern oder der Seitenkette sich befindet, liess sich durch weitere Aboxydation nicht entscheiden; das Brompiperyl-nitroaceton aber giebt ebenso wie die nicht bromirte Verbindung durch Einwirkung von Natriumnitrit ein Brompiperonylsäurenitril (Schmp. 106^o), welches man auch erhält, wenn man Brom auf Piperonylnitril unmittelbar einwirken lässt; daraus ergiebt sich, dass in den in Rede stehenden Verbindungen das Bromatom im Benzolkern sitzt. Auch ein Nitropiperylnitroaceton wurde erhalten, welches aus Aceton krystallisirt und bei 170^o schmilzt; es löst sich in concentrirten Alkalien mit tiefblauer Farbe auf, welche beim Verdünnen der Lösung verschwindet. Kocht man diese alkalische Lösung, so wird sie allmählich fuchsinroth und enthält nun die mit Wasserdämpfen flüchtige Verbindung C₈H₇NO₄ (Schmp. 83^o), welche vielleicht als Nitropiperylmethan, (CH₂O₂)C₆H₂·(NO₂)(CH₃) anzusprechen ist. Reducirt man 22 g Nitropiperylaceton mit 60 g Zinnchlorür in 120 ccm Salzsäure und 170 ccm Alkohol anfangs unter Vermeidung jeder Erwärmung, schliesslich auf dem Wasserbade und dampft die vom Zinn befreite Lösung im Vacuum ein, so erhält man das aus Alkohol in Nadeln krystallisirende, bei 198^o sich zersetzende Chlorhydrat des Piperylamidoacetons, welches Fehling'sche Lösung reducirt und ein in Wasser schwer lösliches Pikrat giebt. Versucht man, die freie Base aus ihrem Chlorhydrat durch Ammoniak frei zu machen, so erfolgt unter Wärmeentwicklung eine für Amidoketone schon mehrfach (*diese Berichte* 21, 1268 und 26, 2205) beobachtete Condensation zu einer Pyrazinverbindung:



Das *p*-Dihomopiperylpyrazin krystallisirt aus Alkohol in Nadeln vom Schmp. 155—156^o. Das Chlorhydrat des Piperylamidoacetons giebt beim Diazotiren Diazopiperylaceton, (CH₂O₂)C₆H₃CH₂COCH·N₂, welches schon im Entstehen zum grossen Theil in Homopiperonylsäure zerfällt, ebenso wie Diazoacetophenon leicht unter Bildung von Benzoësäure gespalten wird.

Foerster.

Ueber die Einwirkung des Hydroxylamins auf Glyoxal, von A. Miolati (*Gazz. Chim.* 25, 2, 213—227). Vergl. *diese Berichte* 28, Ref. 620.

Foerster.

Ueber das Dimethylglyoxim, von E. Rimini (*Gazz. Chim.* 25, 2, 266 — 268). Die Peroxyde der Glyoxime kann man nach Angeli (*diese Berichte* 25, 1956), je nachdem man sie mit Zinn und Salzsäure oder mit der berechneten Menge Zinkstaub und Essigsäure reducirt, in Furazanabkömmlinge oder in Syndioxime verwandeln. So lässt sich auch Dimethylglyoximperoxyd (vergl. Scholl, *diese Berichte* 23, 3499) bei vorsichtig geleiteter Behandlung mit Zinkstaub und Essigsäure in verdünnter alkoholischer Lösung in das zuerst von Fittig aus Diacetyl und Hydroxylamin dargestellte Dimethylglyoxim (Schmp. 237°) überführen, welches darnach also als Syndioxim erscheint. Zu dem gleichen Schlusse führte schon die Beobachtung von Wolff (*diese Berichte* 28, 69), dass dieses Dioxim sehr leicht Wasser abgibt und in Dimethylfurazan übergeht.

Foerster.

Die Kohlenhydrate des Gummis von Acacia decurrens, von W. E. Stone (*Americ. Chem. Journ.* 17, 196 — 199). Der Gummi dieser australischen Pflanze kommt vor in durchsichtigen amberartigen, sehr harten und spröden Massen, die bei gewöhnlicher Temperatur in Wasser zu einem Schleime löslich sind. Die Lösung ist schwach sauer und deutlich linksdrehend. Mit Bleiacetat und Alkohol entstehen Niederschläge. Die Versuche wiesen nach, dass im Gummi ein Kohlenwasserstoff vom Charakter des Galactoarabans vorhanden sei. Durch Hydrolyse wurden Arabinose und Galactose erhalten. Der Gummi unterscheidet sich wenig vom arabischen Gummi oder Kirschgummi.

Schertel.

Einwirkung von Ammoniak auf Dextrose, von W. E. Stone (*Americ. Chem. Journ.* 17, 191 — 196). Schüttelt man Dextrose mit absolutem Alkohol, welcher mit Ammoniakgas gesättigt ist, häufig durch, so löst sich im Laufe von 8 — 10 Tagen ein beträchtlicher Theil. Man decantirt die Lösung in ein Gefäß, welches gegen Luftzutritt verschlossen wird. Nach weiteren 14 Tagen scheiden sich warzige Krystalle aus und später krystallische flockige Massen. Nach einem Monate wird filtrirt. Die schneeweisse Masse ist von süßem Geschmack, in Wasser leicht löslich und reducirt die Fehling'sche Lösung. Beim Erwärmen mit kaustischem Natron oder beim Erhitzen für sich entwickelt sie Ammoniak. Die Verbindung schmilzt scharf bei 122 — 123°. Der Ammoniakgehalt beträgt 8.74 pCt. entsprechend der Formel $C_6H_{12}O_6 \cdot NH_3$. Das spezifische Rotationsvermögen ist $[\alpha]_D = 22^\circ$; Fehling'sche Lösung wird durch das Ammoniakderivat schwächer reducirt als durch Dextrose selbst. Mit Phenylhydrazin reagirt sie in der Kälte nicht, sondern erst beim Erwärmen auf 100°. Durch Sättigen der Lösung mit Schwefelwasserstoff erhält man einen den Thialdinen ähnlichen Körper.

Schertel.

Eine neue Klasse von Verbindungen der inactiven Kohlenwasserstoffe. II., von J. A. Wanklyn und W. J. Cooper (*Chem.*

News 71, 250). Wie früher mitgetheilt (*diese Berichte* 28, Ref. 226) beobachteten Verff. bei der Mischung von Kerosen mit Eisessig Temperaturerniedrigung. Die Mischung scheidet sich in zwei Schichten, deren obere eine Verbindung des Kohlenwasserstoffes mit der Säure ist z. B. $C_{15}H_{15} \cdot C_4H_4O_2$ ($C = 6$). Diese angeblichen Verbindungen destilliren nicht unzersetzt und werden durch Wasser zersetzt. Eine überzeugende Charakteristik derselben wird vermisst. Schertel.

Ueber Hexylen und Hexylwasserstoff, aus Mannit durch Reduction mit Jodwasserstoff dargestellt, von J. A. Wanklyn (*Chem. News* 72, 75). Bei einer früheren Untersuchung wurde das spec. Gew. des Hexylens aus Mannit bei $0^\circ = 0.7017$, bei $4.8^\circ = 0.6972$ und bei $45.5^\circ = 0.6604$ gefunden. Da das spec. Gew. des Hexylwasserstoffes bei $0^\circ = 0.6759$ ist, so ist die Differenz 0.0258, also dieselbe, welche zwischen den aus Petroleum ausgeschiedenen Paraffinen und Olefinen besteht. Schertel.

β -Bromvaleriansäure, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, von J. G. Spenzer (*Americ. Journ. of science* [3] 49, 110). Propylden-essigsäure, erhalten durch Einwirkung von heisser Natronlauge auf Aethylidenpropionsäure, wurde mit dem $1\frac{1}{2}$ fachen Volumen kalt gesättigter Bromwasserstoffsäure mehrere Tage durchgeschüttelt. Die β -Bromvaleriansäure schied sich in theoretischer Menge als leichtes Oel aus, welches in einer Mischung von Eis und Salz erstarrte. Die gereinigte Säure schmilzt bei $59-60^\circ$; sie ist fast unlöslich in Wasser, aber leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln für die Fette. Aus Petroleumäther krystallisirt sie bei freiwilliger Verdunstung in farblosen achtseitigen Prismen des monosymmetrischen Systemes. Genaue Messungen der Krystalle werden vom Verf. gegeben. Schertel.

Ueber die Essenz der Wurzeln einiger auf Java heimischer Polygala-Arten, von P. van Romburgh (*Rec. trav. chim. des Pays-Bas* 13, 421—424). Aus den Wurzeln von *Polygala variabilis albiflora* wurde durch Destillation mit Wasserdampf Salicylsäuremethylester gewonnen. Derselbe Aether ist in den Wurzeln von *Polygala Senega* L., von *P. alba*, *P. tenuifolia*, *P. oleifera* Heckel und *P. javana* angetroffen worden. Schertel.

Ueber einige flüchtige Essenzen aus den Blättern der auf Java cultivirten Cocaarten, von P. van Romburgh (*Rec. trav. chim. des Pays-Bas* 13, 425—428). Die Blätter der auf Java angebauten Coca-Arten, z. B. von *Erythroxylon Coca* Lam. und anderen, enthalten im frischen Zustande Salicylsäuremethylester, die noch nicht völlig entwickelten Blattriebe 0.13 pCt., junge Blätter 0.06 bis 0.07 pCt., ältere ungefähr 0.02 pCt. Auch Aceton und Methylalkohol wurden unter den Producten der Destillation der Blätter mit Wasserdampf gefunden. Schertel.

Freiwillige Zersetzung des Oxims des Benzophenons, von A. F. Hollemann (*Rec. trav. chim. des Pays-Bas* 13, 429—432). Benzophenonoxim, sorgfältig gereinigt und vom Schmp. 140°, war in einer Flasche mit eingeriebenem Stöpsel in zerstreutem Tageslichte aufbewahrt. Nach Ablauf eines Monats erschienen die Krystalle gelb gefärbt und begannen flüssig zu werden; zugleich roch der Inhalt der Flasche stark nach Salpetersäure. Nach zwei Monaten waren die Krystalle ganz verflüssigt. Durch Destillation im Vacuum erhielt man labiles Benzophenon, welches in Berührung mit einem Benzophenonkrystall sofort in die stabile Form übergeht. Salpetersäure wurde gleichfalls nachgewiesen. Benzophenonoxim mit trockener Kohlensäure in einer Röhre eingeschmolzen, erschien nach drei Monaten schwach gefärbt, aber sonst unverändert. schertel.

Ueber die Constitution des Jodgrün, von L. Lefèvre (*Bull. soc. chim.* [3] 13, 247—252). Nachdem Lautb und Baubigny durch Einwirkung von Jodmethyl oder Methylnitrat auf Pariser Violet ein Grün dargestellt hatten, welches man als Jodmethylat des Hexamethyl-

p-rosanilins betrachtete, $JC \begin{cases} C_6H_4N(CH_3)_2 \\ C_6H_4N(CH_3)_2 \\ C_6H_4N(CH_3)_3J \end{cases}$, theilte man dem von

Hofmann und Girard untersuchten Jodgrün eine ähnliche Formel zu: $C_{27}H_{36}N_3J_2 = JC \begin{cases} 2[C_6H_4N(CH_3)_2] \\ C_6H_3 \begin{cases} CH_3 \\ N(CH_3)_3J \end{cases} \end{cases}$ (vergl. Schultz und

Julius, Tabellarische Uebersicht), obwohl die Analysen der beiden Forscher die Formel $C_{25}H_{33}N_3OJ_2$ festgestellt hatten. Den Ausgangspunkt für die Darstellung des Jodgrüns bildet das trimethylirte Violet

von Hofmann: $JC \begin{cases} C_6H_4NHCH_3 \\ C_6H_4NHCH_3 \\ C_6H_3 \begin{cases} CH_3 \\ NHCH_3 \end{cases} \end{cases}$. Durch Einwirkung von Jod-

methyl entsteht daraus ein Grün, in welchem nach dem, was wir über die Beziehungen der violetten Farbstoffe zu den grünen wissen, ein Stickstoff durch Umwandlung in Ammonium neutralisirt sein muss; der neue Körper wird sich als ein Derivat des Triphenylmethan-*p*-diamins verhalten. In der That hat man in völliger Uebereinstimmung

mit der Elementarformel $C_{25}H_{33}N_3OJ_2 = JC \begin{cases} 2[C_6H_4N(CH_3)_2] \\ C_6H_3 \begin{cases} CH_3 \\ N(CH_3)_3J \end{cases} \end{cases} + H_2O$.

Bei 120° verliert der Farbstoff ein Mol. Wasser und ein Mol. Jodmethyl unter Bildung eines neuen, violetten Farbstoffes, $C_{24}H_{28}N_3J$

$= JC \begin{cases} 2[C_6H_4NHCH_3] \\ C_6H_3 \begin{cases} CH_3 \\ N(CH_3)_2 \end{cases} \end{cases}$. Nach der Formel von Schultz und

Julius ist die Bildung dieses neuen Farbstoffes nicht erklärbar.

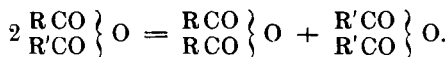
Wird das Jodgrün in geschlossenem Gefässe mit Methylalkohol erhitzt, so erhält man neben dem durch blosse Einwirkung der Wärme auf Jodgrün entstehenden blauvioletten Farbstoffe noch einen zweiten schwerlöslichen, in langen, kantharidengrünen Nadeln krystallisirenden: $2(C_{25}H_{31}N_3J_2) = C_{24}H_{28}N_3J + C_{26}H_{34}N_3J_3$. Die Bildung des letzteren geht vor sich dadurch, dass das Jodmethyl, welches sich von dem Grün abspaltet, sich an den Stickstoff eines Moleküls des entstehenden Violet begiebt und ein hexamethylirtes, darum stärker blaues Violet bildet.

Seine Constitutionsformel ist $C_{26}H_{34}N_3J_3 = JC \begin{array}{l} C_6H_4N(CH_3)_2 \\ -C_6H_4N(CH_3)_2HJ \\ \searrow \\ C_6H_3 \begin{array}{l} CH_3 \\ N(CH_3)_2HJ \end{array} \end{array}$

Das von Hofmann und Girard beobachtete farblose Product erscheint als Jodhydrat oder Jodmethylat des Hexamethylleukanilins. Sonach ist das Jodgrün von Hofmann und Girard als Jodmethylat des Tetramethyltriaminodiphenylcresylmethanols zu betrachten.

Schertel.

Ueber die Nichtexistenz gemischter Anhydride, von L. Rousset (*Bull. soc. chim.* [3] 13, 330—334). Zur Darstellung des Essigvaleriansäureanhydrides (vergl. Authenrieth, *diese Berichte* 20, 3187) wurde geschmolzenes Natriumacetat mit der entsprechenden Menge Valerylchlorid versetzt und nach beendeter Reaction das gebildete Anhydrid im Vacuum abdestillirt. Unter 15 mm Druck begann das Sieden bei 35° und endete bei 95° . Das Destillat wurde im Vacuum ohne Colonne rectificirt; in fünf Destillationen, welche mit verschiedenen Portionen ausgeführt wurden, gingen die Hauptmengen stets unter 50° und zwischen 100 — 103° über, so dass eine Mischung vorliegen musste. Bei dem in gleicher Weise angestellten Versuche der Darstellung des Essigbenzoesäureanhydrides destillirte unter 15 mm Druck zwischen 35 — 50° eine Flüssigkeit über, die sich als Essigsäureanhydrid erwies. Aus dem Rückstande wurde mit Benzol und Aether Benzoesäureanhydrid ausgezogen. Verf. glaubt, dass das anfänglich entstandene gemischte Anhydrid sofortige Spaltung erleide nach der Formel:



Schertel

Ueber Piperonylidenaceton, von L. Rousset (*Bull. soc. chim.* [3] 13, 348—351). Wird reines Piperonal in Dimethylketon gelöst und mit verdünnter Natronlauge geschüttelt, so erwärmt sich die Mischung und es entsteht ein Niederschlag gelber prismatischer Nadelchen von

Piperonylidenaceton, $C_6H_3 \begin{array}{l} O \\ \diagdown \quad \diagup \\ O \end{array} > CH_2$. Dieselben schmelzen bei 96.5° , sind unlöslich in kaltem, wenig löslich in warmem

Wasser, aber leicht löslich in Aether, Benzol und kochendem Alkohol. Die Verbindung ist flüchtig mit Wasserdämpfen und krystallisirt bei der Abkühlung in schönen, weissen, geruchlosen Nadeln. Das Oxim bildet weisse, bei 179° unter Zersetzung schmelzende Krystalle. Das Aceton bindet ein Molekül Brom ohne Bildung von Bromwasserstoff und bildet das Bromid, $C_6H_3 \cdot O_2CH_2 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO \cdot CH_3$, welches bei 100° sich zersetzt. Durch ein Gemisch von Chromsäure und Schwefelsäure wird Piperonylidenaceton zu Kohlensäure, Essigsäure und Piperonylsäure oxydirt.

Schertel.

Einwirkung der unsymmetrischen Ketonverbindungen auf die primären aromatischen Amide, von Louis Simon (*Bull. soc. chim.* [3] 13, 334 — 340). Im Gegensatz zu v. Miller und Plöchl (*diese Berichte* 27, 1296) ist es dem Verf. bei seinen Untersuchungen niemals gelungen, die Existenz stereoisomerer Anilverbindungen festzustellen. Er untersuchte die Reaction primärer aromatischer Amine auf Brenztraubensäure, Phenylglyoxylsäure und die Aether der beiden. Lässt man auf Brenztraubensäure, welche in einer reichlichen Menge absoluten Aethers gelöst ist, ein primäres aromatisches Amin, z. B. Anilin, einwirken, so entsteht schon durch die ersten Tropfen ein Niederschlag, welcher sich anfänglich wieder löst, dann aber bestehen bleibt, während die Lösung sich bis zum Siedepunkt des Aethers erhitzt. Nach einiger Zeit filtrirt man den Niederschlag und saugt ab. Die ätherischen Laugen scheiden einen zweiten und dritten Niederschlag aus; zuletzt bleibt eine geringe zähflüssige, hauptsächlich aus Anilin bestehende Masse. Die aufeinanderfolgenden Niederschläge sind nicht gleichartig; man unterscheidet in denselben: 1) die bei 126° schmelzende Anilpyruvinsäure Böttinger's, 2) die bei 246° schmelzende, gleichfalls von Böttinger dargestellte Anilvitonsäure und 3) einen weissen, in prachtvollen spiessigen Krystallen (Schmp. 188 bis 190°) auftretenden Körper, welcher ohne Zersetzung destillirt werden kann, während aus den beiden ersten beim Erhitzen Chinaldin entsteht. — Die beschriebene Reaction wurde auch mit *o*- und *p*-Toluidin, *m*-Xylidin und β -Naphthylamin beobachtet; es entstehen stets Repräsentanten der drei Körper, wenn auch in verschiedenen Verhältnissen, so dass der eine bisweilen fast ganz zurücktritt. — α -Naphthylamin wird von Brenztraubensäure unverändert gelassen.

Schertel.

Ueber eine neue Klasse von Harnstoffderivaten, von A. P. N. Franchimont (*Bull. soc. chim.* [3] 13, 445). Glycolchlorhydrin (2-Chlorethanol) wurde durch Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak in 2-Aminoethanol übergeführt und dieses mit isocyansaurem Kalium behandelt. Das so erhaltene Ureoethanol krystallisirt aus absolutem Alkohol in farblosen, bei 95° schmelzenden Krystallen, welche in Wasser, Methyl- und Aethylalkohol sehr leicht löslich sind, von den höheren Alkoholen und den meisten organischen Lösungs-

mitteln wenig oder garnicht gelöst werden. Das Nitrat des Ureoethanols ist sehr löslich in Wasser; wird dasselbe in concentrirte abgekühlte Salpetersäure eingetragen, so entwickelt sich augenblicklich ein Gemisch von Stickoxyd und Kohlensäure ohne Beimengung rother Dämpfe, und die Lösung, mit Natriumcarbonat neutralisirt, giebt an Aether eine Flüssigkeit ab, welche mit reinem Kaliumhydroxyd erhitzt Kaliumnitrat liefert. Diese Reaction beweist, dass der Körper sowohl die Function eines Harnstoffes als auch eines Alkoholes besitzt: $\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$. Das Ureoethanol giebt mit Chlorbenzoyl eine Verbindung mit nur einer Benzoylgruppe, welche mit Salpetersäure sofort Gas entbindet; ihr Schmelzpunkt ist 129° . Mit Essigsäureanhydrid und geschmolzenem Natriumacetat erhitzt, giebt Ureoethanol ein bei 102° schmelzendes Diacetylderivat.

Schertel.

Ueber die basischen Eigenschaften der Rosaniline und ihrer Sulfoinderivate. Antwort an Hrn. Prud'homme, von A. Rosenstiehl (*Bull. soc. chim.* [3] 13, 427—430). Durch Hinweisung auf seine früheren Aussprüche über die Eigenschaften des Rosanilins und Fuchsins sucht Verf. zu beweisen, dass Hr. Prud'homme (*diese Berichte* 28, Ref. 929) sich nur zu seinen vor langer Zeit geäußerten Ansichten bekannt habe.

Schertel.

Sind die Fuchsine Aether oder Salze? von A. Rosenstiehl (*Bull. soc. chim.* [3] 13, 431—433). Zuerst wird darauf hingewiesen, dass Prud'homme, wenn er mit dem Verf. für das Fuchsin die Formel $(\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4)_3 \cdot \text{C} \cdot \text{Cl}$ annimmt und dann doch dasselbe für ein Salz erklärt, mit sich selbst in Widerspruch geräth; denn wenn das Chlor an Kohlenstoff gebunden ist und nicht an Stickstoff, so ist die Verbindung ein Aether. Weiterhin wird gezeigt, dass in der Klasse der Triphenylmethane die alkoholischen Functionen wie die mineralischen Oxyde bald mehr sauren, bald mehr basischen Charakter haben, so dass der Streit, ob man die Verbindungen als Aether oder Salze bezeichnen soll, zu einem Wortstreite wird.

Schertel.

Die Frage der sauren Fuchsine, von Maurice Prud'homme (*Bull. soc. chim.* [3] 13, 581—583). Entgegnung auf die oben erwähnte Antwort Rosenstiehls.

Schertel

Neue Reactionen des Morphiums, von G. Bruylants (*Bull. soc. chim.* [3] 13, 497—500). 1. Man erwärmt das Morphium oder dessen Salze mit reiner Schwefelsäure auf dem Dampfbade eine oder zwei Minuten lang, giebt dann einen Tropfen der Mischung auf eine Porzellanplatte und fügt einen Tropfen des Reagens von Fröhde-Buckingham hinzu. Es entsteht nun eine prachtvoll grüne Färbung, welche einige Zeit bestehen bleibt und dann verschwindet. Die Reaction ist fast ebenso empfindlich wie die eigentlich Fröhde'sche. Es ist nicht unwichtig, dass man mit demselben Reagens zwei

verschiedene Reactionen hervorbringen kann. — Auch für die Reaction von Husemann genügt es, das Morphinum mit Schwefelsäure zwei Minuten zu erwärmen, statt wie empfohlen, eine halbe Stunde. Das aus Cadavertheilen extrahirte Morphinum ist immer mit fremden Stoffen verunreinigt, welche bei langem Erwärmen die Probe oft intensiv färben. Die beschriebene grüne Färbung wird übrigens mit allen Opiumbasen in ähnlicher Weise erhalten. Papaverin giebt zuerst eine grüne, dann eine blaue und zuletzt rothe Färbung. — 2. Giebt man eine wässrige Lösung von Jodsäure zu der Lösung des Morphiums in Schwefelsäure, so erfolgt bekanntlich Abscheidung von Jod. Erwärmt man die Lösung des Morphiums in Schwefelsäure auf dem Dampfbade und setzt dann erst Jodsäure hinzu, so entsteht mit nur einer Spur Jodsäure eine lila Färbung, die in Roth übergeht und dann verschwindet, mit stärkeren Mengen des Reagens sogleich eine rothe Färbung.

Schertel.

Drei Oktochlorphenole (Trichloride des Pentachlorocyclohexadien-on), von Et. Barral (*Bull. soc. chim.* [3] 13, 490—492). Fährt man bei dem Chloriren des Phenols in Gegenwart von Antimonpentachlorid mit dem Einleiten von Chlor fort über den Punkt hinaus, an welchem sich α -Hexachlorphenol gebildet hat (*diese Berichte* 28, Ref. 63), so erhält man ein Product, dessen Gewicht nahe der Verbindung C_6Cl_8O entspricht. Das tief braune Product von krystallischem Bruche wird in seinem halben Gewichte Ligroïn gelöst, abwechselnd aus Ligroïn und Chloroform krystallisirt und so als weisse krystallinische Masse vom Schmp. $68-70^\circ$ erhalten. Die Analyse stimmt mit der Formel des Oktochlorphenols. Löst man dasselbe kalt in Aether oder Ligroïn und lässt bei gewöhnlicher Temperatur freiwillig verdunsten, so erhält man Krystalle, aus welchen man drei verschiedene Oktochlorphenole auslesen kann. α -Oktochlorphenol, bereits von Benedikt und Schmidt beschrieben, bildet sich auch, wenn α -Hexachlorphenol in geschlossenen Röhren über 210° oder in Gegenwart von Brom auf $160-170^\circ$ erhitzt wird, ferner durch Chloriren des Phenols in Gegenwart von wasserfreiem Eisenchlorid. Es krystallisirt in orthorhombischen Prismen, schmilzt bei 103.5 bis 104° und wird bei 250° zersetzt. β -Oktochlorphenol krystallisirt in flachen orthorhombischen Prismen, schmilzt bei $89.5-90^\circ$ und erfährt Zersetzung bei 235° . Von rauchender Schwefelsäure wird es gelöst und in das Diketon $C_6Cl_6O_2$, Schmp. $87.5-88^\circ$, verwandelt. Dasselbe ist verschieden von dem durch Zincke und Fuchs untersuchten Diketon. Durch Pentachlorphosphor wird es in Oktochlorphenol und in das Chlorid von Julin verwandelt. γ -Oktochlorphenol krystallisirt in monoklinen Prismen, ebenso lang als breit, welche bei $88-89^\circ$ schmelzen und bei 260° Zersetzung erleiden. Die Zersetzungsproducte sind bei allen dreien Chlor und Perchlordioxy-

phenylen. Die Oktochlorphenole sind beständiger als Hexachlorphenol; sie zeigen das Verhalten von Acetonen. Schertel.

Hexamethylenamin (Fortsetzung). Einwirkung des Hydrazinchlorhydrats, von Delépine (*Bull. soc. chim.* (3) 13, 492—494). (Siehe *diese Berichte* 28, Ref. 149.) Das Hexamethylenamin reagirt in der Kälte auf das in Wasser gelöste Chlorhydrat des Phenylhydrazins. Es entsteht allmählich ein teigiger Absatz, welcher abgepresst und durch Krystallisation aus Alkohol gereinigt wird. Man erhält glänzende, seideähnliche, schwach gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 183°, welche mit dem Anhydroformaldehydphenylhydrazin von Wellington und Tollens identisch sind. Die Bildung erfolgt nach der Gleichung $C_6H_{12}N_4 + 4(C_6H_5N_2)H_3 \cdot HCl = 2[(C_6H_5N_2)_2(CH_2)_3] + 4NH_4Cl$. Schertel.

Chloromercurate und Jodomercurate des Hexamethylenamins, von Delépine (*Bull. soc. chim.* (3) 13, 494—497). Vergl. *diese Berichte* 28, R.f. 326. Schertel.

Ueber das Verhalten des Chloralhydrates zu Alkohol, von E. Schaer (*Sep.-Abdr. a. d. Journ. d. Pharm. v. Els.-Lothr.* 1894, No. 8.) Während in älteren Angaben das Chloralhydrat allgemein als eine in Wasser und Alkohol leicht lösliche Substanz beschrieben wird, finden sich bezüglich der Löslichkeit des Chloralalkoholates in Wasser in der Literatur einige Abweichungen. Verf. kommt auf Grund seiner Versuche zu dem Schluss, dass das Chloralalkoholat wenig oder garnicht in Wasser löslich ist und seine allmähliche Lösung hierin dadurch bewerkstelligt wird, dass der Alkoholcomplex gegen Wasser ausgetauscht wird und so das Chloralalkoholat in Chloralhydrat übergeht. Analog tauscht das Chloralhydrat bei der Lösung in Alkohol allmählich das Wassermolekül gegen Alkohol aus und verwandelt sich dabei in das Alkoholat. Lenze.

Ueber eine Synthese des Aethylalkohols, (Berichtigung), von N. Caro (*Chem. Ind.* 1895, 454.) Die in einer früheren Arbeit (*Chem. Ind.* 1895, 226) gemachte Angabe, dass die Ausbeute an Aethylidendijodid beim Hindurchleiten von Acetylen durch conc. Jodwasserstoffsäure 55—58 pCt. betrage, bezieht sich nicht auf Acetylen oder Jodwasserstoffsäure, sondern auf das aus beiden gewonnene Reactionsproduct. Die Mittheilung, dass beim Kochen des Aethylidendijodids mit Alkali als auch beim Verseifen mit Silberoxyd und Kochen des Productes mit Alkali Alkohol entstände, wird widerrufen. Es bildet sich Aldehyd resp. Aldehydharz und essigsäures Kali. Verf. wurde auf diesen Irrthum aufmerksam gemacht von Krüger und Pückert; s. das folgende Referat. Lenze.

Zur Synthese des Aethylalkohols aus Acetylen, von F. Krüger und M. Pückert (*Chem. Ind.* 1895, 454.) Verff. unter-

werfen die von N. Caro gemachten Angaben (*Chem. Ind.* 1895, 226), welche derselbe in dem vorhergehenden Referat richtig stellt, einer eingehenden Kritik und beschreiben ihre in dieser Richtung gemachten Beobachtungen. Bei einem Versuch wurde das Acetylen aus einem Messcylinder mittels Wasser, welches mit Acetylen gesättigt war, in eine mit Jodwasserstoffsäure (1.96) gefüllte Hempel'sche Pipette gedrückt, welche an einem Gestell befestigt anhaltend geschüttelt wurde. Zeichnung des Apparates, sowie genaue Beschreibung der Operation s. im Original. 225 g Jodwasserstoffsäure absorbirten auf diese Weise in 84 Stunden 1874 ccm Acetylen, wobei 23 g eines schweren braunen Oeles erhalten wurden. Die Säure hatte schliesslich das spec. Gew. 1.85 und hatte am letzten Versuchstage innerhalb 6 Stunden nur noch 20 ccm Acetylen aufgenommen. — Bei einem anderen Versuch wurde Acetylen durch einen Lunge'schen 10 Kugelapparat geleitet. Die Ausbeute an Aethylendijodid war am günstigsten, wenn beim Hindurchleiten das Absorptionsrohr dem directen Sonnenlicht ausgesetzt war und schliesslich die restirende Säure im Absorptionsrohr bei weiterem Hindurchleiten von Acetylen im Wasserbade noch erwärmt wurde. 260 g Jodwasserstoffsäure und 99 L Acetylen gaben in 69 Std. 47 g Reactionsproduct. Nach der Reinigung hatte das Aethylendijodid das spec. Gew. 2.84 bei 15° C. und den Sdp. 127° C. (uncorr.) bei 171 mm. Nach obigen Verfahren wurde innerhalb 3 Monate $\frac{1}{4}$ kg Aethylendijodid erhalten. Hieraus mit Silberoxyd und durch darauf folgendes Kochen mit Alkali, welches Verfahren die beste Ausbeute an Alkohol nach Caro liefern soll, Alkohol zu gewinnen resp. in den Reactionsproducten mit Sicherheit nachzuweisen, ist nicht gelungen. Dagegen konnten aus 70 g Dijodid 6.6 g Essigsäure gewonnen werden und ausserdem ein campherartig riechender Körper, über dessen Entstehung und Zusammensetzung vorläufig nichts Bestimmtes ausgesagt wird. Bequemer liess sich aus dem Acetylen Alkohol gewinnen, wenn das Gas durch Quecksilberchloridlösung geleitet, der hierbei entstandene weisse krystallinische Niederschlag mit Salzsäure auf dem Wasserbade erwärmt und der resultirende Acetaldehyd durch Reduction in Alkohol übergeführt wurde (Kutscherow, *diese Berichte* 17, 13).

Lenze.

Ueber Indigobildung aus Pflanzen der Gattung »Indigofera«, von C. J. van Lookeren-Campagne (Ref.) und P. J. van der Veen (*Landwirthsch. Vers.-Stat.* 46, 249—258.) Vergl. *diese Berichte* 27, Ref. 610. Wird das Laub einiger Indigoferas mit destillirtem Wasser macerirt, so wird ein Extract erhalten, das mit Lakmus und Rosolsäure alkalisch, mit Phenolphthalein sauer reagirt. Erstere Reaction wird als die richtige bezeichnet, da bei der Extraction mit dem Indigoweiss Kalk aufgelöst wird, welcher bei der Oxydation des Indigoweiss zu Indigo als kohlen-saurer Kalk sich abscheidet.

Wird statt reinen Wassers zur Maceration verdünnte Säure genommen, so geht ebenfalls aus den Blättern der Indigoferas eine Substanz in Lösung, welche durch Oxydation Indigblau giebt, indess ist ihre Menge bedeutend geringer als bei Anwendung reinen Wassers. Verd. Mineralsäuren verhalten sich in dieser Beziehung ungünstiger als organische Säuren. — Aehnliche Lösungen wie die durch Extraction der Blätter gewonnenen können erhalten werden durch Reduction von Handelsindigo in einer alkalischen Flüssigkeit, Fällung des grösseren Theils des Indigweiss mittels einer sehr verdünnten Lösung einer organischen Säure, Ausschütteln des Filtrates mit Chloroform oder Aether, schnelles Verdunsten desselben und Ausziehen des Rückstandes mit Wasser. Reines Indigotin eignet sich zur Gewinnung einer derartigen Lösung nicht. Verff. suchen dies dadurch zu erklären, dass Indigotinweiss in reinem Zustand bezüglich seiner Löslichkeit in Wasser und Chloroform und seiner Oxydirbarkeit sich anders verhält, als wenn es mit Indigrubinweiss und anderen Zersetzungsproducten des Indikans — sei es gemischt oder in molekularer Verbindung — sich vorfindet, ähnlich wie Berzelius schon constatirt hat, dass Indigblau mit Indigbraun zusammen — nicht aber ohne dies — in alkalischer Flüssigkeit etwas löslich ist, und ebenso eine alkoholische Lösung des Indigroths Indigblau gelöst enthalten kann.

Lenze.

Neuere Untersuchungen über die Zusammensetzung der rothen Paprikaschote, von B. v. Bitto (*Landwirthsch. Vers.-Stat.* 46, 309—327). Vergl. diese Berichte 27, Ref. 143. Das Oel und die Kohlenhydrate von Paprikasamen werden untersucht; vergl. hierzu die Abhandlung von Strohmeyer, *Chem. Centralbl.* 1884, 557, welche kurze Angaben über das Aetherextract des Paprikasamens enthält. Verf. sucht qualitativ und — soweit dies möglich — quantitativ die Bestandtheile des Aetherextractes zu bestimmen. Das mit Aether aus den vorsichtig getrockneten Samen gewonnene Oel (leicht bewegliche, gelblich-braune Flüssigkeit, welche beim Stehen im Exsiccator über Schwefelsäure grün wird) enthält an freien Fettsäuren Palmitinsäure (Hauptmenge), Oelsäure und Stearinsäure. Als Hauptbestandtheil der Glyceride wird Triolein, daneben Spuren von Tripalmitin und Tristearin nachgewiesen. Bei der Trennung der freien Säuren von den Glyceriden wurde besonders neben ersteren eine Substanz beobachtet, welche denselben einen brennenden Geschmack verleiht. Es ist dies der wirksame Stoff des Paprikasamens. Dieselbe ist in Alkali leicht löslich, wird aber schon durch Kohlensäure daraus wieder abgeschieden. Sie besitzt äusserst brennenden Geschmack und giebt beim Erhitzen unangenehme, die Schleimhäute stark angreifende Dämpfe. Zur genauen Charakteri-

sirung der Substanz reichte das Material nicht aus. Von Farbstoffen enthält das Aetherextract des Samens besonders Chlorophyll; welches spectroscopisch nachgewiesen wurde. Der Lecithingehalt der Paprikasamen (direct im Samen bestimmt nach der vom Verf. modificirten Schulze-Steiger'schen Methode, *Zeitschr. physiol. Chem.* 13, 365) betrug 1.82 pCt., während die im Aether- und Alkoholextract der Samen gefundenen Lecithinmengen zusammen 0.4 pCt. (lufttrockener Samen) resp. 0.49 pCt. (getrockneter Samen) ergaben. Bezüglich des Gehaltes der Paprikasamen an Kohlenhydraten kommt Verf. zu dem Schluss, dass die durch die modificirte Rohfaserbestimmung (nach E. Schulze mit 2 procentiger Essigsäure ausgeführt) auf circa 20 pCt. reducirte Menge stickstofffreier Extractivstoffe nur zum Theil aus Kohlenhydraten besteht. Dextrose resp. ein Kohlenhydrat, welches bei der Hydrolyse Dextrose giebt, scheint in Spuren in den Samen vorhanden zu sein, dagegen Pentosen in grösserer Menge. Rohrzucker, Galaktose, Mannose, Stärke etc. waren nicht nachweisbar. Ausserdem wurde den Paprikasamen ein bisher unbekanntes, wahrscheinlich aus einer Pentose und Galaktosegruppe bestehendes Kohlenhydrat entzogen (durch Behandlung der Samen mit $1\frac{1}{2}$ procentiger Kalilauge), das hinsichtlich seiner Eigenschaften zu den Pflanzenschleimen gehört — Capsicumssamenschleim. — Zum Schluss wird eine neue Analyse der Samenlager mitgetheilt.

Leuze.

Physiologische Chemie.

Ueber die Einwirkung alkoholischer Natronlauge auf Gelatine und Eialbumin, von C. Paal und W. Schilling (*Chem.-Ztg.* 19, 1487—1488). Die kürzlich (*diese Berichte* 28, Ref. 785) von Fahrion beschriebene, aus den verschiedensten stickstoffhaltigen, thierischen Producten mit Hülfe alkoholischer Natronlauge gewonnene »Proteinsäure« existirt nicht. Versuche, welche nach Fahrion's Verfahren mit Gelatine und mit Eialbumin angestellt wurden, ergaben, dass die bei Hydrolyse dieser Stoffe durch alkoholisches Natron und darauf folgende Behandlung mit Salzsäure entstehenden Körper salzsaure Peptone waren, und dass nicht aus allen Proteinkörpern dieselbe Verbindung sich bildet, sondern dass jedem derselben ein besonderes Pepton entspricht, wie es ja C. Paal für verschiedene Proteine schon dargethan hat (*diese Berichte* 25, 1230 und 27, 1827).

Foerster.