

## Correspondenzen.

**482. A. Pinner:** Auszüge aus den in den neuesten deutschen Zeitschriften erschienenen chemischen Abhandlungen.

In Liebig's Annalen (Bd. 193) veröffentlicht Hr. Wallach seine als vorläufige Mittheilungen den Mitgliedern der chem. Ges. bereits bekannt gegebenen Untersuchungen über Chloralid und chloralidartige Verbindungen ausführlich und in geschlossenem Rahmen.

Hr. W. Heintz beschreibt die Einwirkung von Benzaldehyd auf oxalsaures Diacetonamin, die in derselben Weise erfolgt, wie die früher von ihm studirte Reaction zwischen Acetaldehyd und demselben Oxalat. Es entsteht beim Kochen der beiden in Weingeist gelösten Verbindungen unter Wasseraustritt das Benzaldiacetonamin  $C_{13}H_{17}NO$  als Oxalat, aus welchem durch conc. Kalilauge und Ausschütteln mit Aether die in Wasser schwer lösliche, bei  $61^{\circ}$  schmelzende, bei  $230^{\circ}$  unter theilweiser Zersetzung siedende freie Base, sowie das Sulfat, Nitrat, Chlorhydrat und Plalindoppelsalz dargestellt wurden.

Hr. E. Schmidt hat nachgewiesen, dass die von Reichardt in verschiedenen Mercurialisarten nachgewiesene Base, welche von demselben als dem Methylamin sehr ähnlich, doch in mancherlei Beziehung von ihm verschieden gefunden und Mercurialin genannt worden war, identisch sei mit Methylamin.

Mit Hrn. Sachtleben gemeinschaftlich hat Hr. Schmidt ferner aus der künstlich aus Isobutylcyanid dargestellten inactiven Valeriansäure, von welcher sie eine Reihe von Salzen untersucht haben, die Bromvaleriansäure und aus dieser mittelst Kaliumhydrat die Oxyvaleriansäure bereitet, um durch Wasserabspaltung aus ihr eine Angelicasäure darzustellen. Letztere Reaction haben sie jedoch nicht ausführen können. Sie bestätigen bei der eingehenderen Untersuchung dieser Oxyvaleriansäure die früheren Angaben von Clark und Fittig und von Ley und Popoff. Neu dargestellt haben sie den Aethyläther, aus dem Silbersalz mittelst Jodäthyl, der eine farblose, bei  $175^{\circ}$  unter geringer Zersetzung siedende Flüssigkeit ist, und das Valerolactid  $C_5H_8O_2$ , welches sie durch mehrstündiges Erhitzen der Oxyvaleriansäure auf  $200^{\circ}$  und nachherige Destillation als bei etwa  $220-240^{\circ}$  übergehende, schnell erstarrende Masse erhalten haben. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Weingeist bildet es feine, weisse, bei  $136^{\circ}$  schmelzende Nadeln, ist in kaltem Wasser unlöslich, schmilzt in kochendem Wasser ohne sich weiter zu verändern, und ist leicht löslich in Weingeist und Aether.

Unter Leitung des Hrn. R. Fittig hat Hr. A. Schmitz die früher von Hrn. Fittig ausgeführte Untersuchung über Phenanthren in einer eingehenderen Bearbeitung der Derivate des Diphenylenketons und der Phenylbenzoëssäure fortgesetzt. Das Diphenylenketon wird durch chromsaures Kali und Schwefelsäure im Wesentlichen vollständig zu  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  verbrannt, nur geringe Mengen Benzoëssäure konnten als Oxydationsprodukt ausserdem noch nachgewiesen werden. Durch Schmelzen mit Kali entsteht die Phenylbenzoëssäure  $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_2$ , die schwer löslich in heissem Wasser, leicht löslich in heissem Weingeist, in kleinen, wasserhellen, bei  $110\text{--}111^\circ$  schmelzenden Nadeln krystallisirt. Das Bariumsalsz, welches sich zur Reindarstellung der Säure gut eignet, krystallisirt mit 1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ , ist in der Hitze nicht reichlicher löslich als in der Kälte und bildet in der Kälte leicht übersättigte Lösungen. Das Calciumsalsz krystallisirt mit 2  $\text{H}_2\text{O}$ , das Kaliumsalsz krystallisirt mit 1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  in wasserhellen, sehr leicht in Wasser, fast gar nicht in mässig conc. Kalilauge löslichen Prismen. Das Silbersalsz bildet farblose, am Licht sich etwas bräunende Nadeln. Der Aethyläther  $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{O}_2\text{C}_2\text{H}_5$ , durch Einleiten von Salzsäure in die weingeistige Lösung der Säure erhalten, ist ein bei  $-20^\circ$  noch nicht erstarrendes, bei  $300\text{--}305^\circ$  siedendes, dickes, farbloses Oel. Durch Eintragen der Phenylbenzoëssäure in rauchende Salpetersäure erhält man die Nitroverbindung  $\text{C}_{13}\text{H}_8(\text{NO}_2)_2\text{O}_2$ , die durch Ueberführung in das Bariumsalsz gereinigt wird. Sie bildet monosymmetrische Krystalle, schmilzt bei  $221\text{--}222^\circ$ , ist in Wasser fast unlöslich, in heissem Weingeist leicht löslich. Das Bariumsalsz ist wasserfrei, leicht löslich und krystallisirt in warzenförmigen Massen. Ihm ähnlich verhält sich das Calciumsalsz. Von Oxydationsmitteln wird die Nitrophenylbenzoëssäure entweder gar nicht angegriffen oder vollständig verbrannt. Beim Schmelzen mit Kali wird die Säure in Diphenyl und Kohlensäure zerlegt.

Hr. J. Hummel hat unter derselben Leitung die Diphensäure eingehender studirt. Der Aethyläther,  $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ , in gebräuchlicher Weise dargestellt, bildet farblose, glänzende Würfel und schmilzt bei  $42^\circ$ , besitzt jedoch grosse Neigung, als dickes Oel sich abzuschneiden. Durch Chromsäure wird die Diphensäure völlig verbrannt, Salpetersäure und Kaliumpermanganat sind ohne Einwirkung. Mit rauchender Salpetersäure giebt sie eine Dinitrodiphensäure,  $\text{C}_{14}\text{H}_6(\text{NO}_2)_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$ , welche durch Ueberführung in das Barytsalsz gereinigt, in langen, gelblichen Nadeln krystallisirt, schwer in kaltem Wasser, ziemlich leicht in kochendem Wasser, leicht in Weingeist löslich ist, bei  $150\text{--}160^\circ$  ihr Krystallwasser abgiebt und dabei weiss wird und dann bei  $248\text{--}249^\circ$  schmilzt. Das Bariumsalsz  $\text{C}_{14}\text{H}_6(\text{NO}_2)_2\text{O}_4\text{Ba} + 6\text{H}_2\text{O}$  krystallisirt in büschelförmigen Nadeln und ist in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heissem leicht löslich.

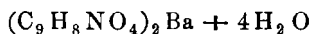
Die Säure ist identisch mit der von Struve aus dem Phenanthrenchinon erhaltenen (Ber. X, 75). In Gemeinschaft mit Hrn. A. Schmitz hat Hr. Fittig das aus Diphenylenketon durch Destillation mit Zinkstaub von ihm früher erhaltene Diphenylenmethan genauer studirt und die Identität desselben mit dem von Berthelot aufgefundenen und von Barbier genauer beschriebenen Fluoren nachgewiesen. Das Diphenylenmethan schmilzt bei  $112-113^{\circ}$  und siedet bei  $294-295^{\circ}$ . Die Pikrinsäureverbindung schmilzt bei  $79-80^{\circ}$ . Das Dibromid  $C_{13}H_8Br_2$  schmilzt bei  $162-163^{\circ}$ . Es ist dimorph und scheint in der einen Form nur dann zu krystallisiren, wenn es durch eine geringe Verunreinigung gelb gefärbt ist. Die Dinitroverbindung  $C_{13}H_8(NO_2)_2$  schmilzt bei  $199-201^{\circ}$ . Aus kochendem Eisessig krystallisirt, bildet sie farblose, in siedendem Weingeist sehr schwer lösliche Nadeln. Bei der Oxydation mit Chromsäure liefert der Kohlenwasserstoff lediglich Diphenylenketon.

Alsdann berichtet Hr. Fittig über seine mit Hrn. Gebhard gemeinschaftlich ausgeführte Untersuchung des Fluoranthens (vergl. Ber. X, 2141). Es wäre hier nur nachzutragen, dass durch Brom ein Dibromid,  $C_{15}H_8Br_2$ , entsteht, welches in gelblich grünen, glänzenden, bei  $204-205^{\circ}$  schmelzenden Nadeln krystallisirt und in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, ausser etwa in siedendem Schwefelkohlenstoff, sehr schwer löslich ist. Ferner liefert die Diphenylenketoncarbonsäure beim Schmelzen mit Kali eine der Diphensäure isomere Verbindung, die Isodiphensäure  $C_{14}H_{10}O_4$ , welche in kleinen, bei  $216^{\circ}$  schmelzenden Nadeln krystallisirt und in Wasser fast gar nicht, in Weingeist leicht löslich ist. Ihr Bariumsalz  $C_{14}H_8O_4Ba + 6H_2O$  ist leicht löslich und verliert bei  $130^{\circ}$   $5H_2O$ , den Rest erst bei  $190-200^{\circ}$ . Ihr Calciumsalz  $C_{14}H_8O_4Ca + 2H_2O$  scheidet sich selbst aus verdünnterer Lösung in Krusten ab und lässt sich, einmal ausgeschieden, nur äusserst schwierig wieder in Lösung bringen. Ihr Silbersalz ist sehr beständig. Beim Erhitzen mit Kalk geht sie in Diphenylenketon über.

In demselben Laboratorium hat Hr. Hub. J. Schmitz Derivate der Mesitylsäure näher untersucht. Durch Nitriren der Säure erhielt derselbe zwei Nitroverbindungen, von denen die eine ein schwer lösliches und in Tafeln krystallisirendes, die andere ein leicht lösliches, in Nadeln krystallisirendes Barytsalz lieferte. Die aus dem ersteren Barytsalz frei gemachte Säure schmolz bei  $174-176^{\circ}$ . Wurde sie aus Weingeist umkrystallisirt, so begann sie erst bei  $214^{\circ}$  zu schmelzen und war erst bei  $220.5^{\circ}$  völlig geschmolzen. Beim Erkalten erstarrte sie jedoch erst bei  $162-161^{\circ}$  und schmolz dann bei  $167-168^{\circ}$ . Wurde in solche geschmolzene und selbst über  $200^{\circ}$  erhitzte Säure eine Spur aus Weingeist krystallisirter Substanz hineingeworfen, so erstarrte sie sofort, um erst bei  $214^{\circ}$  wieder zu schmelzen zu beginnen.

Dagegen schmilzt die aus dem leicht löslichen Barytsalz in Freiheit gesetzte Säure, welche  $\alpha$ -Nitromesitylensäure genannt worden ist, constant bei 210—212°. Dieselbe krystallisirt in feinen Nadeln und ist in kaltem Wasser schwer löslich. Sie entsteht in vorwiegender Quantität. Ihr Barytsalz  $(C_9H_8NO_4)_2Ba + 4H_2O$  krystallisirt in feinen Nadeln, die in kaltem Wasser leicht, in heissem Wasser fast in jedem Verhältniss löslich ist. Das Calciumsalz, welches in langen Nadeln krystallisirt, ist in jedem Verhältniss in Wasser löslich, ebenso das Magnesiumsalz. Der Aethyläther krystallisirt in Tafeln, schmilzt bei 64—65° und ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Weingeist.

Die  $\beta$ -Nitromesitylensäure, aus dem schwer löslichen Barytsalz dargestellt, ist selbst in heissem Wasser sehr schwer löslich, in Weingeist, namentlich in heissem, leicht löslich und krystallisirt in grossen, monosymmetrischen Krystallen mit dem oben angegebenen eigenthümlichen Verhalten beim Schmelzen. Das Baryumsalz



bildet monosymmetrische Schuppen und ist in kaltem Wasser schwer, leichter in heissem löslich. Das Calciumsalz ist selbst in heissem Wasser schwer löslich, es krystallisirt in zolllangen Nadeln mit 6  $H_2O$ . Der Aethyläther krystallisirt in bei 72° schmelzenden feinen Nadeln. Die  $\alpha$ -Amidomesitylensäure krystallisirt in langen Nadeln und schmilzt bei 186—187°, die  $\beta$ -Amidosäure schmilzt bei 235°.

Durch Einwirkung von Brom auf Mesitylensäure entstehen auch 2 Bromsubstitutionsprodukte, welche ebenfalls durch die verschiedene Löslichkeit ihrer Barytsalze von einander getrennt werden konnten. Die  $\alpha$ -Brommesitylensäure, aus dem leichter löslichen Barytsalz abgeschieden, krystallisirt in rhombischen Prismen, schmilzt bei 146° bis 147°, um dann erst bei 131° zu erstarren und bei 137—138° wieder zu schmelzen. Ihr Barytsalz enthält 4  $H_2O$  und ist in Wasser leicht löslich. Ihr Kalksalz ist ebenfalls leicht löslich und enthält 2  $H_2O$ . Die  $\beta$ -Brommesitylensäure, welche in geringerer Menge entsteht, krystallisirt im monosymmetrischen System, ist selbst in heissem Wasser schwer löslich und schmilzt bei 214—215°. Ihr Barytsalz ist wasserfrei und in kaltem Wasser schwer löslich. Diese Säure ist bereits früher von Fittig und Storer, ebenso wie die  $\beta$ -Nitroverbindung bereits von Fittig erhalten worden. Die beiden Nitroverbindungen wurden vermittelt der Diazverbindungen in die Bromide übergeführt und der Zusammenhang der beiden  $\alpha$ -Verbindungen sowohl wie der der beiden  $\beta$ -Verbindungen direct nachgewiesen. Um die Constitution der beiden Reihen von Derivaten der Mesitylensäure zu erschliessen wurden die Amidosäuren mit Kalk destillirt und die erhaltenen Xylidine genauer untersucht. Es ergab sich, da in der Mesitylensäure die 3 Seitenketten die Stellung 1, 3, 5 besitzen, das  $NO_2$ ,  $NH_2$  oder Br in der  $\alpha$ -Reihe zwischen dem einen

$\text{CH}_3$  und dem  $\text{CO}_2\text{H}$ , in der  $\beta$ -Reihe zwischen beiden  $\text{CH}_3$  sich befinden müssen.

Ferner ist von Hrn. Heinzelmann die bereits in den Berichten beschriebene Dehydroschleimsäure (IX, 1198) eingehender besprochen. Auch die darauf folgende Abhandlung der HH. Fittig und Hillebrand über die Chinasäure ist den Mitgliedern bereits bekannt (Ber. X, 523).

Hr. E. Wiedemann hat die drei Nitro- und die drei Amido-benzoësäuren in reinem Zustande dargestellt und sehr eingehend beschrieben (vergl. auch Ber. X, 1159). Auch er hat gefunden, dass beim Nitriren der Benzoësäure alle drei Nitrosäuren entstehen, aber nur drei, dass dieselben nur mit Hilfe ihrer Barytsalze getrennt werden können und dass die Metaverbindung zwei verschiedene Schmelzpunkte besitzt. Er hat ferner gefunden, dass alle drei Amidosäuren mit chloresurem Kali und Salzsäure Chloranil liefern und bestätigt die Angabe von Stenhouse, dass das Tetrachlorchinon durch schweflige Säure zum Theil in Trichlorhydrochinon umgewandelt wird, so dass die Trennung des Tri- und Tetrachlorchinons nach der Methode von Graebe keine gute ist.

#### 483. A. Pinner: Auszüge aus den in den neuesten deutschen Zeitschriften erschienenen chemischen Abhandlungen.

In Liebig's Annalen (Bd. 193. 3) setzt Hr. Schöne die Beschreibung seiner Untersuchungen über das Wasserstoffsperoxyd fort. Vermischt man  $\text{H}_2\text{O}_2$  und Natronlauge in äquivalenten Mengen, so erhält man sowohl beim Verdunsten im Vacuum wie durch Fällen mit Weingeist die Verbindung  $\text{Na}_2\text{O}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$ , welche nach längerem Aufbewahren freiwillig sich zersetzt (vergl. Ber. IX, 948). Beim Vermischen von Natronlauge mit überschüssigem  $\text{H}_2\text{O}_2$  erhält man nach dem Verdunsten im Vacuum die Verbindung  $\text{Na}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$  (auf Zusatz von Weingeist entsteht nur die oben erwähnte Verbindung  $\text{Na}_2\text{O}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$ ). Dieselbe verliert über Schwefelsäure im Vacuum  $4\text{H}_2\text{O}$ , ist unlöslich in Wasser und beginnt bei  $62^\circ$  sich zu zersetzen, zersetzt sich jedoch allmählig schon bei gewöhnlicher Temperatur. Beim Vermischen äquivalenter Mengen Kalilauge und  $\text{H}_2\text{O}_2$  und Abdampfen erhält man keine Verbindung  $\text{K}_2\text{O}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$ , sondern ein Gemisch von  $\text{KOH}$  und  $\text{K}_2\text{O}_4$ . Durch überschüssiges  $\text{H}_2\text{O}_2$  entsteht die Verbindung  $\text{K}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ , welche farblos ist, jedoch äusserst leicht sich zersetzt in  $\text{K}_2\text{O}_4$ ,  $\text{KOH}$  und  $\text{H}_2\text{O}$  und dadurch sich gelb färbt. Die zersetzende Wirkung der Alkalien auf  $\text{H}_2\text{O}_2$  erklärt Hr. Schöne in der Weise, dass zunächst auf Zusatz von Alkali zu  $\text{H}_2\text{O}_2$  sich die Verbindung  $\text{R}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$  bilde, die sich aber zu  $\text{R}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$