

Chim. (3) 13, 820—823). Sieben sorgfältig ausgewählte und vorbereitete Kohlenproben verschiedener Herkunft wurden mit dem Calorimeter von Mahler untersucht und auf ihre elementare Zusammensetzung genau untersucht. Der aus dem analytischen Ergebnisse nach Dulong berechnete Heizwerth der Kohlen stimmt sehr nahe mit den calorimetrisch ermittelten überein (die Differenzen übersteigen nicht 1.85 pCt.) und sprechen sonach zu Gunsten der von Bunte gegen Scheurer-Kestner vertretenen Ansicht.

Schertel.

Allgemeine Betrachtungen über die Schmelzpunkte der Säuren der Fettreihe, von G. Massol (*Bull. Soc. Chim.* (3) 13, 865—870). Trägt man die Schmelzpunkte der normalen fetten Säuren mit geraden Kohlenstoffzahlen und derjenigen mit ungeraden Kohlenstoffzahlen in Coordinatensysteme ein, so findet man, dass dieselben auf zwei Curven von gleichem Charakter liegen. Beide Curven durchschreiten ein Minimum, erheben sich dann und scheinen, indem die Differenzen der Schmelztemperaturen sich verringern, einem Maximum zuzustreben, welches jedoch durch keines der bisher bekannten Glieder der beiden Reihen erreicht ist. Die Vergleichung der Schmelzpunkte der normalen Säuren mit denjenigen ihrer isomeren hat keine Regelmässigkeiten ergeben.

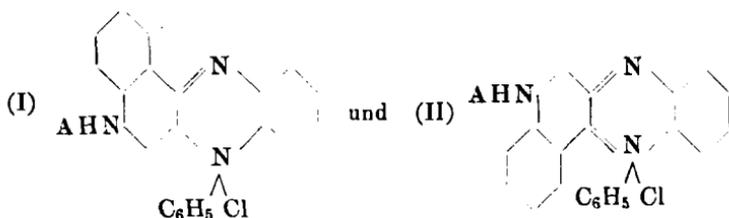
Schertel

Organische Chemie.

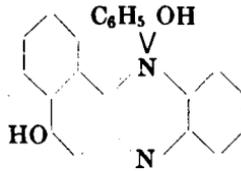
Ueber die Beziehungen der Induline zu den Safraninen, von F. Kehrman (*Lieb. Ann.* 290, 247—306) Unter Hinweis auf seine ausgedehnten Untersuchungen (vergl. *diese Berichte* 28, 1709, 27, 3342, 3348 und frühere Jahrgänge), resumirt Verf. seine Ansichten über Induline und Safranine wie folgt: Man hat es in der That nur mit einer grossen Körperklasse zu thun, nämlich mit den Azoniumbasen und ihren Amino- oder Oxysubstitutionsproducten. Die nicht substituirten Azoniumbasen existiren nur in der Hydratform, ebenso alle diejenigen substituirten, welche, vermöge der Stellung der Substituenten, zur parachinoïden Anhydridbildung (Indulin- oder Indonbildung) unfähig sind, während endlich diejenigen substituirten Azoniumbasen, welche Amino- und Oxygruppen in der geeigneten Stellung enthalten, zwar bisweilen in der Hydratform existenzfähig, aber immer sehr zur Wasserabspaltung geneigt sind. Letzteres ist z. B. der Fall beim Rosindulin, Azosafranin und Phenosafranin. Die so entstandenen Induline und Indone geben aber keineswegs, wie dieses Fischer und Hepp (*Lieb. Ann.* 286, 187) auf Grund irr-

thümlicher Deutung diesbezüglicher Versuche angenommen haben, andere Salze wie die zugehörigen Azoniumhydrate. Die Salze beider Formen sind identisch (*diese Berichte* 28, 1709 ff.), weil zugleich mit der Salzbildung Umlagerung in die orthochinoide Azoniumform (Safraninform) eintritt.« Aus dem experimentellen Theil der Abhandlung sei Folgendes angeführt.

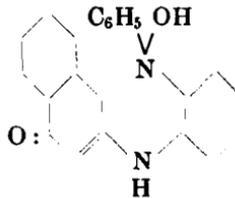
I. Condensationsproducte aus 4-Acetamino-1.2-naphtochinon mit Phenyl-*o*-phenylendiamin; (s. a. *diese Berichte* 27, 3349) sind 2 isomere Azoniumbasen, welche man durch ihre Chlorhydrate d. i.



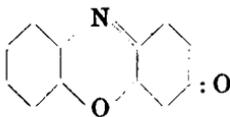
trennt: durch Ammoniumcarbonat wird nämlich aus der wässrigen Lösung von I. (= Acetylrosindulinchlorhydrat, rothe grün-glänzende Nadeln) die zugehörige Base völlig und zwar in der Anhydridform gefällt, während unter gleichen Umständen in einer Lösung von II (= Acetylisorosindulinchlorhydrat, braunrothe, bläulich glänzende Täfelchen) keine Fällung eintritt; doch lässt sich letzteres durch Kochsalz niederschlagen. Durch Kochen von I mit Salzsäure erhält man Rosindulinchlorhydrat, aus dem sich durch Ammoniak Rosindulinhydrat, $C_{22}H_{17}N_3O$ gewinnen lässt, welches rasch erhitzt bei $185-187^{\circ}$ schmilzt, sich bei $100-110^{\circ}$ zu Rosindulin anhydrisirt und ein Carbonat $(C_{22}H_{16}N_3)_2CO_3 + 4aq$ (dunkelrothe Kryställchen) liefert. Die Fähigkeit der Carbonatbildung kommt übrigens vielen anderen, selbst schwächer basischen, bisher für Induline erklärten Azoniumbasen zu, z. B. der durch Oxydation des Phenyl-*o*-phenylendiamins erhältlichen Base (*diese Berichte* 28, 1716), welche das Carbonat $(C_{24}H_{19}N_4)_2CO_3$ liefert; analog wird aus Aethyl-*o*-phenylendiamin durch Oxydation u. s. w. ein Carbonat $(C_{16}H_{19}N_4)_2CO_3$ erhalten. Isorosindulinchlorid, $C_{22}H_{16}N_3Cl$ (schwarzblaue Nadeln, Schmp. ca. 270° unter Zerfall) wird erhalten, indem man II durch Natriumsulfit ins Sulfit verwandelt und dann mit englischer Schwefelsäure verseift; es liefert die Salze $(C_{22}H_{16}N_3)_2PtCl_6$ und $C_{22}H_{16}N_3 \cdot NO_3$. Kocht man eine freie Säure enthaltende Lösung des Isorosindulinsulfats längere Zeit, so wird NH_2 gegen OH ausgetauscht, die grüne Lösung färbt sich schliesslich dunkel bluthroth und scheidet beim Erkalten rothe Krystalle des Sulfats einer Oxyazoniumbase



aus; durch Ammoniumcarbonat wird sie in grünblauen Nadeln ab-
 geschieden, die man schnell abfiltrirt, wäscht, trocknet und mit Ben-
 zol auswäscht, da sie sonst schnell in eine rothe Modification über-
 geht; die grünblaue Substanz schmeckt (ebenso wie die aus ihr
 erhältlichen rothen Salze) bitter, schmilzt unter Zerfall bei 164°,
 löst sich in Schwefelsäure mit dunkelgrüner Farbe und liefert die
 krystallisirten Salze $C_{22}H_{15}N_2OCl$ und $(C_{22}H_{15}N_2O)_2PtCl_6$. Die
 rothe Modification entsteht besonders beim Erwärmen der rothen
 Salze mit Sodalösung, krystallisirt in schwarzen glänzenden Prismen
 ebenfalls vom Schmp. 164° (unt. Zerf.), ist unlöslich in kalter ver-
 dünnter Salz- und Schwefelsäure, leicht löslich in Benzol, giebt mit
 conc. Schwefelsäure eine kirschrothe Lösung, welche bei 50—60°
 oder durch einen Tropfen Wasser grün wird und nun das Salz der
 blaugrünen Modification enthält. Durch Hydroxylamin werden die
 Lösungen der rothen Salze nicht angegriffen, wohl aber in alkalischer
 Lösung die rothe Modification der Base in ein Oxim, $C_{22}H_{16}N_3O_2$
 (gelbes Pulver) verwandelt. Für die rothe Modification wird daher
 folgende Formel gewählt:

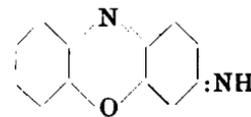


Nomenclatur: Verfasser empfiehlt im Anschluss an die Namen



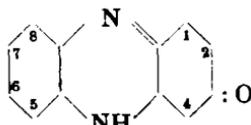
Phenoxazon

und

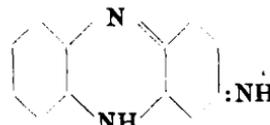


Phenoxazim

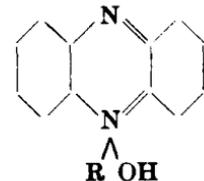
die Bezeichnungen



Phenazon



Phenazim



Phenazoniumhydroxyd

Man sagt ferner Naphtophenazon (-azim) oder Phenonaphtazon (-azim), je nachdem sich die Chinonimidgruppe im Benzol- oder im Naphtalin-kern befindet. Die Stellungsbezeichnung erfolgt nach Maassgabe obiger Formel durch Zahlen; das in Phenazonen oder Phenazinen an den Azinstickstoff für H eintretende Alkyl bleibt ohne Index. Einige hiernach gestaltete Namen sind im Folgenden benutzt:

II. Einwirkung verschiedener monoalkylierter *o*-Diamine auf 4-Acetamino-1.2-naphtochinon und auf einige Oxychinone. A. Synthese mittels Benzyl-*o*-phenylendiamin, $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NHC}_2\text{H}_5$; das Chlorhydrat dieser Base setzt sich mit dem erstgenannten Chinon um zu einem Product, welches beim Verseifen das bekannte Aminonaphtophenazin (*diese Berichte* 23, 2454) vom Schmp. 294° ergibt; daneben tritt Benzylchlorid auf, ferner das erwartete Acetylbenzylrosindulinchlorid, welches nach dem Entacetyliren grünglänzende körnige Krystalle darstellt. — Wirkt salzsaures Benzyl-*o*-phenylendiamin auf 2-Oxy-1.4-naphtochinon ein, so erhält man Benzylrosindon (Benzylphenonaphtazon) in dunkelrothen Prismen oder helleren Nadeln vom Schmp. 262 — 264°; daneben entsteht ausser Benzylchlorid (oder -alkohol) Oxynaphtophenazin, dessen Auftreten zeigt, dass das angewandte Chinon auch tautomer d. h. als 4-Oxy-1.2-naphtochinon zu reagiren vermag. B. Synthesen einiger Azonderivate. Aethylphenonaphtazon, $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}$, rothe, grün-schillernde Prismen vom Schmp. 192—193°, wird aus Aethyl-*o*-phenylendiamin und gewöhnlichem Oxynaphtochinon bereitet. 2-Oxyphenylphenazon bildet sich aus Dioxychinon und Phenyl-*o*-phenylendiamin-chlorhydrat, krystallisirt in rothbraunen Nadeln und schmilzt bei 275 bis 280°. Analog wird 2-Oxyäthylphenazon in scharlachrothen Nadeln vom unscharfen Schmp. 230 — 240° erhalten. — 1-Methyl-2.3-dioxyphenazin (oder 1-Methyl-2-oxyphenazon) entsteht aus einer mit Salzsäure eben angesäuerten Lösung von Dioxytoluchinon-ammonium mit *o*-Phenylendiaminchlorhydrat und bildet ziegelrothe Nadeln vom unscharfen Schmp. 265 — 275°. 1- oder 4-Methyl-2-oxyphenylphenazon, dunkelrothe, kupferglänzende Blättchen vom unscharfen Schmp. 245—265°, entsteht analog dem vorigen aus Phenylphenylendiamin. 1- oder 4-Methyl-2-oxyäthylphenazon bildet granatrothe, blauschillernde Krystalle vom Schmp. 206°. Aus Chlordioxychinon und Methyl- resp. Aethyl- resp. Benzyl-*o*-phenylendiamin wurden erhalten 1- oder 4-Chlor-2-oxy-methylphenazon in braunrothen, messingglänzenden Prismen vom Schmp. 200—201°, resp. 1- oder 4-Chlor-2-oxyäthylphenazon in dunkelrothen, messingglänzenden Prismen vom Schmp. 215—216°, resp. 1- oder 4-Chlor-2-oxybenzylphenazon in dunkel scharlachrothen Nadeln vom Schmp. 234°. — An der Untersuchung haben mitgearbeitet M. Hertz, H. Fühner und M. Tichvinsky.

Gabriel.

Zur Chemie des Chlorophylls, von E. Schunck und L. Marchlewski [4. Abhdlg.] (*Lieb. Ann.* 290, 306—313; III. Abhdlg. siehe diesen Band S. 15). Das Phylloporphyrin $C_{32}H_{34}N_4O_2$ (*diese Berichte* 28, Ref. 304), ein Chlorophyllderivat, zeigt mit dem Hämatoporphyrin-anhydrid $C_{32}H_{34}N_4O_5$ (*ebend.* 21, Ref. 433) in der Zusammensetzung und im Verhalten einige Aehnlichkeit; und diese Aehnlichkeit in den Eigenschaften steigert sich noch, wenn man das Hämatoporphyrinhydrat in Betracht zieht. Verff. haben daher die Körper direct mit einander verglichen, wobei sich das wichtige Resultat ergab, dass die complicirten Spectren der beiden Substanzen nahezu identisch¹⁾ sind (siehe Zeichnungen im Original), und zwar in dem Grade, dass man beide für identisch halten würde, wenn die chemische Untersuchung dem nicht widerspräche. Der Hauptunterschied beider liegt darin, dass Hämatoporphyrin sich sehr leicht, Phylloporphyrin sich fast garnicht in verdünntem Alkali löst und dass das Zinksalz des letzteren, nicht das des ersteren krystallisirt. Auf die chemische Verwandtschaft beider deutet andererseits die Beobachtung, dass Chlorophyll ebenso wie Blutfarbstoff Beziehungen zum Pyrrol aufweisen (s. diesen Band S. 15). Hämatoporphyrin hat nach Nencki und Sieber die Formel $C_{16}H_{18}N_2O_3$; giebt man dem Phylloporphyrin $C_{32}H_{34}N_4O_2$ die halbirte und um 1 H vergrösserte Formel $C_{16}H_{18}N_2O$ (auf welche die gefundenen Zahlen ebenfalls stimmen), so liesse sich Hämatoporphyrin als Dioxyphylloporphyrin auffassen. — Die Erkenntniss der Beziehungen zwischen Chlorophyll und Blutfarbstoff ist von grosser Bedeutung für die biologischen Wissenschaften. Gabriel.

Zur Geschichte des Proteacins, von O. Hesse (*Lieb. Ann.* 290, 314—317). Proteacin = Protexine nach Meiring Beck, = Leucodrin nach E. Merck wird aus den Blättern von *Leucodendron concinnum* mit Aether ausgezogen. Den Aetherrückstand behandelt man mit heissem Wasser, fällt mit Bleizucker, entbleit das Filtrat mit Schwefelsäure, concentrirt es und zieht das Leucodrin mit Aether aus. Der Körper bildet anscheinend rhombische Prismen vom Schmp. 212° , schmeckt bitter, löst sich in Aether, Alkohol, heissem Wasser, reagirt neutral, reducirt erst nach längerem Kochen mit Vitriolöl Fehling'sche Lösung, hat die Formel $C_{18}H_{20}O_9$ ²⁾ und liefert ein krystallisiertes Triacetylderivat³⁾. Gabriel.

Ueber den Zuckerbusch, von O. Hesse (*Lieb. Ann.* 290, 317—321). Der Zuckerbusch, *Protea mellifera*, ein südafrikanischer

¹⁾ In saurer und neutraler Lösung liegen die Spectralbänder des Hämatoporphyrins nur um ein Kleines weiter nach Roth zu als die des Phylloporphyrins.

²⁾ Nach E. Merck's Mol.-Gew.-Bestimmung.

³⁾ Nach E. Merck's Analysen.

Strauch, ist von capländischen Chemikern irrthümlich als das Material für Protexine (vgl. das vorangeh. Referat) bezeichnet worden. Die Pflanze giebt an Aether oder kochendes Wasser ein Phenol und eine Säure ab. Das Phenol ist Hydrochinon (aus dem auch das Schuchhardt'sche sogen. Proteacin vom Schmp. 172° besteht); die Säure = Proteasäure, $C_9H_{10}O_4$, bildet weisse körnige Krystalle, schmilzt bei 187° unter Bildung von Kohlensäure und von einem farblosen, krystallinisch erstarrenden Destillat, löst sich leicht in heissem, wenig in kaltem Wasser, leicht in Aether, nicht in Chloroform und Benzol, reducirt nicht Fehling'sche, aber Silbernitratlösung, färbt sich in alkalischer Lösung braun, giebt mit Bleizucker das Salz $(C_9H_8O_4Pb)_2 + PbH_2O_2$ und ist das nächsthöhere Glied der Homoprotocatechusäure, d. h. $CO_2H.C_6H_2(C_2H_5)(OH)_2$. Gabriel.

Ueber die Darstellung der Diäthylenkohlenwasserstoffe, von Fournier (*Bull. Soc. Chim.* (3) 13, 882—885). Die vom Verf. (*diese Berichte* 26, Ref. 780 u. 27, Ref. 511) dargestellten Allylalkohole der allgemeinen Formel $R.CHOH.CH_2.CH:CH_2$ werden durch entwässernde Substanzen in Diäthylenkohlenwasserstoffe übergeführt. Derivat des Isobutylallylcarbinols, $C_4H_9.CHOH.CH_2.CH:CH_2$. 4—5 g des Carbinols werden mit dem dreifachen Gewichte Kaliumbisulfat in einem kurzhalsigen Kolben gemengt, auf 120° erwärmt und destillirt. Man erhält schliesslich einen Kohlenwasserstoff der Formel C_8H_{14} , ein Methylheptadien wahrscheinlich von der Constitution $CH_3.CH.CH_3.CH_2.CH:CH.CH:CH_2$. Derselbe stellt eine farblose Flüssigkeit dar vom spec. Gew. 0.741 bei 22° , welche bei $115-117^{\circ}$ siedet. — Aus Hexylallylcarbinol, $C_6H_{13}.CHOH.CH_2.CH:CH_2$, wurde ein Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{18}$, vermuthlich $C_6H_{10}.CH:CH.CH:CH_2$ (Decanediene 1.3) erhalten, als farblose, bei $168-170^{\circ}$ siedende Flüssigkeit, welche bei 20° das spec. Gew. 0.750 besitzt.

Schertel.

Darstellung des Paräthyltoluol. Ueber zwei Barytsalze der Paräthyltoluolsulfosäure. Ueber zwei Methylparäthylphenole, von H. P. Bayrac (*Bull. Soc. Chim.* (3) 13, 889—894). Nach dem Verfahren von Jannasch (*diese Berichte* 7, 1513) wurden aus 300 g Parabromtoluol 60 g bei $161-163^{\circ}$ siedendes Paräthyltoluol gewonnen. Dasselbe wurde auf dem Wasserbade mit dem $2\frac{1}{2}$ fachen Gewichte conc. Schwefelsäure erwärmt, nach dem Erkalten in Wasser gegossen und mit Baryumcarbonat neutralisirt. Aus der auf dem Wasserbade eingedampften Lösung scheiden sich in der Kälte grosse glänzende, glimmerartige Tafeln aus, welche unter dem Mikroskop aus hexagonalen Prismen gebildet erscheinen. Aus der schliesslich bleibenden Mutterlauge erhält man weisse Massen, welche unter dem Mikroskop als feine, um einen Mittelpunkt gruppirte Nadeln sich darstellen. Man hat die beiden Barytsalze zweier isomerer Paräthyltoluolsulfosäuren

vor sich. Das schwerer lösliche (α) $2(\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{SO}_3)\text{Ba} + 2\text{H}_2\text{O}$ verliert bei 100° $1\frac{1}{2}$ Mol. Wasser und wird bei 136° wasserfrei, das β -Salz enthält 3 Mol. Wasser. — Phenole des Paräthyltoluols. Die Kaliumsalze der beiden Sulfosäuren werden mit Kaliumhydroxyd geschmolzen. Das α -Phenol ist eine stark ätzende, an der Luft rasch gelb werdende Flüssigkeit vom Sdp. $221\text{--}222^\circ$ ($225.5\text{--}226.5^\circ$ corr.). Sie ist eine in Wasser wenig, in Aether und Essigsäure sehr reichlich lösliche Flüssigkeit. Die wässrige Lösung färbt sich mit Eisenchlorid schwach bläulich. — Das β -Phenol siedet bei $214\text{--}215^\circ$ ($219.8\text{--}220.8^\circ$ corr.).

Schertel.

Darstellung des normalen Paracymol (Parapropyltoluol).
Ein neues Phenol: Methylparapropylphenol, von H. P. Bayrac (*Bull. Soc. Chim.* (3) 13, 894—897). Das von Fittig zur Darstellung von Paracymol angewendete Verfahren wurde insofern abgeändert, als man an Stelle des Propylbromürs Jodpropyl setzte und zur Verdünnung Benzol statt Aether wählte. Aus 300 g reinem Parabromtoluol wurden 90 g normales Cymol vom Sdp. $183\text{--}184^\circ$ (corr.) erhalten. Dasselbe bildet zwei Sulfosäuren (vergl. Widman, *diese Berichte* 24, 437), deren Barytsalze denen der Paräthyltoluolsulfosäuren völlig ähnlich sind. Aus dem Kaliumsalze der α -Säure wurde das α -Phenol dargestellt, eine stark ätzende Flüssigkeit von sehr aromatischem Geruche, welche bei $234\text{--}235^\circ$ ($239.4\text{--}240.5^\circ$ corr.) siedet. Sie wird am Lichte rasch gelb und löst sich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, in Wasser jedoch nur spärlich; Eisenchlorid färbt die Lösung grünlich. Das Phenol enthält die Gruppen in derselben Anordnung wie Carvacrol, welches aber Isopropyl an der Stelle des Propyl besitzt. Das Indophenol dieses α -Methylparapropylphenols ist eine schön kupferrothe Masse, welche die physikalischen und chemischen Merkmale der Indophenole zeigt, aber bisher noch nicht krystallisiert erhalten werden konnte. Das daraus dargestellte Methylparapropylbenzochinon ist eine schön rubinrothe Flüssigkeit. Schertel.

Ueber das Indophenol des Methylparäthylphenol α und über ein neues Chinon: das Paräthyltoluchinon, von H. P. Bayrac (*Bull. Soc. Chim.* (3) 13, 897). Das neue Indophenol, nach früher (*diese Berichte* 28, Ref. 470) angegebener Methode gewonnen, ist ein blauer Farbstoff, welcher in kantharidengrünen Nadeln vom Schmp. 77° auftritt. Das aus demselben abstammende Chinon (vergl. a. a. O. Ref. 471) wird aus Aether in gelben Nadeln erhalten. Es besitzt einen unangenehmen, die Schleimhäute reizenden Geruch und schmilzt bei 55.3° . Das entsprechende Hydrochinon bildet glänzende, bei 165° schmelzende Täfelchen.

Schertel.

Einwirkung des Camphorsäureanhydrides auf Benzol in Gegenwart von Chloraluminium. Bildung einer neuen Keton-säure, von E. Burcker (*Bull. Soc. Chim.* (3) 13, 901—905). Bei der

Einwirkung der Camphersäure auf Benzol (vergl. *diese Berichte* 23, Ref. 690 und 27, Ref. 670) beobachtet man gegen Ende der Reaction eine lebhaftere, von Temperaturenniedrigung begleitete Entbindung von Kohlenoxydgas. Das lichtgelbe harzige Reactionsproduct wandelt sich durch die Reihe von Reinigungsprocessen in eine krystallische perlmutterglänzende Substanz von der Formel $C_{15}H_{20}O_2$ um. ($C_{10}H_{14}O_3 + C_6H_6 = CO + C_{15}H_{20}O_2$). Dieselbe hat den Charakter einer schwachen Säure, deren Alkalisalze schon durch Kohlensäure zerlegt werden. Das Baryumsalz bildet kleine perlmutterartig glänzende Krystalle mit 9 Mol. Wasser. Die Säure ist fast ganz unlöslich in Wasser, schwierig löslich in Ligroin, etwas leichter in Benzol, sehr leicht in Essigsäure, Alkohol und Aether. Sie schmilzt bei 135—137°, siedet bei 320° und ist rechtsdrehend. Der Aethyläther der Säure bildet schöne, bei 48—50° schmelzende Krystalle des klinorhombischen Systems; der Methyläther bildet lange Nadeln vom Schmp. 85—87°. — Die neue Säure kann als Camphorsäure betrachtet werden, deren Methylgruppe durch Phenyl ersetzt ist.

Schertel.

Das Chininmolekül enthält eine Bilder entwickelnde Gruppe, von E. Ackermann (*Bull. Soc. Chim.* (3) 13, 915—917). Nach Lumière (*diese Berichte* 28, Ref. 273) vermögen die höheren Homologen der Diamine Bilder zu entwickeln, wenn das Molekül mindestens zwei NH_2 -Gruppen enthält und wenn dieselben in einem aromatischen Kerne in Ortho- oder Parastellung zu einander sind. Erhitzt man im geschlossenen Rohre 2 g Chininsulfat mit 8 g Zinkstaub und 40 ccm Wasser 6 Stunden lang auf 100°, so erhält man eine stark reducirende Flüssigkeit. Lässt man dieselbe auf Bromgelatineplatten einwirken, welche vor der Exposition einige Secunden in eine mit Citronensäure angesäuerte 3 proc. Silbernitratlösung getaucht waren, so entwickeln sich die Bilder regelmässig. — Die Untersuchung soll auch auf andere Alkaloide ausgedehnt werden, da sie auch über die Constitution derselben Aufklärung zu geben verspricht.

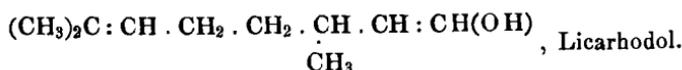
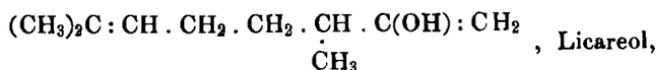
Schertel.

Untersuchung der Essenz des wilden Baldrians (valeriana officinalis), von Oliviero (*Bull. Soc. Chim.* (3) 13, 917—926). Eine grössere Quantität Baldrianwurzel wurde mit Wasser destillirt. Der wässrige Theil des Destillates reagirte sauer in Folge der Verseifung eines Theiles der Borneoläther durch Wasser. Das ölige Destillat wurde mit alkoholischem Kali auf dem Wasserbade behandelt. Das Kali nahm Essigsäure, Valeriansäure, Spuren von Ameisensäure und Buttersäure auf. Das mit Kali behandelte Oel wurde mit Wasser gewaschen und das Waschwasser mit Aether ausgeschüttelt. Der Aether nahm einen zweiatomigen Alkohol $C_{10}H_{20}O_2$ auf. Derselbe konnte in rhomboïdalen Blättchen gewonnen werden, welche etwa bei 132° schmolzen; sein Rotationsvermögen betrug $[\alpha]_D = 96^\circ$. Er konnte

mit keinem der bekannten Körper identificirt werden. Das mit Wasser gewaschene Oel wurde der fractionirten Destillation unterworfen. Zwischen 155 -- 159° gingen zwei Kohlenwasserstoffe über, ein linksdrehendes Terpen und ein linksdrehendes Camphen. In dem zwischen 161 — 170° übergehenden Antheile befand sich eine kleine Menge linksdrehendes Citren. Die über 180° siedende Portion wurde durch Destillation aus dem Vacuum fractionirt. Man erhielt beträchtliche Mengen Borneol, welches bei 213—214° siedet. Das Rotationsvermögen beträgt $[\alpha]_D = -36^\circ$. Die reichlichen, im Vacuum zwischen 160—165° übersteigenden Antheile enthalten einen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$ mit schwachem Drehungsvermögen (-9.20°). Zwischen 190 bis 195° siedet im Vacuum ein Alkohol $C_{15}H_{26}O_2$, von welchem ein Benzoësäureester und ein Chlorhydrat dargestellt wurden. Schertel.

Ueber die Verbrennungsproducte eines Acetylenbrenners. Explosive Gemische von Acetylen und Luft, von N. Gréhan t (*Compt. rend.* 122, 832—833). Die Verbrennungsproducte, welche ein Acetylenbrenner liefert, enthalten nicht die geringsten Spuren eines brennbaren, kohlenstoffhaltigen Gases. Gemische von Acetylen mit wechselnden Mengen Luft entzünden sich sämmtlich durch einen glühenden Platindraht. Die stärkste Detonation liefert das Gemisch von 1 Vol. Acetylen mit 9 Vol. Luft. Man muss also, wenn man Acetylen benutzen will, mit grösster Sorgfalt jede Beimengung von Luft ausschliessen. Täuber.

Ueber das Homolinalool und über die Constitution des Licareols und des Licarhodols, von Ph. Barbier und L. Bouveault (*Compt. rend.* 122, 842—844). Verff. theilen mit, dass auch sie das kürzlich von Tientann und Schmidt (*diese Berichte* 29, 693) beschriebene Homolinalool durch Einwirkung von Zink und Allyljodid auf natürliches Methylheptenon dargestellt haben. Die gleiche Reaction ist sodann auch auf eine Anzahl von Ketonen, die dem Methylheptenon analog sind, angewandt worden. Dabei sind sehr beständige, tertiäre Alkohole erhalten worden, die mit Essigsäureanhydrid erst bei 150° reagiren, und dabei normale, bei der Verseifung wieder in den ursprünglichen Alkohol übergehende Acetate bilden. Die Beziehungen des Licareols und des Licarhodols zum Lemonal und Methylheptenon veranlassen Verff., an Stelle der früher für die beiden genannten Alkohole vorgeschlagenen Formeln vorläufig folgende zu setzen:



Die Formeln erklären das optische Verhalten der Verbindungen, ihre Unbeständigkeit und den leichten Uebergang in Lemonal und in Methylheptonen. Täuber.

Einwirkung von Natriumcyanessigsäurepropyl-, -Butyl- und Amylester auf Diazobenzolchlorid, von G. Favrel (*Compt. rend.* 122, 844—846). Durch Vermischen einer wässrigen Lösung von Diazobenzolchlorid mit einer propylalkoholischen Lösung von Natriumcyanessigsäurepropylester erhält man die α -Modification des Phenyl-

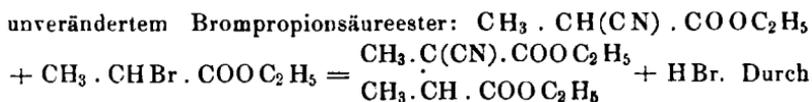
CN

azocyanessigsäurepropylesters, $C_6H_5N:N.CH$ Derselbe schmilzt
 $COOC_3H_7$.

bei 78—80° und geht dabei in die β -Modification über, deren Schmp. bei 102—103° liegt. Die beiden Modificationen des Butylesters schmelzen bei 118—120° bzw. bei 98—101°, diejenigen des Amylesters bei 77—78° bzw. bei 57—59°. Täuber.

Gewinnung der in den ätherischen Oelen enthaltenen Terpenalkohole, von A. Haller (*Compt. rend.* 122, 865—869). Aus Anlass der kürzlich (*diese Berichte* 29, 901 ff.) von Tiemann und Krüger über die Reinigung von Alkoholen gemachten Mittheilung giebt Verf. seine in der letzten Zeit über den gleichen Gegenstand gesammelten Erfahrungen bekannt. Seine neueren Untersuchungen erstrecken sich auf verschiedene Geraniumöle, auf Citronellaöle und Pfefferminzöl. In diesen Oelen ist zunächst die Menge des vorhandenen Terpenalkohols und der Ester desselben ermittelt worden. Dann wurden die Ester durch die erforderliche Menge alkoholischen Kalis verseift, um allen Alkohol frei zu machen, das Product wurde mit Wasser gewaschen und mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Das so vorbereitete Oel wurde sodann entweder in der Weise verarbeitet, dass durch Erwärmen mit Bernsteinsäure- oder Phtalsäureanhydrid der darin enthaltene Alkohol direct in Estersäure übergeführt, letztere dem Reactionsgemisch durch conc. Sodalösung entzogen und aus der mit Aether erschöpften Lösung des estersauren Natriums der Alkohol durch Verseifung gewonnen wurde, oder es wurde mit Aether verdünnt mit fein vertheiltem Natrium behandelt, das dadurch erzeugte Natriumalkoholat mit Bernsteinsäure- oder Phtalsäureanhydrid in Estersäure umgewandelt und diese wie oben auf Alkohol verarbeitet. Täuber.

Die symmetrischen Dimethylbernsteinsäuren, von W. A. Bone und W. H. Perkin jun. (*Journ. Chem. Soc.* 69, 253—268). Bei der Einwirkung von Cyankalium auf α -Brompropionsäureäthylester bildet sich neben dem α -Cyanpropionsäureäthylester eine beträchtliche Menge Dimethylcyanbernsteinsäurediäthylester. Derselbe entsteht durch Wechselwirkung zwischen Cyanpropionsäureester und



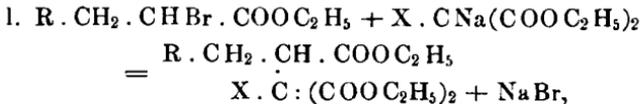
Verseifung mittels conc. Salzsäure erhält man daraus ein Gemenge von *trans*- und *cis*-Dimethylbernsteinsäure, die sich entweder durch fractionirte Krystallisation aus Wasser oder durch die Calciumsalze trennen lassen. Da die Angaben älterer Autoren über die Eigenschaften der beiden Säuren ziemlich beträchtlich von einander abweichen, so wurden letztere von den Verff. einer erneuten Untersuchung unterworfen. Die Darstellung der beiden Säuren wurde auch noch in der Weise bewirkt, dass man α -Brompropionsäureäthylester auf die Natriumverbindung des Methylmalonsäurediäthylesters einwirken liess, das Reactionsproduct mit alkoholischem Kali verseifte und die so erhaltene, dreibasische Säure so lange auf 200° erhitzte, bis die Entwicklung von Kohlendioxyd aufgehört hatte. Die so erhaltenen Säuren erwiesen sich mit den auf dem anderen Wege gewonnenen als identisch. Die reine *trans*-Dimethylbernsteinsäure schmilzt bei 209°, und ist viel schwerer löslich in Wasser als die bei 129° schmelzende *cis*-Säure. Das Calciumsalz der *trans*-Säure ist dagegen erheblich leichter löslich als das der *cis*-Säure. Jede der beiden Säuren bildet beim Erhitzen mit Acetylchlorid oder mit Essigsäureanhydrid ein besonderes Anhydrid, was von Otto und Rössing zuerst angegeben und von Bischoff bestätigt worden ist. Das Anhydrid der *trans*-Säure schmilzt bei 43°, dasjenige der *cis*-Säure bei 88°; bei längerem Erhitzen mit Essigsäureanhydrid geht ersteres in letzteres über. Beide Säuren geben bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck das *cis*-Anhydrid. Jedes der beiden Anhydride geht beim Kochen mit Wasser in die zugehörige Säure über.

Täuber.

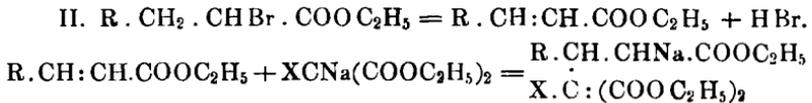
Bemerkung über die α, α_1 -Dimethylglutarsäuren, von W. A. Bone und W. H. Perkin (*Journ. Chem. Soc.* 69, 268—269). Verff. bekennen sich nun zu der Ansicht von Thorpe und Auwers, dass die von ihnen früher (*diese Berichte* 28, Ref. 645) beschriebene Dimethylglutarsäure vom Schmp. 105—107° in Wahrheit ein äquimolekulares Gemisch von *trans*- und *cis*-Dimethylglutarsäure vom Schmp. 140—141° bezw. 127° sei. Das Gemisch verhält sich in vielen Beziehungen wie eine homogene Substanz, namentlich besitzt es einen scharfen und constanten Schmelzpunkt. Es lässt sich indessen in seine Componenten trennen, entweder durch Acetylchlorid, welches die *trans*-Säure unverändert lässt, während es die *cis*-Säure in ein Anhydrid verwandelt, oder mittelst der sauren Calciumsalze, von welchen dasjenige der *trans*-Säure schwerer löslich ist, als das der *cis*-Säure.

Täuber.

Cis- und *trans*-Methylisopropylbernsteinsäure, von W. H. Bentley, W. H. Perkin jun. und J. F. Thorpe (*Journ. Chem. Soc.* 69, 270—287). Die Einwirkung von Estern der α -bromsubstituirten Fettsäuren auf die Natriumverbindungen der Malonsäureester und substituierter Malonsäureester kann, wie durch Arbeiten von Bischoff und Mintz, ferner von Bredt und Helle und von Auwers bekannt ist, in zwei Richtungen verlaufen, die durch folgende Gleichungen angedeutet werden:



d. h. es bilden sich Ester einer dreibasischen Säure, und aus diesen durch Verseifung und Abspaltung von CO_2 substituirte Bernsteinsäuren.



d. h. es bilden sich auch hier Ester einer dreibasischen Säure, die indessen bei der Verseifung und Abspaltung von CO_2 Derivate der Glutarsäure liefern. Der Verlauf der Reaction hängt von den Versuchsbedingungen ab. So verläuft die Einwirkung von α -Bromisobuttersäureäthylester auf Natriummethylmalonsäureäthylester in Alkohol nach Gleichung II, während sie sich in Xylol bei 200° nach Gleichung I vollzieht. Verff. haben nun gefunden, dass dagegen die Einwirkung von α -Bromisovaleriansäureester auf Natriummethylmalonsäureester in beiden Fällen nach Gleichung I vor sich geht. Es bildet sich zunächst der Ester $\text{COOC}_2\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{C}_3\text{H}_7) \cdot \text{C}(\text{CH}_3)(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$, ein farbloses Oel, welches unter 80 mm Druck bei $200\text{--}209^\circ$ siedet. Der Ester liefert bei der Verseifung eine dreibasische Säure, die indessen leicht CO_2 verliert und daher nicht in reiner Form, sondern stark mit zweibasischer Säure verunreinigt als ein zum Theil erstarrendes Oel erhalten wird. Durch Erhitzen des Oels auf 200° wird die Ueberführung in zweibasische Säure vervollständigt. Die zweibasische Säure stellt ein Gemenge der beiden stereoisomeren Methylisopropylbernsteinsäuren dar. Die Trennung der Säuren kann durch Behandlung ihrer Lösung in 50procentiger Schwefelsäure mit Wasserdampf geschehen. Die *cis*-Säure geht mit dem Dampf über, während die *trans*-Säure grösstentheils zurückbleibt. Die *cis*-Säure bleibt bei dieser Operation in dem Destillate gelöst, die übergehenden Oeltropfen sind kleine Mengen *trans*-Säure. Die beiden Säuren lassen sich auch durch wiederholte Krystallisation aus Wasser und aus Benzol trennen. Die *cis*-Säure ist leicht, die *trans*-Säure schwer löslich in Wasser und in Benzol. Die *cis*-Methylisopropylbernsteinsäure

säure, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{COOH}$
 $\text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{CH} \cdot \text{COOH}$, schmilzt bei 125—126° und wird durch

Erhitzen mit Salzsäure auf 180° theilweise in die *trans*-Säure umgewandelt. Durch Kochen der Säure mit Essigsäureanhydrid wird ihr unter 25 mm Druck bei 138—140° siedendes Anhydrid erhalten. Die mit 1 Mol. Anilin gebildete Anilidosäure schmilzt bei 153° und geht beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in das bei 85° schmelzende

Anil $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{CO}$
 $\text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{CH} \cdot \text{CO}$ $\text{>NC}_6\text{H}_5$ über. Dieses Anil entsteht auch aus dem bei 160° schmelzenden Anilid der *trans*-Säure. Letztere Säure,

$\text{CH}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{COOH}$
 $\text{COOH} \cdot \text{CH} \cdot \text{C}_3\text{H}_7$, schmilzt bei 174—175°. Bei der Destillation unter vermindertem Druck oder durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid geht die Säure in ihr bei 46° schmelzendes Anhydrid über. Dieses verwandelt sich bei wiederholter Destillation unter gewöhnlichem Druck in das *cis*-Anhydrid. Die beiden Methylisopropylbernsteinsäuren lassen sich auch in der Weise darstellen, dass man nach Roser (*Lieb. Ann.* 220, 277) durch Umsetzung von α -Bromisovaleriansäureäthylester mit Natriummalonsäureester den Isopropyläthantricarbonsäureäthylester darstellt, und dass man in diesen sodann durch Einwirkung von Natriumäthylat und Methyljodid die Methylgruppe einführt und im Uebrigen verfährt wie oben beschrieben wurde.

Täuber.

Ueber Derivate der Weinsäure und Parapyruvinsäure. VI,
 von M. E. Mulder (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* 14, 281—306; Forts. von *diese Berichte* 28, Ref. 235). Dinatriumweinsäureäthylester in Chloräthyl gelöst bildet 2 Producte, ein sogen. lösliches und ein unlösliches. Dieselben geben mit Barytwasser im Ueberschuss versetzt eine krystallinische (A) und eine in Lamellen krystallisirte (B) Baryumverbindung, welche letztere sowohl aus dem löslichen, wie auch aus dem unlöslichen Product entstehen kann. A ist zum grössten Theil Baryumoxalat, $\text{C}_2\text{O}_4\text{Ba} + 2\text{H}_2\text{O}$, welches $1\frac{1}{2}$ Mol. Wasser bei 120° ungefähr, den Rest bei 120—140° verliert. B giebt keine Oxalsäure, wenn sie frei von der Verbindung A ist. Sie liefert, wenn sie in verd. Salzsäure gelöst und das Baryum durch Schwefelsäure beseitigt wird, beim Eindampfen des Filtrates und Behandeln des Rückstandes mit Aether Traubensäure und eine zweite krystallinische Säure, welche noch genauer studirt werden soll. Von Zersetzungsproducten der Tartrylweinsäure, deren Bildung man annimmt, sind demnach sicher identificirt Oxalsäure und Traubensäure, während die sogen. krystallinische Säure noch eingehender untersucht werden muss. — Des Weiteren wird vom Verf. der Verlauf der Zersetzung des löslichen und unlöslichen Productes unter dem Einfluss des Barytwassers näher erörtert und als zuverlässiges Erkennungsmittel des kry-

stallinischen gegenüber dem in Lamellen krystallisirten Product Silbernitrat ermittelt. Die Methoden, betr. die Einwirkung von Chloräthyl auf Dinatriumweinsäureäthylester und die Darstellung des Weinsäureäthylesters werden modificirt. — *Parapyruvinsäure* (siehe loc. cit.). Das durch Behandeln von Pyruvinsäure (136—170°) mit gesättigtem Barytwasser entstehende neutrale Salz der Parapyruvinsäure entspricht nach dem Waschen mit Wasser und Essigsäure in seiner Zusammensetzung der Formel $(\text{CH}_3\text{COCOO})_2\text{Ba} + \text{H}_2\text{O}$. Im freien Zustand ist die Parapyruvinsäure unbeständig, da sie scheinbar leicht Kohlensäure und Wasser abscheidet. Den neuen Untersuchungsergebnissen zufolge scheint sie aus der Pyruvinsäure durch Aldolcondensation entstanden zu sein, die Säure der amorphen Salze (von Berzelius) durch Polymerisation von 2 resp. 3 Mol. Pyruvinsäure unter Vermittlung des Sauerstoffs der Ketongruppe; indess müssen hierüber noch weitere Untersuchungen näheren Aufschluss geben. Lenze.

Ueber die Reductionsproducte des Methylbutylnitramins und einige Derivate desselben, von A. P. N. Franchimont und H. van Erp (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* 14, 317—326). Methylbutylnitramin wurde durch Einwirkung von normalem Butyljodid auf die Kaliumverbindung des Methylnitramins in methylalkoholischer Lösung gewonnen. In seinen Eigenschaften stimmt es mit dem früheren, von van Erp aus Methyljodid und der Kaliumverbindung des Butylnitramins dargestellten Product überein (s. diese Berichte 28, Ref. 1058), wie es auch dieselben Zersetzungsproducte liefert (ebenda 29, Ref. 94). Es schmilzt bei ca. — 60°. — Die Reduction erfolgte in wässriger Lösung mittels Zinkstaub und Essigsäure. Bezüglich der Bedingungen für die möglichst beste Ausbeute an Hydrazin und Amin s. Original. Die Trennung beider wurde durch Oxaläther ausgeführt. Auf diese Weise wurden erhalten Oxalmethylbutylhydrazid und Methylbutyloxaminsäureäthylester. Ersteres ist eine farblose krystallinische Substanz vom Schmp. 156°. Mit Alkali liefert es Methylbutylhydrazin; farblose Flüssigkeit vom Sdp. 50.5—51° (38 mm) und $d_{15} = 0.8092$. Sein Chlorhydrat ist äusserst hygroskopisch. Bei der Oxydation in ätherischer Lösung mittels HgO giebt es Methylbutyltetrazon vom Sdp. 120—123° (19 mm); farblose Flüssigkeit von $d_{15} = 0.8798$. Von Mineralsäuren wird es unter Gasentwicklung zersetzt; Fehling'sche Lösung wird nicht reducirt. — Die Mutterlaugen, erhalten bei der Trennung des Oxalmethylbutylhydrazids vom Methylbutyloxaminsäureester, wurden mit Alkali zersetzt, die alkalische Lösung destillirt und das Destillat in verdünnter Schwefelsäure resp. Salzsäure aufgenommen. Sulfat und Chlorhydrat konnten nicht krystallinisch erhalten werden. Ihre Lösungen reducirten stark Fehling'sche Lösung, was auf die Gegenwart von Hydrazin schliessen liess. Oxaläther hatte demnach eine vollständige Trennung nicht

berbeigeführt. Verf. halfen sich schliesslich dadurch, dass sie das Hydrazin in das Nitrosamin und letzteres durch Verseifen in das Amin überführten. Das Methylbutylamin ist eine farblose Flüssigkeit von schwachem ammoniakalischem Geruch, löslich in Wasser (unter Wärmeentwicklung), Alkohol und Aether; Sdp. 90.5—91.5° bei 0° und 764 mm; $d_{15}^0 = 0.7376$. Sein Chlorhydrat schmilzt bei 170 bis 171°, das Chloroplatinat bei 203° (unter Zers.). — Die Siedepunkte der secundären Amine, welche Methyl enthalten, steigen mit wachsendem Kohlenstoffgehalt des zweiten Alkyls: Dimethylamin 7.2—7.3°, Methyläthylamin: 34—35°, Methylbutylamin: 90.5 bis 91.5°; hieraus ergibt sich für das unbekanntete Methylpropylamin mit ziemlicher Sicherheit der Sdp. 62—63°. — Methylbutylnitrosamin ist eine gelbe Flüssigkeit von Pfefferminzgeruch, $d_{15}^0 = 0.9360$ und Sdp. 84—85° (15 mm) resp. 199—201° (767 mm). Das salpetrigsaure Methylbutylamin konnte nicht erhalten werden.

Lenze.

Einwirkung von Kalilauge auf die Nitramine, von H. van Erp (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* 14, 327—328). Verf. bestätigt gegenüber Thiele und Lachman (*diese Berichte* 29, Ref. 78), nach welchen Nitramine vom Typus $R_2N \cdot NO_2$ durch Kalilauge in Amin und Salpetersäure zerlegt werden, seine früheren Angaben in Amin (*diese Berichte* 28, Ref. 1054 und 29, Ref. 94), wonach das Dimethylnitramin mit Alkalilauge als Zersetzungsproducte salpetrige Säure, Methylamin, Ameisensäure und wahrscheinlich Methylalkohol liefert, wogegen er nur eine Spur Dimethylamin — etwa 1 pCt. der Menge, welche sich beim Zerfall des Nitramins in Salpetersäure und Amin hätte bilden müssen — fand. Untersuchungen an anderen Nitraminen desselben Typus haben dem Verf. analoge Resultate geliefert. — Am Schluss der Abhandlung weist Verf. darauf hin, dass die Untersuchungen über die Einwirkung von conc. Schwefelsäure (s. *diese Berichte* 29, Ref. 94) auf Nitramine von ihm weitergeführt werden.

Lenze.

Ueber krystallisirte d-Mannose, von W. A. van Ekenstein (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* 14, 329). Die bisher nur als Syrup bekannte d-Mannose $[\alpha]_D = +14^0$ ist vom Verf. krystallinisch erhalten worden. Die wässrige Lösung zeigt Multirotation; anfangs Linksdrehung, sobald sie constant geworden ist, Rechtsdrehung. — Weitere Notizen folgen später.

Lenze.