

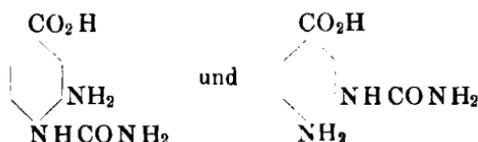
Refractometrische Untersuchungen, von J. F. Eykman (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* 15, 42–60; Fortsetzung von *diese Berichte* 29, Ref. 73). In seiner früheren Abhandlung (loc. cit.) hat Verf. gezeigt, dass sich für die Berechnung der Molekularrefraction organischer Körper bei verschiedenen Temperaturen besser die Formel $\frac{n^2-1}{n+0.4} \cdot VM$ eignet, als die Formeln $n-1$ oder $\frac{n^2-1}{n^2+2}$. An einer Reihe von Kohlenwasserstoffen $C_{17}H_{36}$, $H_{18}H_{38}$ $C_{23}H_{48}$, welche von Krafft dargestellt und sorgfältig gereinigt waren, sucht nun Verf. zu ermitteln, ob sich in homologen Reihen ein constanter Werth für die Zunahme der aus obiger Formel berechneten Molekularrefraction bei einem Ansteigen um CH_2 ergibt. Es wurden die Brechungsindices und Dichten bei verschiedenen Temperaturen bestimmt, aus den Beobachtungen nach des Verf. Formel die Molekularrefractionen berechnet und letztere mit denjenigen verglichen, welche sich für obige Kohlenwasserstoffe berechnen lassen aus den für die Kohlenwasserstoffe C_6H_{14} , $C_{32}H_{66}$ und $C_{20}H_{42}$ früher erhaltenen Molekularrefractionen (indem man den Werth des Zuwachses für ein CH_2 ermittelt). Die gefundenen und errechneten Werthe stimmten gut überein. In der Reihe der gesättigten Kohlenwasserstoffe ist demnach von C_6H_{14} bis $C_{32}H_{66}$ der Werth für ein hinzutretendes CH_2 constant. Es sind (im flüssigen Zustand) für den Zuwachs um ein CH_2 die Werthe von

$$\beta = 10.431, \quad \alpha = 10.260, \quad A = 10.052, \quad \beta - \alpha = 0.171.$$

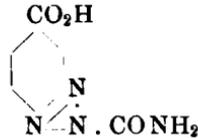
Lenze.

Organische Chemie.

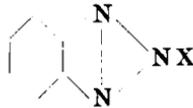
Ueber Azimidverbindungen, von Th. Zincke [4. Mitthlg.];
Ueber Azimidouramidobenzoësäuren und Azimidobenzoësäuren,
 von Th. Zincke und Br. Helmert (*Lieb. Ann.* 291, 313–342).
 Nach Griess (*diese Berichte* 15, 1880) sind die Azimide allgemein
 als symmetrische Verbindungen aufzufassen, weil aus den beiden
 Amidouramidobenzoësäuren



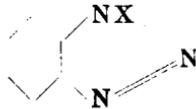
dieselbe Azimidouramidobenzoësäure, d. h.



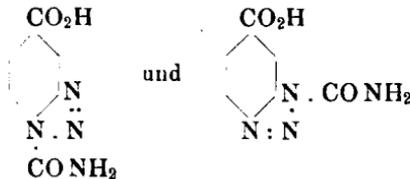
entsteht. Gegen diese Verallgemeinerung sprach aber der von Zincke und seinem Mitarbeiter (*diese Berichte* 20, Ref. 568; 22, Ref. 139; 23, Ref. 105) erbrachte Nachweis, dass neben Azimiden sogenannte Pseudoazimide existiren, dass letztere symmetrisch constituirt sind:



also der Griess'schen Formel entsprechen, während die Azimide unsymmetrische Constitution



besitzen; darnach müssten aus den obigen Amidouramidobenzoësäuren zwei Azimidouramidobenzoësäuren



entstehen. Verff. haben zur Aufklärung der Sachlage die Griess'schen Versuche wiederholt und fassen ihre Resultate wie folgt zusammen: »Die Azimidouramidobenzoësäuren sind aller Wahrscheinlichkeit nach nicht identisch, ihr Verhalten spricht vielmehr dafür, dass zwei verschiedene Säuren vorliegen, welche aber bei der Zersetzung ein und dieselbe Azimidobenzoësäure liefern. Während demnach 2 Verbindungen der Formel $C_6H_4 \begin{matrix} < N_3R \\ > X \end{matrix}$ (z. B. $R = CONH_2$, $X = COOH$) thatsächlich existiren, scheint von den beiden möglichen Azimiden $C_6H_4 \begin{matrix} < N_3H \\ > X \end{matrix}$ (z. B. $X = CO_2H$; d. i. Azimidobenzoësäure) nur die eine oder die andere Form beständig zu sein (vergl. *diese Berichte* 29, Ref. 387). — Aus den experimentellen Einzelheiten sei Folgendes hervorgehoben: I. *m*-Uramidobenzoësäure und Umwandlungsproducte. Die genannte Säure (1) $CO_2H \cdot C_6H_4 \cdot NHCONH_2$ (3), aus Alkohol in Krystallen vom Schmp. ca. 269 bis 270° (unt. Zerf.), liefert einen Methylester (aus Eisessig in Nadeln vom

Schmp 185^o) und verwandelt sich, wenn man die Lösung ihres Baryumsalzes kocht, in *m*-Uramidodibenzoësäure, $\text{CO}(\text{NH}\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H})_2$ (= Carbidibenzamsäure von Griess), welche noch nicht bei 270^o schmilzt und einen Methylester $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_5$ in Blättchen vom Schmp. 223^o (unter Zerfall) giebt. *p*-Nitro-*m*-uramidobenzoësäure erhält man aus der entsprechenden Dinitrouramidobenzoesäure, $(\text{CO}_2\text{H})(\text{NO}_2)\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NHNO}_2$, welche sich neben zwei Isomeren bei der Einwirkung starker Salpetersäure auf *m*-Uramidobenzoësäure bildet; zu dem Ende wird die genannte Dinitrosäure mit Ammoniak gekocht, wobei Stickoxydul frei wird. Die *p*-Nitro-*m*-uramidobenzoësäure krystallisirt aus 50 procent. Eisessig in gelben Nadeln vom Zersetzungspunkt 220^o, giebt das Salz $(\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_3\text{O}_5)_2\text{Ba}$ in gelben Nadelchen, einen Methylester in schwefelgelben Nadeln vom Schmp. 184^o, geht durch längeres Kochen mit Wasser in *p*-Nitro-*m*-amidobenzoësäure und durch Zinn und Salzsäure in *p*-Amido-*m*-uramidobenzoësäure (aus Alkohol in mikroskopischen Nadelchen, noch nicht bei 270^o schmelzend) über. Letztere wird durch Kochen mit Wasser (besser verdünnter Salzsäure) in *m*-*p*-Amidocarboxamidobenzoësäure, $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \langle \begin{smallmatrix} \text{NH} \\ \text{NH} \end{smallmatrix} \rangle \text{CO}$ (Pulver, noch nicht bei 270^o schmelzend; Methylester $\text{C}_9\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_3$, pulvrig) und durch Salpetrigsäure in Azimido-*m*-uramidobenzoësäure, ein weisses, bei 270^o noch nicht schmelzendes, amorphes Pulver verwandelt.

II. *p*-Uramidobenzoësäure und ihre Umwandlungsproducte wurden analog den entsprechenden *m*-Verbindungen bereitet: die genannte Säure (1) $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NHCONH}_2$ (4) scheidet sich aus Eisessig in Körnern aus, schmilzt noch nicht bei 270^o, giebt das Salz $(\text{C}_8\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_3)_2\text{Ba}$ und einen Methylester (Krystallkörner vom Schmp. 252^o); *p*-Uramidodibenzoësäure, amorph, weiss, schmilzt noch nicht bei 270^o, ihr Methylester bildet Täfelchen vom Schmp. 246^o (unter Zerfall); *m*-Nitro-*p*-uramidobenzoësäure, welche aus 50proc. Eisessig in gelben Nadelchen vom Schmelz- und Zersetzungspunkt 221^o anschießt und einen Methylester in gelben Nadelchen vom Schmp. 189^o sowie ein Salz $(\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_3\text{O}_5)_2\text{Ba}, 3\text{H}_2\text{O}$ giebt, wird ebenfalls (s. oben) aus der Dinitro-*p*-uramidobenzoësäure und Ammoniak gewonnen, welche weissgelbe Nadelchen darstellt, bei 190^o dunkler gelb wird und bei 268^o zu schmelzen beginnt. *m*-Amido-*p*-uramidobenzoësäure, aus Wasser in Nadelchen, schmilzt noch nicht bei 270^o, giebt durch Kochen mit Wasser obige *m*-*p*-Amidocarboxamidobenzoësäure und liefert mit Salpetrigsäure Azimido-*p*-uramidobenzoësäure (aus viel Alkohol oder Aceton in Nadelchen; bei 270^o noch ungeschmolzen), welche sich in Methyl- und Aethylalkohol etwas leichter als die *m*-Verbindung löst. III. *m*-*p*-Azimido-

benzoësäure, $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \langle \begin{smallmatrix} \text{NH} \\ \text{N} \end{smallmatrix} \rangle \text{N}$; man erhält dieselbe Säure,

wenn man eine der beiden Azimidouramidobenzoësäuren durch Ammoniak, Soda oder Natron in der Kälte, oder wenn man *o*-Diamidobenzoësäure mit Salpetrigsäure behandelt; die Azimidobenzoësäure krystallisirt mit 1 Mol. Eisessig in Blättchen, schmilzt noch nicht bei 270° , giebt die Salze $C_7H_4N_3O_2Na + \frac{1}{2}CH_4O$, $(C_7H_4N_3O_2)_2Ba + 4H_2O$, einen Methylester im rhombischen Täfelchen vom Schmp. $170-171^{\circ}$, und ein Jodmethylat, aus dem in üblicher Weise Benzoësäuredimethylazammoniumchlorid, $CO_2H \cdot C_6H_3 \cdot N_3(CH_3)_2Cl$ (Nädelchen, Schmp. 238° unter Zerf.; Platinsalz $[C_9H_{10}N_3O_2]_2PtCl_6$) bereitet wurde; das Chlorid giebt beim Erhitzen Methylazimidobenzoësäure, $CO_2H \cdot C_6H_3 \cdot N_3CH_3$ (aus Wasser in Nädelchen resp. rundlichen Gebilden, Schmp. über 270°). Durch Eindampfen der mit Silberoxyd behandelten Lösung des Jodmethylats erhält man Benzoësäuredimethylazammoniumbetaïn, $O \cdot CO \cdot C_6H_3 \cdot N_3(CH_3)_2$

(aus Alkohol in Nadeln vom Schmp. 247°). Acetazimidobenzoësäure, $CO_2H \cdot C_6H_3 \cdot N_3COCH_3$, krystallisirt in Nädelchen oder Körnern und schmilzt bei 232° unter Zerfall. — Durch Chamäleon wird Azimidobenzoësäure oxydirt zu der Azimidoäthylendicarbon-säure (Osotriazondicarbon-säure), $C_2N_3H(CO_2H)_2$ (Bladin, *diese Berichte* 26, 545).

Gabriel.

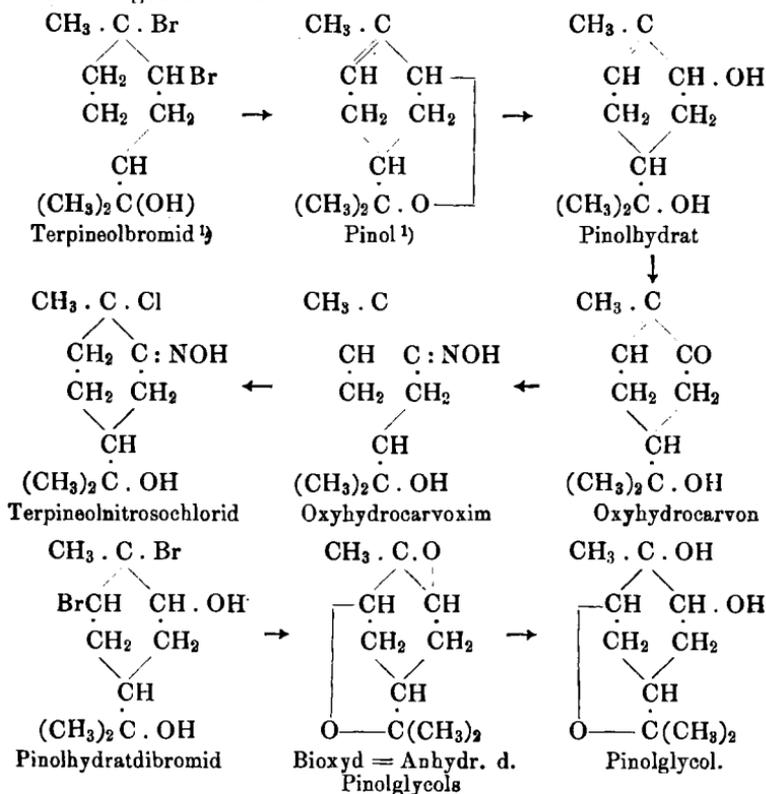
Zur Kenntniss der Terpene und der ätherischen Oele [37. Abhandlung], von O. Wallach (*Lieb. Ann.* 291, 342 — 367).

I. Ueber die Oxydationsproducte des Terpeneols, (mitbearbeitet von G. M. Kerr, S. 342 — 346), dieser Theil enthält das experimentelle und analytische Material der Notiz in *diesen Berichten* 28, 1773.

II. Ueberführung von Terpeneol in Carvon auf einem neuen Wege, (mitbearbeitet von H. Arny, S. 346 — 351). Terpeneolnitrochlorid, $C_{10}H_{17}(OH)(NOCl)$, wird durch alkobolisches Natriumäthylat unter Austritt von HCl in Oxy-Bihydrocarvoxim, $C_{10}H_{15}(OH)(NOH)$, aus Holzgeist in Krystallen vom Schmp. 133 bis 134° verwandelt, welches ein Diacetylderivat (Schmp. 107°) liefert und durch Behandlung seiner schwach schwefelsauren Lösung mit kochendem Wasser inactives Carvon ergiebt. Constitutionsformeln s. weiter unten.

III. Ueber neue Verbindungen der Pinolreihe (S. 351 bis 367). Bibromid des Pinolhydrats [Bibrom-(1.6)-bioxy-(2.8)-hexahydrocymol] $C_{10}H_{16}Br_2(OH)_2$, entsteht aus Pinolhydrat und Brom in Chloroformlösung unter Kühlung und bildet Krystalle vom Schmp. 131 bis 132° ; Pinolhydrat ist also eine ungesättigte Verbindung; das Bibromid verhält sich analog dem Terpeneolbibromid. Das Pinolhydratbibromid wird durch 2 Mol. Natriummethylat verwandelt in das Anhydrid des Pinolglycols, $C_{10}H_{16}O_2$, welches bei $206-207^{\circ}$ siedet,

$d_{20} = 1.0335$ und $n_D = 1.4588$ zeigt und durch Stehenlassen mit verdünnter Schwefelsäure in Pinolglycol, $C_{10}H_{16}O(OH)_2$, übergeht. — Das Pinolhydrat wird, da es ein Hydroxyl in tertiärer, das andere in secundärer Bindung enthält, in Eisessiglösung durch Chromsäure zu einem Oxyketon, $C_{10}H_{15}O(OH)$ (einem dicklichen, nicht destillirbaren Oel) oxydirt, welches durch ein Semicarbazon, $C_{11}H_{19}N_3O_2 + H_2O$, (Schmp. 174°) und ein Oxim, $C_{10}H_{17}NO_2$, (Schmp. 134°) charakterisirt wurde: letzteres ist mit dem Oxybhydrocarvoxim (s. oben, Abschnitt II) identisch; das Oxyketon ist also Oxybhydrocarvon. Die gegenseitigen Beziehungen der vorgenannten Körper finden ihren Ausdruck in folgenden Constitutionsformeln:



Neue Darstellungsweisen von Terpinolen und Dipenten: ersteres scheidet sich in wenigen Augenblicken ab, wenn man Terpeneol mit etwa dem gleichen Gewicht Ameisensäure schwach erwärmt; Dipenten wird erhalten, wenn krystallisirtes Terpeneol mit etwa gleichviel Wasser auf 250° 6 Stunden lang erhitzt wird. — Auf die Bemerkungen über die Constitution des Pinens, welche die Abhandlung beschliessen, wird verwiesen.

Gabriel.

¹⁾ Diese Berichte 28, 2709.

Untersuchungen über Biuretverbindungen I. Benzalbiuret und verwandte Verbindungen, von Hugo Schiff (*Lieb. Ann.* 291, 367—377). Zur Darstellung von Benzalbiuret $C_6H_5CH:(NHCO)_2NH$ lässt man Benzaldehyd zweckmässiger als auf Biurehydrat direct auf Harnstoff wirken, wobei sich durch allmähliches Erhitzen zunächst Benzaldiharnstoff $C_7H_6(NHCO NH_2)_2$ bildet, der dann unter Ammoniakverlust in Benzalbiuret vom Schmp. $272-273^0$ übergeht. Letzteres giebt durch Kochen mit methylalkoholischem Kali und Jodmethyl Methylbenzalbiuret $C_{10}H_8(CH_3)N_3O_2$, welches aus heissem Wasser in Nadeln vom Schmp. 238^0 anschiesst; das analog bereitete Aethylbenzalbiuret schmilzt bei 250^0 . — Benzalbismethylharnstoff $C_7H_6(NHCONHCH_3)_2$, welcher sich in Nadelbüscheln resp. Krystalldrusen vom Schmp. $187-188^0$ abscheidet, wenn man eine alkoholische Lösung von Methylharnstoff und Benzaldehyd mit einigen Tropfen Salzsäure versetzt, liefert beim Erhitzen bis auf 250^0 u. A. geringe Mengen des obigen Methylbenzalbiurets. — Wird Methylharnstoff und Benzaldehyd bis gegen 220^0 erhitzt, so entsteht kein Methylbenzalbiuret, sondern es bildet sich u. A. Dimethylcyanursäure vom Schmp. 220.5^0 (und etwas Trimethylcyanursäure?). — Harnstoff und Chlorkohlensäureester geben, wenn man sie in äquimolekularen Mengen am Rückflusskühler kocht, Cyanursäure, Salmiak, sehr wenig Biuret und keinen Allophansäureester; wendet man aber 2 Mol. Harnstoff auf 1 Mol. Ester an, so erhält man neben Cyanursäure, Salmiak und sehr wenig Biuret etwa 1 g Allophansäureester (aus 6 g Harnstoff). — Harnstoff und Carbonylchlorid (in Toluol) setzen sich durch 2tägiges Erhitzen auf 100^0 zu Carbonyldiharnstoff $CO(NHCONH_2)_2$ (Schüppchen vom Schmp. $231-232^0$; s. Ernst Schmidt, *Journ. prakt. Chem.* [2] 5, 35) um. — Die Löslichkeit der Cyanursäure ist noch geringer als Lemoult (*diese Berichte* 29, Ref. 65) angiebt; 1 Th. wasserfreie Säure löst sich nämlich in 800 Th. Wasser von mittlerer Temperatur.

II. Acetyl- und Benzoylbiuret, von A. Ostrogovich (*Lieb. Ann.* 291, 377—380). Acetylbiuret $NH_2.CO.NH.CO.NHC_2H_5O$ (aus kochendem Wasser in flachen Nadeln vom Schmp. $193-193.5^0$) wird aus Biuret und Acetylchlorid bei 100^0 erhalten. Erhitzt man dagegen Acetylallophansäureester mit Ammoniak, so entsteht nicht Acetylbiuret, sondern Allophansäureester und Acetamid. Benzoylbiuret $NH_2.CO.NH.CO.NH.C_7H_5O$ (aus viel kochendem Wasser als Krystallpulver vom Schmp. $228-230^0$ unter Zerfall), wird neben Benzamid und Cyanursäure aus Biuret und Benzoylchlorid bei $130-135^0$ erhalten und entsteht nicht, wenn man Benzoylallophansäureester mit Ammoniak auf $40-50^0$ längere Zeit erhitzt: letzterenfalls bildet sich vielmehr Allophansäureester und Benzamid.

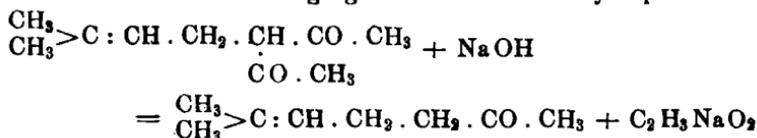
Ueber die **Methylamine**, von Delépine (*Compt. rend.* 122, 1272—1274). Die Trennung der Methylamine von einander ist kürzlich (*diese Berichte* 29, Ref. 520) beschrieben worden. In der vorliegenden Mittheilung werden einige charakteristische Eigenschaften derselben angegeben. Der Schmelzpunkt des salzsauren Monomethylamins liegt gegen 210° , der des salzsauren Dimethylamins genau bei 171° und derjenige des salzsauren Trimethylamins gegen $271-275^{\circ}$. Die Schmelzpunkte der schwer löslichen Pikrate liegen bei 207° , bezw. bei $155-156^{\circ}$, bezw. bei 216° . Nessler'sches Reagens giebt mit Dimethyl- und mit Trimethylamin einen weissen Niederschlag, der durch Zusatz von Wasser verschwindet; mit Monomethylamin entsteht dagegen ein hellgelber Niederschlag, der weder in Wasser, noch in überschüssigem Fällungsmittel löslich ist. Täuber.

Ueber **Aldehydverbindungen des Phenylhydrazins**, von H. Causse (*Compt. rend.* 122, 1274—1277). Mischt man eine Lösung von 50 g Phenylhydrazinbitartrat in 250 ccm Wasser mit einer Lösung von 10 g Aldehyd in 90 ccm Wasser, so bilden sich Krystalle, deren Zusammensetzung der Formel $\text{CH}_3 \cdot \text{CHO} \cdot 2(\text{NH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)$ entspricht. Die Verbindung schmilzt bei 77.5° und wird durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in ihre Componenten zurückverwandelt. Eine analoge Verbindung lässt sich aus Benzaldehyd und saurem weinsaurem Phenylhydrazin gewinnen. Der Schmp. derselben liegt bei 154° . Täuber.

Verbindungen des Antipyrins mit den Oxybenzoëssäuren und ihren Derivaten, von G. Patein und E. Dufau (*Compt. rend.* 122, 1335—1338). Durch Vereinigung von 1 Mol. Salicylsäure und 1 Mol. Antipyrin entsteht das bekannte Salipyrin. Analoge Verbindungen bildet Antipyrin auch mit den beiden anderen Oxybenzoëssäuren. Da es nicht gelingt, Verbindungen aus 2 Mol. Antipyrin mit 1 Mol. Oxybenzoëssäure herzustellen und da, wie früher gezeigt worden ist, auch die Phenole mit Antipyrin Verbindungen bilden, so scheint auch bei den Oxybenzoëssäuren die Phenolhydroxylgruppe, nicht die Carboxylgruppe die Ursache zur Bildung jener Verbindungen mit Antipyrin zu sein. Interessant ist die Beobachtung, dass ein Gemenge von Antipyrin und salicylsaurem Natrium an der Luft zerfließt und über Schwefelsäure wieder trocken wird, wiewohl bekanntlich weder Antipyrin noch salicylsaures Natrium für sich hygroscopisch sind. Täuber.

Synthese des natürlichen Methylheptonons, von Ph. Barbier und L. Bouveault (*Compt. rend.* 122, 1422—1424). Lässt man das Amylenbromid $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{matrix} > \text{CBr} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \text{Br}$ auf 2 Mol. Acetylacetonatrium einwirken, so erhält man das Diketon $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{matrix} > \text{C} = \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} < \begin{matrix} \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \end{matrix}$,

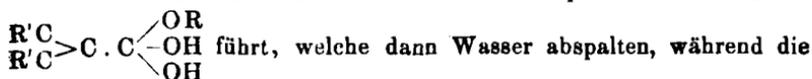
ein unter 10 mm bei 112—115° siedendes, farbloses Oel. Durch Erwärmen mit conc. Natronlauge geht dasselbe in Methylheptenon über:



Das Product erwies sich in allen Eigenschaften als mit dem natürlichen Methylheptenon identisch. Die Ausbeute ist sehr gering, ein Theil des Diketons $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2$ scheint unverändert zu bleiben, während ein beträchtlicher Theil unter Wasseraustritt in eine Verbindung der Formel $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$ übergeht.

Täuber.

Ueber das V. Meyer'sche Gesetz der Veresterung, von A. Angeli (*Atti Acc. d. Lincei, Rndct.* 1896, I. Sem. 84—88). V. Meyer erklärt die Thatsache, dass sich orthodisubstituirte Benzoësäuren mit Methylalkohol und Salzsäure schwer oder garnicht, durch Ueberführung in das Silbersalz und darauf folgende Einwirkung von Jodmethyl aber ganz leicht verestern lassen, damit, dass der erstere Vorgang mit verhältnissmässig geringer, die Bildung eines Silbersalzes aber mit sehr grosser Geschwindigkeit verläuft. Da diese Deutung nicht ganz befriedigt, glaubt Verf. den Grund der genannten Erscheinung darin suchen zu dürfen, dass die Einwirkung von Methylalkohol und Salzsäure zunächst zu Additionsproducten der Form



Salzbildung einfach ein Ersatz des Wasserstoffs der Carboxylgruppe ist. Zum Unterschied von dieser kann grade der Additionsvorgang sehr wohl durch die Nachbarschaft der R' hintenan gehalten werden. Auf ähnlichen anfangs eintretenden Additionen könnte auch die Verseifung der Ester beruhen, und daher würde dann auch diese umso schwerer erfolgen, je schwerer die Esterbildung vor sich gegangen ist. Auch andere Vorgänge scheinen hier angeschlossen werden zu können, z. B. die Verseifung von Säurechloriden, von Nitrilen oder die Bildung von Oximen, welche ja aller Wahrscheinlichkeit nach durch Zwischen-

producte der Form $\begin{array}{c} \text{R}'\text{C} \\ \text{R}'\text{C} \end{array} > \text{C} \begin{array}{l} \text{N} < \text{H} \\ \text{—OH} \end{array} \text{OH}$ hindurchgeht. Die Raumerfüllung der Reste R' dürfte, wie es ja schon vielfach beobachtet ist, auch hier den Gang der Reaction stark beeinflussen. Systematische, zumal quantitative Untersuchungen über die Geschwindigkeiten solcher Reactionen dürften hiernach interessante Aufschlüsse bringen. Foerster.

Untersuchungen über die Oxydationsproducte der Hydrazone. I. Oxydation des Benzalphenylhydrazons, von G. Minunni und E. Rap (*Gazz. Chim.* 26, 1, 441—456 und *Atti Acc. d. Lincei, Rndot.*

1896, I. Sem. 199—203). Das bei der Oxydation von Benzalphenylhydrazon entstehende Dibenzaldiphenylhydrotetrazon (*diese Berichte* 26, 1045 und *Journ. Chem. Soc.* 1895, 606) schmilzt, wenn es in ein vorher auf etwa 200° erhitztes Bad getaucht wird, bei 180—181° unter Gasentwicklung und verwandelt sich dabei in eine isomere Verbindung, welche in reinem Zustande bei 198—200° schmilzt. Erhitzt man das Tetrazon langsam, so geht die Umlagerung ebenfalls bei 180° etwa vor sich, giebt sich aber äusserlich nicht so deutlich wie im ersten Fall zu erkennen. Es findet dann bei 180° keine Schmelzung statt, sondern erst bei 190° schmilzt der noch unreine isomere Körper; daher glaubte v. Pechmann, dass der Schmp. des Tetrazons bei dieser Temperatur liegt. Das Isomere des Tetrazons wird vorläufig als Dihydrobenzalphenylhydrazon bezeichnet; beide Isomeren bilden sich neben einander, wenn man das Benzalhydrazon mit Amylnitrit oder seine concentrirteren Lösungen in Chloroform mit Quecksilberoxyd oxydirt. Im ersten Falle entsteht noch ein dritter, über 240° schmelzender krystallisirter Körper, im zweiten Fall ist das Mengenverhältniss der beiden Isomeren von der Concentration der Lösung bedingt: in verdünnter Lösung in Chloroform oder in ätherischer Lösung entsteht nur Dihydrobenzalphenylhydrazon. Beide Isomeren unterscheiden sich in ihrem Verhalten gegen Benzoylchlorid. Dibenzaldiphenylhydrotetrazon reagirt leicht damit, und es entsteht neben anderen Stoffen hauptsächlich ein Körper vom Schmp. 211.5° bis 212.5°, für den die Analyse die Formel $C_{14}H_{10}N$ ergibt. Er ist keine Benzoylverbindung und bildet sich auch durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf β -Benzilosazon; danach scheint es, als wenn das Tetrazon bei dem in Rede stehenden Vorgange zunächst in dieses Osazon umgelagert wird. Auch das Dihydrobenzalphenylhydrazon giebt mit Benzoylchlorid bei 100° den Körper vom Schmp. 211—213°; bei 95—97° aber oder in benzolischer Lösung entsteht als Hauptproduct des Vorganges eine krystallisirte Verbindung vom Schmp. 173°, welche durch siedenden Alkohol übergeht in den Körper $C_{26}H_{21}N_4(CO C_6H_5)$ vom Schmp. 186°.

Foerster.

Ueber die Einwirkung von Salpetersäure auf Mono- und Dimethylamide, von A. P. N. Franchimont (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* 15, 61—65). Die Einwirkung der Salpetersäure auf Mono- und Dimethylamide kann nach Versuchen des Verf. (s. *diese Berichte* 20, Ref. 414) in 4 verschiedenen Richtungen sich vollziehen.

1. Weder das Mono- noch das Dimethylamid wird angegriffen. Hierher gehören die Amide der Nitrobenzoesäure, ausserdem könnte man diesen die Methyl- und Aethyläther der Mono- und Dimethyloxamsäure und vielleicht auch die Amide der Trichloressigsäure anreihen.

2. Das Monomethylamid giebt NO, die Säure und Methylnitrat, während das Dimethylamid Dimethylnitramin und die Säure liefert. Beispiele hierzu sind: Die Methylamide der Essigsäure, Trimethyl-essigsäure, Heptylsäure, Bernsteinsäure etc. Die Entwicklung von NO bei den Monomethylverbindungen weist auf die Entstehung eines unbeständigen Nitroderivates hin.

3. Das Monomethylamid giebt ein beständigeres Nitroproduct, während die Dimethylverbindung Dimethylnitramin und die Säure liefert. Beispiele: Die Methylamide der Phenyl- und Aethylsulfonsäure und der Schwefelsäure.

4. Das Monomethylamid giebt ein Nitroderivat, während beim Dimethylamid eine Methylgruppe oxydirt und durch NO₂ ersetzt wird, so dass dasselbe Nitroderivat wie beim Monomethylamid entsteht. Als Beispiele seien angeführt: Die Methylamide der Prikrinsäure, der Dinitrokresole (o- und p-), des Trinitrometakresols, die Methyl- und Aethyläther der Mono- und Dimethylaminoameisensäure. — Bezüglich der sich hieran anschliessenden Betrachtungen sei auf das Original verwiesen.

Lenze.

Das Oxalpiperidid und sein Verhalten gegen Salpetersäure, von A. P. N. Franchimont und H. van Erp (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* 15, 66–68). Das Oxalpiperidid wurde nach Schotten (*diese Berichte* 15, 426) und Kamensky (*Lieb. Ann.* 214, 278) aus Piperidin und Oxaläther dargestellt. Es schmolz bei 89–90°. In Salpetersäure löst es sich unter geringer Wärmeentwicklung ohne heftige Reaction auf. Das entstandene Product ist nach Verf. wahrscheinlich eine Verbindung von Oxalpiperidid und 2 Mol. Salpetersäure, welche die Salpetersäure in salpetersäurefreier Luft allmählich abgiebt.

Lenze.

Ueber einige Piperidide und ihr Verhalten gegen Salpetersäure, von A. P. N. Franchimont und H. J. Taverne (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* 15, 69–75). Trichloracetpiperidid, Benzolsulfonpiperidid und Pikrylpiperidid wurden der Einwirkung von Salpetersäure unterworfen. — Ersteres wurde in farblosen Krystallen vom Schmp. 45° aus Trichloracetylchlorid und Piperidin in ätherischer Lösung gewonnen. Es löst sich in Salpetersäure unter schwacher Wärmeentwicklung und wurde aus dieser Lösung nach 1½stündiger Einwirkung unverändert wieder abgeschieden; nach 24stündiger Einwirkung war dies nicht mehr möglich. Benzolsulfonpiperidid nach Hinsberg (*diese Berichte* 24, Ref. 760) und Schotten (*diese Berichte* 24, 3689) aus Benzolsulfonsäurechlorid und Piperidin in wässriger Lösung bei Gegenwart von Alkali gewonnen, giebt mit Salpetersäure ein Nitropiperidin vom Schmp. 5°, während Pikrylpiperidid, nach Turpin (*Journ. Chem. Soc.* 59, 716) und Schotten

(l. c.) aus Pikrylchlorid, Piperidin und Alkali dargestellt, ein Pikrylnitrodehydropiperidid vom Schmp. 195^o liefert. Lenze.

Ammoniakderivate der Mannose, Sorbose und Galactose, von C. A. Lobry de Bruyn und F. H. van Leent (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* 15, 81—83). Bei Einwirkung von methylalkoholischem Ammoniak auf Mannose scheidet sich selbst nach wochenlangem Stehen der Lösung kein krystallinisches Product ab; erst auf Zusatz von Aether setzt sich eine amorphe Masse ab, welche allmählich krystallinisch wird und nach dem Reinigen bei 158^o schmilzt. Sie wird aus 2 Mol. Mannose und 1 Mol. Ammoniak unter Austritt von Wasser gebildet und zeigt $[\alpha]_D = -28^{\circ} 3$. Sorbose gab unter denselben Bedingungen — nur war mehr methylalkolisches Ammoniak zur Lösung der Sorbose erforderlich — ein Ammoniumderivat, welches offenbar dieselbe Zusammensetzung hat wie die meisten Osamine, infolge seiner Unbeständigkeit (es verliert continuirlich Ammoniak) aber keine genauen Analysenresultate lieferte. Galactosamin verliert beim Kochen mit Methylalkohol die Hälfte seines Ammoniaks. Das aus der methylalkoholischen Lösung durch Hinzufügen von Aether abgeschiedene krystallinische Product zeigt $[\alpha]_D = +22^{\circ}$. Lenze.

Beiträge zur Kenntniss aromatischer Nitroverbindungen.
X. Directe Substitution der Nitrogruppen durch Chlor (Brom) bei Einwirkung von Chlor- (Brom-)wasserstoffsäure, von C. A. Lobry de Bruyn und F. H. van Leent (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* 15, 84—88). Die Thatsache, dass symmetr. Trinitrobenzol beim Behandeln mit Acetylchlorid nicht die erwarteten Benzoylverbindungen, wohl aber andere chlorhaltige Producte lieferte, was auf die Entstehung von Chlorwasserstoffsäure aus Acetylchlorid zurückgeführt wurde, veranlasste Verf., die Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure auf aromatische Nitroverbindungen eingehend zu untersuchen. Die Versuche wurden in geschlossenen Gefässen bei Temperaturen von 200—300^o ausgeführt; die Salzsäure war bei gewöhnlicher Temperatur gesättigt. Es erfolgte Substitution der Nitrogruppe durch das Chlor der Salzsäure unter Entwicklung von N₂O₃ und gleichzeitig wurde durch letzteres ein Theil der Salzsäure zu Chlor oxydirt, welches weiter substituierend wirkte. Die erhaltenen Chlorderivate wurden von den Nitroverbindungen durch Destillation mit Wasserdampf getrennt. — Symmetr. Trinitrobenzol gab ein Trichlor- (Schmp. 63.5^o) und Tetrachlorbenzol, *o*-Dinitrobenzol wurde in *o*-Dichlorbenzol (Sdp. 179^o), *m*-Dinitrobenzol in Dichlor- und Trichlorbenzol, *p*-Dinitrobenzol in *p*-Dichlorbenzol (Schmp. 83^o) verwandelt. δ -Tetranitronaphtalin lieferte Tetrachlornaphtalin vom Schmp. 175^o (wahrscheinlich 1.2.5.8, welches identisch sein kann mit dem γ - oder ϵ -Tetrachlornaphtalin vom Schmp. 176^o resp.

180°); γ -Tetranitronaphtalin, ein Chlorproduct vom Schmp. 131°, welches hauptsächlich aus Pentachlornaphtalin bestand. — Trinitrobenzoëssäure (1. 2. 4. 6.) verlor beim Erhitzen mit Salzsäure im Rohr die Carboxylgruppe und verhielt sich danach wie symmetr. Trinitrobenzol; Nitrobenzol gab kein Chlorproduct, die Nitrophenole, wie auch Trinitrotoluol und Trinitroxylol wurden zersetzt. — *Bromwasserstoffsäure* gab bei Einwirkung auf *o*-Dinitrobenzol Dinitrobrombenzol vom Sdp. 221°.

Lenze.

Beiträge zur Kenntniss aromatischer Nitroverbindungen.

XI. Einwirkung von methylalkoholischem Kali auf Trinitrobenzoëssäure, $(\text{CO}_2\text{H} : (\text{NO}_2)_3 = 1 : 2 : 4 : 6)$, von F. H. van Leent (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* 15, 89—91). Giebt man zu einer kochenden verdünnten methylalkoholischen Lösung von 1 Mol. Trinitrobenzoëssäure 2 Mol. Kaliumhydrat, so wird eine Verbindung von der Zusammensetzung $(\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{COOK} \cdot \text{CH}_3\text{OK})_2 \text{CH}_3\text{OH}$ gebildet. Dieselbe besteht aus rothbraunen, goldglänzenden Krystallen, welche sich in kaltem Methylalkohol wenig, in Wasser leicht mit rother Farbe lösen. Alkali wirkt zersetzend auf die Nitrogruppen. — In absolut methylalkoholischer Lösung wurde dieselbe Verbindung erhalten.

Lenze.

Einwirkung von Alkalien auf die Zuckerarten III. Umwandlung der Zuckerarten unter dem Einfluss von Bleihydroxyd, von C. A. Lobry de Bruyn und W. A. van Ekenstein (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* 15, 92—96) Die kürzlich erschienene Abhandlung von H. Svoboda (*Z. d. Ver. f. d. Rübenz.-Ind.* 1896) über die Einwirkung von basischem Bleiacetat auf die Lösungen einiger Zucker hat Verf. zu vorliegender vorläufiger Mittheilung veranlasst. Nach Svoboda bewirkt der Einfluss des basischen Bleiacetats bei mehreren Zuckerarten eine Aenderung des Drehungsvermögens und kann nach seiner Ansicht unter Umständen sogar eine vollständige Zersetzung derselben herbeiführen. Demgegenüber verweist Verf. auf seine früheren Arbeiten (*diese Berichte* 28, Ref. 40), wonach Alkalien eine molekulare Umlagerung der verschiedenen Zucker, nicht aber eine Zerstörung derselben herbeiführen, was erst durch andauernde Einwirkung starker Alkalien bewirkt wird. — Seine Versuche, eine bessere Trennung der unter dem Einfluss von Alkalien unter molekularer Umlagerung des ursprünglichen Products gebildeten Zucker durch Anwendung von Bleihydroxyd an Stelle von Alkali oder Kalk herbeizuführen, haben gelehrt, dass die Wirkung des ersteren bei den meisten Zuckerarten nicht identisch ist mit der des letzteren. Dies trifft indess nach den vorläufigen Untersuchungen der Verff. zu bei Milchzucker und Maltose. — Die Untersuchungen werden weiter fortgeführt.

Le ze.

Ueber einige neue Hydrazone der Zucker; die Naphtylhydrazone und alkylirten (Methyl-, Aethyl-, Amyl-, Allyl- und Benzyl-) Phenylhydrazone, von W. A. van Ekenstein und C. A. Lobry de Bruyn (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* 15, 97—99). Verff. haben verschiedene Homologe des Phenylhydrazins mit einigen Zuckerarten in Reaction gebracht und die hierbei entstandenen Hydrazone auf ihre physikalischen Eigenschaft geprüft, um auf Grundlage der Kenntniss derselben, besonders der verschiedenen Löslichkeit obiger Hydrazone eventuell eine bequeme Trennungsmethode für die verschiedenen Zuckerarten zu ermitteln und die einzelnen Zucker identificiren zu können. — Eine ausführlichere Mittheilung wird in Aussicht gestellt.

Lenze.

Physiologische Chemie.

Ueber die Zusammensetzung des in *Amanita muscaria* enthaltenen rothen Pigments, von A. B. Griffiths (*Compt. rend.* 122, 1342). Das in dem Fliegenschwamm (*Amanita muscaria* oder *Agaricus muscarius*) enthaltene rothe Pigment ist isolirt worden. Es ist in Wasser unlöslich, in Aether und Chloroform löslich. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{19}H_{18}O_6$.

Täuber.

Ueber die Gährung der Oliven und die Oxydation des Olivenöls, von G. Tolomei (*Atti Acc. d. Lincei, Rend.* 1896, I. Sem. 122—129.) Im Fleisch der Oliven ist ein vom Verf. Olease genanntes Enzym enthalten, welches bei Gegenwart von Sauerstoff die sogenannte Gährung der Oliven hervorruft. Diese bedarf zu energischer Entfaltung einer oberhalb 35° liegenden Temperatur; daher findet eine nur geringfügige Gährung statt, wenn die Oliven in dünner Schicht dem Luftzuge ausgesetzt sind, und dadurch die bei der Gährung auftretende Wärme immer schnell wieder verloren geht; sind aber die Oliven eng zusammengehäuft, so findet bald Selbsterhitzung statt, und die Zersetzung schreitet schnell fort. Bei der Einwirkung der Olease auf die Oliven entstehen Kohlensäure, Essigsäure, Oelsäure, Sebacinsäure und andere Fettsäuren; hat deren Menge einen bestimmten Betrag erreicht, so hört die Gährung auf, und daher kann der Sauerstoff mit der Zeit auch bei ungenügender Durchlüftung bis zu den untersten Theilen tiefer Schichten von Oliven gelangen. Die Olease geht auch in das Olivenöl über und bewirkt, dass in diesem Oelsäure und andere Fettsäuren entstehen, und dass das Oel