

ein halbes Jahr ungebraucht stehen geblieben und explodirte als nachher das ausströmende Gas mit einem glimmenden Spahne geprüft wurde. Verfasser glaubt, dass das Sperrwasser aus der Laboratoriumsluft saure Dämpfe absorbiert habe und dadurch die Bildung von Wasserstoffgas verursacht worden sei. Die Zinkoberfläche war in der That corrodirt.

Schertel.

Organische Chemie.

Notiz über eine Auflösung von entwässertem Kupfervitriol in Methylalkohol von A. Klepl (*Journ. f. prakt. Chem.* N. F. 25, 526). Absoluter Methylalkohol vermag wohl den amorphen, wasserfreien, nicht aber den durch Wasseraufnahme krystallinisch gewordenen Kupfervitriol zu lösen. Obige Lösung ist blaugrün gefärbt. Es ist also ein Zeichen, dass ein Methylalkohol fast oder vollkommen wasserfrei ist, wenn beim Schütteln desselben mit entwässertem Vitriol die blaugrüne Farbe auftritt. Aethylalkohol zeigt diese Eigenschaft nicht.

Schotten.

Umwandlung von Harnstoff in Cyanamid von Fenton (*Chem. Soc.* 1882, I, 262). Erhitzt man Harnstoff vorsichtig mit Natrium, so erfolgt heftige Reaktion unter reichlicher Entwicklung von Wasserstoff. Der feste Rückstand, der sich in Wasser fast vollkommen löst, enthält Natriumcyanamid. Durch Zusatz von Ammoniak und Silbernitrat wird die entsprechende Silberverbindung gefällt, diese getrocknet und, in Aether suspendirt, durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Die filtrirte, ätherische Lösung hinterlässt beim Verdunsten des Aethers das Cyanamid als eine Flüssigkeit, die bei der Berührung mit einem Glasstab sofort krystallisirt. — Aus kohlenurem und carbaminsaurem Ammon bildet sich beim Schmelzen mit Natrium gleichfalls Cyanamid, aber nicht in so grosser Menge wie aus Harnstoff.

Schotten.

Ueber die Einwirkung der Haloidsäuren auf Blausäure von L. Claisen und F. E. Matthews (*Chem. Soc.* 1882, I, 264). Wird Salzsäuregas in Blausäure geleitet, die in dem gleichen Volum trocknen Essigäthers gelöst ist und in einer Kältemischung steht, so scheiden sich bald Krystalle aus, die mit Essigäther und gewöhnlichem Aether gewaschen und in einem trocknen Luftstrom getrocknet, die Zusammensetzung $2\text{HCN} + 3\text{HCl}$ besitzen. Die Substanz raucht an der Luft und verwandelt sich dabei in Chlorammonium und Ameisensäure. Beim Erwärmen mit Alkohol entweicht Salzsäure und Chloräthyl; Chlorammonium scheidet sich aus. Die von letzterem abfiltrirte Flüssigkeit besteht aus Ameisensäureäthyläther, Alkohol und dem nach

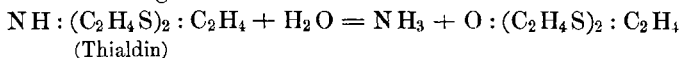
Verdunsten dieser Lösungsmittel zurückbleibenden salzsauren Salz des Formamidins, $H.C.NH.NH_2$, welches schon Gautier (*Ann. Chem.* 145, 118) durch Erhitzen der Verbindung $HCN + HCl$ mit Alkohol erhielt. — Mit Bromwasserstoffsäure vereinigt sich die Blausäure unter denselben Umständen zu der sehr hygroskopischen Verbindung $2HCN + 3HBr$. — Mit der auf Wasser berechneten Menge rauchender Salzsäure unter Abkühlung zusammengebracht, bildet die Blausäure Formamid.

Schotten.

Ueber die Einwirkung von Acetylchlorid auf Fumarsäure von W. H. Perkin (*Chem. Soc.* 1882, I, 269). Nach erneuerten Versuchen des Verfassers (*diese Berichte* XIV, 2546) entsteht bei der Einwirkung des Acetylchlorids auf Fumarsäure in Gegenwart von Essigsäure als Hauptprodukt Maleinsäureanhydrid. Das gleichfalls bei dieser Reaktion auftretende Chlorbernsteinsäureanhydrid bildet sich in secundärer Reaktion aus jenem Anhydrid und Chlorwasserstoff; nicht aber, wie Anschütz und Bennert (*diese Berichte* XV, 640) annehmen, aus Chlorbernsteinsäure, welche ihrerseits aus Chlorwasserstoff und Fumarsäure entstanden wäre.

Schotten.

Einwirkung der Schwefelsäure auf Thialdin von L. J. Eriksson (*Bull. soc. chim.* 38, 129—131). Der von Brusewitz und Cathander (*Jahresber. f.* 1866, 422) beim Eindampfen von Thialdinsulfat oder -phosphat über Schwefelsäure erhältliche, flüchtige Körper, der von Nilson (Om Thialdin, Upsala 1866) analysirt wurde, lässt sich nach dem Verfasser in beträchtlichen Mengen gewinnen, wenn man Thialdin mit verdünnter überschüssiger Schwefelsäure auf dem Wasserbad im geschlossenen Gefäss erhitzt; daneben entsteht nur Ammoniak. Die Substanz lässt sich mit Wasserdampf übertreiben, riecht aromatisch, ist leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln und schmilzt zwischen $45-55-60^{\circ}$. Beim Versuch, sie aus Alkohol umzukrystallisiren, bildet sich eine weniger flüchtige und schwächer lösliche Substanz vom Schmelzpunkt 102° , Siedepunkt 249° , und Dampfvolumen 5.18, welche mit Klinger's α -Acetthialdehyd, $(C_2H_4)_3S_3$, (*diese Berichte* XI, 1023) nach Zusammensetzung und Eigenschaften identisch ist. — Der löslichere Körper wurde nicht rein erhalten; er zerfiel bei der Krystallisation, schmolz zwischen $45-60^{\circ}$ und $43-56^{\circ}$ und scheint den Analysen zufolge wesentlich aus der Verbindung $(C_2H_4)_3S_2O$ zu bestehen, welche nach der Gleichung



gebildet sein könnte; damit harmonirt auch die gefundene Menge Ammoniaks.

Gabriel.

Ueber Trimethylen von August Freund (*Monatsb. f. Chem.* 3, 625—635). Verfasser hat das durch Einwirkung von Natrium auf

Trimethylenbromid entstehende Propylen näher untersucht und es in der That als Trimethylen erkannt. Mit Brom und Jodwasserstoff vereinigt sich das dem gewöhnlichen Propylen ähnlich riechende Gas nur schwierig und es entstehen hierbei lediglich Trimethylenbromid (Sdp. 165 — 170°) und Normalpropyljodid (Sdp. 101.5 — 103°).

Pinner.

Darstellung des Acetylcyanessigäthers und einiger seiner Derivate von A. Haller und A. Held (*Compt. rend.* 95, 235). Leitet man trockenes Chlorcyan in eine alkoholische Lösung von Natriumacetessigäther, so verdickt sich die Flüssigkeit unter starker Erwärmung, trübt sich und verwandelt sich schliesslich in eine gelblich weisse Masse. Setzt man, sobald der Geruch nach Chlorcyan aufzutreten beginnt, ein halbes Volum Wasser hinzu, entfernt durch Ausschütteln mit Aether zurückgebildeten Acetessigäther, säuert an und schüttelt wieder mit Aether aus, so hinterlässt dieser nach dem Verdunsten eine orangegelbe, sehr saure, allmählich erstarrende Flüssigkeit, den Acetylcyanessigäther, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CN}) \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, der durch Destillation im Vacuum gereinigt, eine weisse Krystallmasse darstellt, erfrischenden Geruch und brennenden Geschmack besitzt, bei 26° schmilzt, alsdann nur schwierig erstarrt und bei 19° (in flüssigem Zustande) die Dichte 1.102 zeigt. Er ist wenig in Wasser löslich, in allen Verhältnissen mischbar mit Weingeist, zerfliesslich in den Dämpfen von Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol. Dieselbe Verbindung erhält man, aber mit geringerer Ausbeute, wenn statt Chlorcyan Cyangas in Natriumacetessigäther geleitet wird. — Durch überschüssige Kalilauge wird der Aether zersetzt in Kaliumcarbonat und Kaliumacetat. Der Aether besitzt stark saure Eigenschaften. Das Natriumsalz $\text{C}_7\text{H}_8\text{NO}_3\text{Na}$ bildet lange, feine, seidenglänzende Nadeln, die äusserst leicht in Wasser und Alkohol löslich sind; das Calciumsalz, $(\text{C}_7\text{H}_8\text{NO}_3)_2\text{Ca} + 2\text{H}_2\text{O}$, weisse klinorhombische Krystalle, die wenig in kaltem, ziemlich in heissem Wasser, sehr leicht in Alkohol sich lösen, bei 140° wasserfrei werden und in höherer Temperatur sich zersetzen.

Pinner.

Vorläufige Mittheilung über einige neue Derivate des Isobutyraldehyds von Wilh. Fosseck (*Monatsh. f. Chemie* 3, 622 bis 625). Wie Natriumacetat wirken auch andere wasserentziehende Mittel, wie Chlorzink, Zinnchlorid, Schwefelsäure, in kleiner Menge auf den Isobutyraldehyd, in grösserer Menge erzeugen sie theils flüssige, theils krystallisirende Condensationsprodukte. Kalilauge erzeugt zum Theil Condensationsprodukte, hauptsächlich $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}$, zum Theil entstehen durch die zugleich oxydirende und reducirende Kraft des KHO Isobuttersäure, Isobutylalkohol, eine Säure $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_3$, die bei 75 — 80° schmilzt, zwei neutrale Körper $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}_2$, von denen der eine bei 51.5° schmilzt, bei 222° siedet, durch Acetylchlorid in ein Diacetat und

durch heisse, verdünnte Schwefelsäure in zwei Körper C_8H_6O übergeführt wird, während der andere bei 90° schmilzt und bei hoher Temperatur destillirt.

Pinner.

Ueber die Aether des Glycols $C_{22}H_{14}O_2$ von G. Rousseau (*Compt. rend.* 95, 232). Die vom Verfasser durch Einwirkung von Chloroform auf β -Naphtol erhaltene und früher beschriebene Verbindung $C_{22}H_{12}(OH)_2$ (vergl. diese Berichte XV, 732) löst sich beim Kochen unter tiefrother Färbung in concentrirter Bromwasserstoffsäure und beim Erkalten scheiden sich fuchsinähnliche, metallisch glänzende Nadeln ab, welche die Zusammensetzung $C_{22}H_{12}BrOH + HBr + 3H_2O$ besitzen. Dieses Bromhydrin löst sich in heissem Eisessig und beim Erkalten der Lösung erhält man broncegrüne Nadeln der Zusammensetzung $C_{22}H_{12}BrOH + C_2H_4O_2$. Die entsprechenden Chlorverbindungen gewinnt man durch mehrstündiges Erhitzen des Glycols, $C_{22}H_{12}(OH)_2$, mit Salzsäure auf 160° . Zunächst entsteht das Chlorhydrin, $C_{22}H_{12}ClOH + HCl + 3H_2O$, in chromsäureähnlichen Nadeln, das durch heissen Eisessig in $C_{22}H_{12}ClOH + C_2H_4O_2$ sich umwandelt. Mit Jodwasserstoffsäure liefert das Glycol auch beim Erhitzen auf 160° die Verbindung $C_{22}H_{12}J(OH)J_2$, die ein in den meisten Lösungsmitteln wenig lösliches, grünlich braunes Pulver darstellt. Eine entsprechende Bromverbindung, $C_{22}H_{12}Br(OH)Br_2$ entsteht durch Einwirkung von Brom auf in Schwefelkohlenstoff gelöstes Glycol, ebenso auf Zusatz von Brom zu in Eisessig gelöstem Bromhydrin. — Schwefelsäure verwandelt das Glycol in eine Verbindung $C_{22}H_{12}OH \cdot SO_3H + H_2SO_4 + H_2O$, welche aus etwas verdünnter Säure in braunrothen Blättchen krystallisirt; Salpetersäure giebt mit dem Glycol neben einer harzartigen Verbindung das in rothen, bei 190° schmelzenden Nadeln krystallisirende Nitrat $C_{22}H_{12}(ONO_2)_2$. Alle diese Aether, mit Ausnahme des Jodhydrins, gehen beim Kochen mit Alkohol in kurzer Zeit in das Pinakolin $C_{22}H_{12}O$ über; dagegen liefern sie beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge das Monäthylat $C_{22}H_{12}OH \cdot OC_2H_5$, welches bei 144° schmilzt.

Pinner.

Ueber die stickstoffhaltigen Colloïde von E. Grimaux (*Bull. soc. chim.* 38, 64—69). Verfasser definirt die Proteinkörper »als stickstoffhaltige Colloïde, welche durch Aufnahme von Wasser in Kohlensäure, Ammoniak und Amidosäuren zerfallen«. Synthetisch erhaltliche, stickstoffhaltige Colloïde, welche in ähnlicher Weise zerfallen, würden demnach den Eiweissstoffen analog sein. — Die Eiweissstoffe selber künstlich darzustellen, müsste man von Condensationsprodukten, die gleichzeitig die Reste der Amidosäuren, Leucin, Alanin, Tyrosin u. s. w. enthalten, ausgehen, da alle diese Produkte bei der Spaltung auftreten; die einfacheren, stickstoffhaltigen Colloïde wird man dagegen aus dem Condensationsprodukte einer einzigen Amido-

säure bereiten können. — Die letztere Aufgabe hat Grimaux zu lösen versucht, indem er Schaal's Asparaginsäureanhydrid, $C_{32}H_{26}N_8O_{17}$ [= 8 Moleküle Asparaginsäure minus 7 Moleküle Wasser; es entsteht aus Asparaginsäurechlorhydrat bei 200° , bildet ein weisses, unlösliches Pulver und enthält unter 100° 12 Moleküle Wasser; vergl. *Jahresber. f.* 1871, 738] bei 125 — 130° mit dem halben Gewicht Harnstoff 2 Stunden lang erhitzte. Es entstand eine dicke, fast gänzlich wasserlösliche Masse, deren gummiartige Lösung die Eigenschaften eines Colloids zeigte; alle Säuren, z. B. Essigsäure, ferner die Salze der Alkalien, die Sulfate der Magnesia, der Thonerde u. s. w., Tannin, fällen es gelatinös; überschüssige Salz- und Salpetersäure lösen es wieder, doch giebt diese Lösung auf Wasserzusatz eine flockige Fällung. Wird zuvor fixes Alkali zur Lösung gegeben, so bleibt sie auf Zusatz von Säuren oder Salzen klar, fügt man aber Ammoniumsulfat hinzu, so giebt die klar gebliebene Lösung mit Essigsäure wieder eine Fällung. Die nach dem Auswaschen bei 100° getrocknete Substanz stellt eine durchsichtige, dem Albumin ähnliche, in Wasser nicht mehr lösliche Masse dar. Dialysirt man, statt mit Essigsäure zu fällen, die Lösung und dampft sie im Vacuum ein, so besitzt der hinterbleibende Polyasparaginharnstoff dasselbe Aussehen, ist aber wasserlöslich; wasserunlöslich dagegen, wenn die dialysirte Lösung bei 100° eingedampft wurde. Die alkalische Lösung färbt sich wie Proteinsubstanz mit Kupfersulfat violett. Mit Barytwasser auf 150° erhitzt, liefert die Substanz Ammoniak und Asparaginsäure. Die Analyse führte zur Formel $C_{34}H_{40}N_{10}O_{25}$ = 8 Moleküle Asparaginsäure + 2 Moleküle Harnstoff — $2NH_3$ — $9H_2O$. — Erhitzt man das Anhydrid $C_{32}H_{26}N_8O_{17}$ 2 Stunden auf 150° in einem Strom trocknen Ammoniaks, so bildet sich ein Colloid von ähnlichen Eigenschaften wie das obige.

Gabriel.

Ueber Choloïdänsäure von P. T. Clève (*Bull. soc. chim.* **38**, 131 bis 136. Nach Latschinoff's Untersuchungen (*diese Berichte* XII, 1518) ist die Choloïdänsäure nicht wie Redtenbacher annahm, nach der Formel $C_{16}H_{24}O_7$ sondern $C_{10}H_{16}O_4$ zusammengesetzt, also isomer mit der Camphersäure und daher als Cholecamphersäure bezeichnet worden. Durch die Formel $C_{20}H_{28}O_6$ (d. h. 2 Moleküle Cholecamphersäure minus 2 Moleküle Wasser) wird die Zusammensetzung der Cholansäure nach Tappeiner (*diese Berichte* XI, 2288) ausgedrückt, während Clève (*diese Berichte* XIV, 1410) die Formel $C_{24}H_{36}O_7$ aufstellte. Verfasser setzt deshalb das Studium der Choloïdänsäure fort. Zu dem Ende oxydirte er 1 kg Cholalsäure mit Salpetersäure, behandelte das zähe Reaktionsprodukt mit verdünnter Essigsäure und behielt dabei ein weisses Pulver zurück, welches in Barytwasser gelöst, filtrirt, mit Salzsäure ausgefällt und aus Eisessig umkrystallisirt wurde; die ersten Krystallfraktionen waren Cholansäure, $C_{28}H_{36}O_7$; die fol-

genden, sehr leicht in Essigsäure löslichen wurden aus siedendem Wasser in kleinen, biegsamen Nadeln erhalten und zeigten in sechs verschiedenen Fraktionen die Eigenschaften und Zusammensetzung der Redtenbacher'schen Choloïdänsäure, $C_{17}H_{25}O_7$. (C:H gefunden im Mittel 59.41:7.31; berechnet 59.82:7.33 pCt., Latschinoff fand im Mittel 59.96:8.20 pCt.) Das Bleisalz, $C_{17}H_{24}pb_3O_8$, entsteht aus Bleiacetat und der alkoholischen Lösung der Säure und bildet ein weisses Pulver. Das Silbersalz, $C_{17}H_{23}Ag_2O_7$, wurde aus Silbernitrat und einer gesättigten Lösung von Choloïdänsäure in verdünntem Ammoniak als voluminöser, bald in mikroskopische, lichtbeständige Nadeln übergehender Niederschlag erhalten; es ist unbeständig und scheint durch Waschen mit Wasser zerlegbar. (Die Silberbestimmung gab 36.91 statt 38.92 pCt.) — Hieraus folgt, dass Choloïdänsäure die Formel $C_{17}H_{25}O_7$ besitzt, nicht isomer mit Camphersäure ist und nicht als Hydrat der Cholansäure aufgefasst werden kann (siehe oben). Die von Latschinoff aus seiner Cholecamphersäure erhaltene Cholan-säure präexistirte wahrscheinlich in ersterer, da Cholansäure, wie oben gezeigt, aus Cholalsäure und Salpetersäure entsteht. — Die zwischen der Cholan- und Choloïdänsäure liegenden, wenig wasserlöslichen Fraktionen geben mit Salpetersäure längere Zeit erhitzt und mit Wasser behandelt, keine Choloïdänsäure, sondern nach Umkrystallisiren aus Eisessig eine ihr sehr ähnliche, selbst in heissem Wasser sehr schwer lösliche Säure, in biegsamen Nadeln, welche die Formel $C_{16}H_{24}O_7$ erhalten und als Pseudocholoïdänsäure bezeichnet werden. [Tappeiner erhielt aus Cholan- und Salpetersäure eine ähnlich zusammengesetzte Substanz, die er indess als identisch mit Choloïdänsäure ansieht.]

Das Bleisalz bildet sich aus Bleiacetat und alkoholischer Lösung der Säure als amorpher, weisser Niederschlag und zeigt bei 100° die Zusammensetzung $C_{16}H_{21}pb_3O_7$ ¹⁾.

Das Silbersalz, $C_{16}H_{22}Ag_2O_7$, stellt mikroskopische Nadeln dar.

Auf Biliansäure (*diese Berichte* XIV, 1410) wirkt Salpetersäure beim Erwärmen heftig ein (Unterschied von der Cholansäure); auf Zusatz von Wasser scheiden sich alsdann wenig Oeltröpfchen ab, und im wesentlichen scheint sich Cholesterinsäure gebildet zu haben.

Gabriel.

Ueber die Bestandtheile des Corallins von Carl Zulkowsky (*Monatshefte für Chem.* 3, 465—485). Brom wirkt auf Aurin nicht in so einfacher Weise ein, wie Dale und Schorlemmer (*Ann.* 196, 81) angaben. Auf Zusatz einer eisessigsäuren Aurinlösung zu einer eben solchen Bromlösung scheiden sich allmählich zwei Substanzen aus, erst eine broncefarbene, dann eine fast farblose. Die erste, welche

¹⁾ Im Original steht fälschlich $C_{16}H_{21}Pb_3O_7$.

nicht in reinem Zustande erhalten werden konnte und sowohl durch heisse Essigsäure wie durch Wasser und Weingeist zersetzt wird, scheint die Zusammensetzung $C_{19}H_{10}Br_4O_3 \cdot 2HBr$ zu besitzen. Beim Kochen mit Wasser und Weingeist giebt sie an diese HBr ab (ca. 12.5 pCt.) und geht in $C_{19}H_{10}Br_4O_3 \cdot HBr + H_2O$ über. Ein Kalisalz dieses Bromaurins konnte nicht in reiner Form gewonnen werden. Die zweite, fast farblose Substanz zeigte die Zusammensetzung $C_{21}H_{14}Br_6O_6$, vielleicht $C_{19}H_{10}Br_4O_3 + C_2H_2Br_2O_2 - H_2O$. Glatter wie auf Aurin wirkt Brom auf Methyaurin, und wenn man verdünnte eisessigsäure Lösungen unter Vermeidung von Erwärmung auf einander reagieren lässt, so erhält man die Verbindung $C_{20}H_{12}Br_4O_3 \cdot HBr + H_2O$ in messinggelben Krystallen. Durch Behandeln mit heissem Wasser verliert dieselbe HBr und geht in $C_{20}H_{12}Br_4O_3$ über. — Durch Schmelzen von Methyaurin mit Aetzkali bei möglichst niedriger Temperatur konnte Verfasser kein Dioxybenzophenon, $CO(C_6H_4OH)_2$, sondern nur Paroxybenzoësäure und phenolartige Körper gewinnen. Dagegen gelang die Isolirung des Dioxybenzophenons beim Erhitzen des Methyaurins mit Wasser auf 240^0 .

Der früher vom Verfasser beschriebene, durch Oxydation eines im Corallin enthaltenen Körpers gewonnene und wie Phenophtaleïn zusammengesetzte Farbstoff, der als Corallinphtaleïn bezeichnet worden war, wird durch Erhitzen mit Wasser auf 250^0 nur in eine pechartige Masse verwandelt und liefert beim Schmelzen mit Aetzkali ausser Phenolen lediglich Paroxybenzoësäure.

Die früher vom Verfasser als oxydirtes Aurin bezeichnete Substanz, der die Zusammensetzung $C_{19}H_{14}O_5 + H_2O$ zugeschrieben worden war, ist nichts anderes als unreines Aurinsulfat gewesen.

Pinner.

Ueber die Bedingungen der Rosanilinbildung von A. Rosenstiehl und M. Gerber (*Compt. rend.* 95, 238). Die Verfasser theilen die von ihnen untersuchten Basen in Beziehung zu ihrer Fähigkeit, Rosaniline zu erzeugen, in drei Klassen ein: 1) Paratoluidin, α -Metaxylidin und Mesidin liefern für sich allein oder je zwei zusammen mit Arsensäure erhitzt keine Spur eines rothen Farbstoffs, wohl aber wenn sie mit den Basen der zweiten Klasse vermischt werden. Zu der zweiten Klasse gehören: Anilin, Orthotoluidin und γ -Metaxylidin. Auch diese Basen liefern unter sich mit Arsensäure erhitzt kein Fuchsin. Freilich haben die Verfasser beim Orthotoluidin stets geringe Mengen eines Farbstoffes erhalten, während dasselbe nach den Arbeiten von E. und O. Fischer kein Fuchsin liefern sollte. Sie nehmen daher an, dass dieses Toluidin entweder nicht vollständig von der Paraverbindung befreit werden kann, oder dass es in hoher Temperatur eine intramoleculare Veränderung erleidet. Zur dritten Klasse endlich gehören Metatoluidin und das symmetrische Xylidin, welche weder für

sich, noch mit einer Base der beiden anderen Klassen gemischt, im Stande sind, Fuchsin zu liefern.

Pinner.

Ueber die Destillationsprodukte des Colophoniums von Ad. Renard (*Compt. rend.* 95, 245). Verfasser hatte früher (vergl. diese Berichte XV, 1086) angegeben, aus den Destillationsprodukten des Colophoniums einen bei ca. 150° siedenden Kohlenwasserstoff, C₁₀H₁₈, (Decen) isolirt zu haben. Es hat sich jedoch herausgestellt, dass dieser Kohlenwasserstoff nichts anderes als ein Gemenge von C₉H₁₈ und aromatischen Kohlenwasserstoffen ist. Ausserdem wurden noch zwei Homologe C₇H₁₄ und C₈H₁₆ aufgefunden. Alle diese Kohlenwasserstoffe werden von concentrirter Schwefelsäure nicht angegriffen und sind durch wiederholte Behandlung der zwischen 90° bis 160° siedenden Antheile des Rohöls mit Schwefelsäure, Fraktioniren des aufschwimmenden Oels und schliessliches Schütteln der einzelnen Fraktionen mit etwas rauchender Schwefelsäure, um dieselben von den Homologen des Benzols zu befreien, gereinigt worden. Die Verbindung C₇H₁₄ siedet bei 95—98° und hat bei 20° die Dichte 0.742, C₈H₁₆ siedet bei 120—123° und hat die Dichte 0.764 bei 19°, endlich siedet C₉H₁₈ bei 147—150° und besitzt die Dichte 0.787 bei 20°. Durch Brom werden sie im Dunkeln nicht verändert, im Sonnenlicht liefern sie damit unter Bromwasserstoffentwicklung Substitutionsprodukte. Gewöhnliche Salpetersäure wirkt kaum auf sie ein, wohl aber erzeugt rauchende Salpetersäure in ziemlich lebhafter Reaction verschiedene Produkte aus ihnen.

Pinner.

Ueber die Einwirkung von Aceton auf Phenanthrenchinon, beide allein und in Gegenwart von Ammoniak von F. Japp und F. Streatfield (*Chem. Soc.* 1882, I, 270). Phenanthrenchinon, Aceton und concentrirtes, wässriges Ammoniak wirken im geschlossenen Gefäss unter Temperaturerhöhung aufeinander unter Bildung eines in Wasser und Aether unlöslichen, krystallisirten Körpers, C₁₇H₁₅NO₂. Wird derselbe mit concentrirter Salzsäure, Oxalsäure oder Ameisensäure übergossen, einen Tag stehen gelassen und wird dann Wasser zugesetzt, so scheiden sich farblose, nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Aether bei 90° schmelzende Blättchen von der Formel C₁₇H₁₄O₃ aus. Beim Kochen mit Alkohol, Wasser oder Alkalien scheiden beide Körper Phenanthrenchinon ab. Ammoniakgas verwandelt den stickstofffreien Körper in ätherischer Lösung wieder in den stickstoffhaltigen. Der stickstofffreie Körper zerfällt beim Erhitzen in Phenanthrenchinon und Aceton; er bildet sich auch beim Erhitzen von Phenanthrenchinon mit einem grossen Ueberschuss von Aceton auf 200° im geschlossenen Rohr. Mit Acetessigäther vereinigt sich Phenanthrenchinon unter Wasseraustritt zu dem noch nicht näher untersuchten Körper C₂₀H₁₆O₄.

Schotten.

Ueber einige Derivate der Isophtalsäure von Bruno Beyer (*Journ. pr. Chem.* N. F. 25, 465—516). Verfasser hat zunächst die γ -Nitroisophtalsäure von Fittig und Storrs (*Ann. Chem.* 153, 283) genauer untersucht und eine grosse Anzahl von Salzen derselben dargestellt. Die Säure krystallisirt mit $1\frac{1}{2}$ Molekülen Wasser, löst sich in 685 Theilen Wasser von 15° und in 1.23 Theilen Wasser von 99° und schmilzt bei $248-249^{\circ}$. Der Aethyläther schmilzt bei 83.5° , der Methyläther bei 121.5° . Die aus der Nitrosäure mittels Zinns und Salzsäure gewonnene Amidoisophtalsäure krystallisirt mit 2 Molekülen Wasser. Sie löst sich in 962 Theilen Wasser von 15° und in 108.2 Theilen von 99° . Sie bildet mit Säuren und Metalloxyden meist gut krystallisirende Salze, die sämmtlich genau untersucht worden sind. Besonders schön krystallisirt das Platindoppelsalz; aus heisser wässriger Lösung + $3\frac{1}{2}$ Molekülen Wasser. Der Aethyläther (Schmelzpunkt 118°) und der Methyläther (Schmp. 176°) wurden aus den entsprechenden Aethern der Nitrosäure durch Reduktion mit Salzsäure und Zinkstaub dargestellt. Die aus der Amidosäure mittelst Salzsäure und Kaliumnitrit dargestellte Diazosäure, deren ausführliche Beschreibung später folgen soll, geht beim Erwärmen mit rauchender Salzsäure in die Gemische von Oxy- und Monochlorisophtalsäure über. Die Oxyssäure wird durch Neutralisiren des Gemisches mit Calciumcarbonat und Kocben mit überschüssigem Aetzkalk in das unlösliche, basische Kalksalz übergeführt. Das Kalksalz der gechlorten Säure löst sich leicht in heissem Wasser und in 28 Theilen Wasser von 15° . Es krystallisirt mit 2 Molekülen Wasser. Die übrigen Salze krystallisiren ebenfalls. Die freie Säure ist nahezu unlöslich in kaltem Wasser und schwer löslich in heissem; sie krystallisirt mit $\frac{1}{2}$ Molekül Wasser und schmilzt bei 278° . Der Aethyläther schmilzt bei 45° . Die schon erwähnte γ -Oxyisophtalsäure ist identisch mit der von Heine und Lönnies (*diese Berichte* XIII, 491 und 703) durch Schmelzen von Sulfoisophtalsäure mit Kalihydrat gewonnenen Säure. Sie löst sich in 5.4 Theilen kochendem Wasser und in 1720 Theilen Wasser von 15° . Der Schmelzpunkt liegt bei 285° . Schotten.

Ueber die Lösungen, welche Salicylsäure mit Wasser bildet von W. Alexeew (*Journ. pr. Chem.* N. F. 25, 518). Lösungen von Salicylsäure, im offenen Gefäss bei einer Temperatur unterhalb 100° bereitet, scheiden die Säure beim Erkalten stets krystallinisch ab. Lösungen von 4.57—61.2 pCt., im geschlossenen Rohr bei einer Temperatur über 100° bereitet, scheiden die Säure beim Erkalten ölig ab. So scheidet z. B. eine Lösung von 5.9 pCt., über 100° erhitzt, bei 73° flüssige Säure ab, unter 100° bereitet aber bei 91.5° starre Säure. Der Verfasser will durch diese Mittheilung die Unrichtigkeit der Meinung darthun, dass in Lösungen alle Körper sich in flüssigem Zustande

befinden und dass der Aggregatzustand auf die Löslichkeit keinen Einfluss habe.

Schotten.

Ueber zwei Anhydride der Paroxybenzoësäure, vorl. Mitth. von A. Klepl (*Journ. pr. Chem.* N. F. 25, 525). Paroxybenzoësäure zersetzt sich beim Destilliren nur etwa zur Hälfte in Phenol und Kohlensäure. Im Uebrigen entstehen Anhydride und Wasser, sowie eine Substanz $C_{13}H_{10}O_3$, aus 2 Molekülen Säure durch gleichzeitigen Verlust von Kohlensäure und Wasser entstanden. Vermeidet man Ueberhitzung und unterbricht die Destillation, sobald der Rückstand fest geworden, so hinterbleibt ein Gemenge zweier Anhydride der Paroxybenzoësäure, welche durch Auskochen mit absolutem Alkohol von einander zu trennen sind. Das unlösliche, vorwiegend gebildete ($\frac{1}{3}$ der angewendeten Säure) ist ein weisses, amorphes Pulver, welches sich erst bei hoher Temperatur, ohne vorher zu schmelzen, zersetzt. Es ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich. Seine procentische Zusammensetzung ist $C_7H_4O_2$, seine Eigenschaften deuten aber auf ein höheres Molekulargewicht. Mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, liefert es dieselbe Sulfosäure, wie Paroxybenzoësäure; durch anhaltendes Kochen mit concentrirter Kalilauge geht es in jene über; mit verdünnter Schwefelsäure im Rohr erhitzt, zersetzt es sich in Kohlensäure und Phenol. Das in kochendem Alkohol lösliche Anhydrid, $C_{21}H_{14}O_7$, ist ebenfalls weiss und amorph; es schmilzt gegen 275° . Es wird schon durch Erwärmen mit verdünnten Alkalien in Paroxybenzoësäure verwandelt. Mit Essigsäureanhydrid erhitzt, bildet es ein krystallinisches Monoacetylderivat (Schmp. 230°). Der Verfasser wird auch die Einwirkung von Phosphoroxychlorid und Acetylchlorid auf Paroxybenzoësäure studiren und die Produkte mit den analogen aus Salicylsäure entstandenen vergleichen.

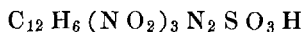
Schotten.

Ueber die Nitroderivate der Azobenzolparasulfosäure von J. v. Janovsky (*Monatsh. für Chem.* 3, 504—509). Bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Azobenzolsulfosäure entstehen je nach der Temperatur und der Concentration der Säure Mono-, Di- oder Trinitroderivate der Sulfosäure. Salpetersäure vom specifischen Gewichte 1.41 liefert bei 15 Minuten langem Kochen mit der Sulfosäure zwei Nitroazobenzolsulfosäuren, von denen eine, die nur in sehr untergeordneter Menge entsteht, in kaltem Wasser sehr schwer, die zweite leicht löslich ist, in kleinen Blättchen krystallisirt und bei der Reduktion neben Sulfanilsäure ein Phenylendiamin giebt, welches die Metaverbindung zu sein scheint, so dass die Nitroverbindung selbst die Constitution $C_6H_4 \cdot N^3O_2 \cdot N^1_2 \cdot C_6H_4 \cdot S^4O_3H$ besitzen müsste. Ihr Kaliumsalz krystallisirt wasserfrei in orangerothen, rhombischen Tafeln, ihr Natriumsalz in leicht löslichen, gelben, rhombischen Blättern, ihr

Bleisalz in schwer löslichen, glänzenden Nadeln, ihr Baryumsalz in orangegelben Prismen.

Erhitzt man Azobenzolsulfosäure mit 10 Theilen Salpetersäure vom specifischen Gewichte 1.45 auf 100°, so entsteht eine Dinitrosäure in Nadelsternen, die bei der Reduktion neben Sulfanilsäure ein Triamidobenzol liefert, so dass sie $C_6H_3 \cdot (NO_2)_2 \cdot N_2 \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$ constituirt sein muss. Ihr Kaliumsalz krystallisirt in gelben, dicken, flachen, beim Erhitzen stark detonirenden Nadeln, ihr Baryumsalz in warzenförmig gruppirten Nadeln, ebenso ihr Bleisalz, während das Silbersalz ein gelbes, sehr schwer lösliches, explosives Pulver darstellt.

Bei Verwendung einer Salpetersäure vom specifischen Gewichte 1.48—1.51 erhält man eine Trinitroverbindung



n sternförmig gruppirten Blättchen, deren Baryumsalz in gelben, schwer löslichen Warzen, deren Kaliumsalz in schwer löslichen Nadeln krystallisirt und deren Silbersalz sehr explosiv ist.

Pinner.

Wirkung des Broms auf Chinolin und Pyridin von Ed. Grimaux (*Bull. Soc. Chim.* **38**, 124—129). Sind im Cinchonin und anderen Alkaloïden Kerne von Basen der Chinolin- resp. Pyridinreihe als solche (eventuell substituirt) oder im reducirten Zustande (hydrogéné) vorhanden? Zur Entscheidung dieser Frage sollen die Bromadditionsprodukte von Chinolin und Pyridin mit den aus Cinchonin erhältlichen verglichen werden. Nach vorläufigen Versuchen scheinen letztere von ersteren durchaus verschieden. Genauer untersucht wurden jedoch zunächst nur die folgenden Produkte.

Chinolinbromür. 1 Theil der Base, mit 2—3 Theilen Wasser vermischt, wird unter Vermeidung jeder Erwärmung mit 2 Theilen Brom nach und nach versetzt; die entstandene rothe, krystallinische, leicht zersetzliche Masse im 3fachen Gewicht siedenden Chloroform gelöst und die Lösung schnell abgekühlt. Dabei scheiden sich chromsäureähnliche, feine, rothe Nadeln ab, die in trockner Luft Brom und Bromwasserstoff abgeben und daher im feuchten Zustand analysirt wurden, wobei das Verhältniss $C_9:Br_4$ gefunden, und daher auf ein **Tetrabromür**, $C_9H_7NBr_4$, geschlossen wurde; selbiges wird durch Kali oder Schwefelwasserstoff in Chinolin zurückverwandelt. Kocht man dagegen die Chloroformlösung 5—6 Minuten und lässt sie 24 Stunden stehen, so scheiden sich voluminöse, rothbraune Nadeln des Chinolindibromürbromhydrats, $C_9H_7NBr_2 \cdot HBr$, aus; dieselbe Umwandlung vollzieht sich, aber langsamer, in der kalten Chloroformlösung, oder wenn man das Tetrabromür mit dem gleichen Gewicht (nicht mehr, sonst entstehen unkrystallisirbare Oele) Alkohols übergiesst, wobei die entstehende Lösung aufkocht und Bromalgeruch wahrnehmbar ist. Das Dibromürbromhydrat löst sich sehr leicht in Alkohol

und Aether, wenig in Bromwasserstoffsäure, nicht in Chloroform, und schmilzt bei 88°. Mit Wasser gekocht zerfällt es in Chinolin, Bromwasserstoff und etwas bromhaltiges Harz. Längere Zeit in Kali gelöst stehen gelassen oder in alkoholischer Lösung mit Schwefelwasserstoff behandelt, wird es in Chinolin zurückverwandelt und entwickelt mit Ammoniak in der Kälte Stickstoff. — Brom und Pyridin wirken wie Brom und Chinolin auf einander. Das Additionsprodukt ist noch zersetzlicher; in dem 6—7fachen Gewicht Chloroform gelöst und abgekühlt scheidet es sich in feinen, nach einigen Stunden farblosen Nadeln aus. Beim Erwärmen oder längeren Stehenlassen der Chloroformlösung oder beim Benetzen des Bromürs mit Alkohol bilden sich rothe, leicht zerbrechliche Platten vom Schmelzpunkt 126°, denen die Formel $(C_5H_5NBr_2)_2HBr$ zukommt. Sie verlieren an trockener Luft oder im Vacuum Glanz und Farbe, lösen sich in Wasser, krystallisiren gut aus Bromwasserstoffsäure, werden von Kali oder Alkalicarbonat unter Entwicklung von Pyridingeruch gelöst, fallen aber, wenn die Lösung nicht zu lange gestanden, auf Säurezusatz als hellbraunes Pulver wieder aus. Mit Wasser erhitzt giebt die Substanz Brom, mit Kali oder Schwefelwasserstoff Pyridin (Sdp. 116°), mit Ammoniak Stickstoff. Auch aus β -Lutidin (Oechsner) entsteht ein an der Luft sehr unbeständiges Bromadditionsprodukt (Schmp. 64°). Eine ähnliche Verbindung des Nicotins, das Bromhydrat des Dibromnicotindibromürs, $C_{10}H_{12}Br_2N \cdot Br_2 \cdot HBr$, hat Huber beschrieben (*Jahresber.* 1864, 435). Cahours' und Étard's Nicotintetrabromür hält der Verfasser für Dibromnicotindibromür, weil es mit Bromwasserstoffsäure die Huber'sche Verbindung giebt (*diese Berichte* XIII, 1744 f.). Das Nicotin scheint demnach einen nicht hydrogenisirten Pyridinkern zu enthalten.

Gabriel.

Synthetische Versuche in der Chinolinreihe (IV. Mittheilung) von Zd. H. Skraup (*Monatsh. für Chem.* 3, 531—569). Unter Benutzung seiner Methode zur Synthese des Chinolins hat Verfasser die drei Oxychinoline, in denen das Hydroxyl im stickstofffreien Kern sich befindet, aus den drei Amidophenolen dargestellt. Das *o*-Chinophenol ist identisch mit dem α -Oxychinolin von Bedall und O. Fischer und mit dem α -Chinophenol von Weidel und Cobenzl; das *p*-Chinophenol vielleicht identisch mit dem β -Chinophenol von Weidel und das *m*-Chinophenol mit dem zweiten Oxychinolin von Bedall und Fischer. Bei der Darstellung der Oxychinoline aus einem Gemenge der entsprechenden Nitro- und Amidophenole mit Glycerin und Schwefelsäure ist es nothwendig, namentlich die Amidophenole, oder besser deren Chlorhydrate in völlig reinem Zustande zu verwenden. Das *o*-Oxychinolin, C_9H_7NO , am besten durch wiederholte Destillation völlig gereinigt, erweicht bei 72°, schmilzt bei 73—74°, erstarrt dann bei 53—55°, siedet wenn rein, unzersetzt bei 266.6° (corr. 752 mm Bar.)

und ist sehr schwer in Wasser, leicht in Alkohol, schwierig in Aether, sehr leicht in Benzol löslich. Es riecht eigenthümlich phenolartig, schmeckt brennend, sublimirt sehr leicht und färbt sich am Licht allmählich röthlich. Seine Lösung in absolutem Alkohol und Benzol ist farblos, auf Zusatz von Wasser wird die erstere intensiv gelb, ebenso sind seine Lösungen in Säuren und Alkalien gelb. Durch Eisenchlorid wird seine alkoholische Lösung schwarzgrün gefärbt, durch Soda wird die Färbung erst dunkler, dann entsteht ein schmutzig braungrüner Niederschlag. Durch Salzsäure wird die Färbung verhindert. Eisenvitriol erzeugt einen dunkelbraunrothen, in Essigsäure löslichen Niederschlag. Die Lösung des Oxychinolins in Kalilauge giebt mit Silbernitrat einen flockigen, allmählich krystallinisch werdenden, mit Sublimat einen orange gelben, krystallinischen, mit Bleinitrat einen hellgelben, flockigen, mit Chlorbaryum einen weissen, pulverigen Niederschlag. Von Salzen sind dargestellt worden: das saure Sulfat, $C_9H_7NO \cdot H_2SO_4 + 2H_2O$, hellgelbe, in Wasser leicht lösliche Prismen, das Chlorhydrat, $C_9H_7NO \cdot HCl + H_2O$, gelbe, leicht in Wasser und Alkohol lösliche Prismen, das Platindoppelsalz, $(C_9H_7NO \cdot HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$, lange goldgelbe, schwer lösliche Nadeln und das Pikrat, $C_9H_7NO \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$, gelbe, in kaltem Alkohol sehr schwer lösliche Prismen, die bei 170^0 zusammensintern und bei $203-204^0$ schmelzen. Die Acetylverbindung, $C_9H_6NO \cdot C_2H_3O$, mittelst Essigsäureanhydrid und Natriumacetat dargestellt, ist ein auch bei -20^0 nicht erstarrendes, bei ca. 280^0 siedendes Oel, das langsam schon beim Stehen an der Luft, schneller durch Basen sich zersetzt, leicht in Salzsäure sich löst und dann mit Platinchlorid das Platindoppelsalz, $(C_9H_6NO \cdot C_2H_3O \cdot HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$, in gelben Krystallbüscheln liefert. Charakteristisch für das Oxychinolin ist das Kupfersalz, $(C_9H_6NO)_2Cu$, welches auf Zusatz von Kupferacetat zur alkoholischen Oxychinolinlösung als zeisiggelbes Pulver niederfällt. — Concentrirte Salpetersäure verwandelt das Oxychinolin bei 0^0 in ein nicht zu trennendes Gemenge von Mono- und Dinitrooxychinolin. Dies Gemenge löst sich in heisser, verdünnter Kalilauge mit hochgelber Farbe und scheidet sich beim Erkalten als Kaliumsalz in feinen, gelben Nadeln ab. In alkoholischer Lösung wird es durch Eisenchlorid intensiv granatroth gefärbt. — Durch Brom wird das *o*-Oxychinolin in Dibromoxychinolin, $C_9H_5Br_2NO$, welches bei $195-196^0$ schmelzende, weisse Nadeln bildet, durch überschüssiges Brom anscheinend in ein Bromadditionsprodukt des Dibromderivats übergeführt. — *o*-Methoxychinolin oder *o*-Chinanisol, $C_9H_6NO \cdot CH_3$, wurde direct aus *o*-Nitro- und *o*-Amidoanisol mit Glycerin und Schwefelsäure dargestellt und als ein bei $265-268^0$ siedendes, fast farbloses, an der Luft braun werdendes Oel erhalten,

das ein in röthlichgelben, kurzen Prismen krystallisirendes Platin-doppelsalz, $(C_{10}H_9NO \cdot HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$, liefert.

p-Oxychinolin, am besten durch Umkrystallisiren seines Chlorhydrats zu reinigen, krystallisirt aus Alkohol in kleinen, spröden Prismen, schmilzt bei 193° , siedet oberhalb 360° , ist sehr schwer in Wasser und Aether, noch schwieriger in Benzol und Chloroform, leichter in Alkohol löslich, löst sich leicht in Säuren und Alkalien, auch in Barytwasser, worin die Orthoverbindung unlöslich ist, giebt in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid schwach gelbliche Färbung, mit Eisenvitriol keine Reaction, giebt in alkalischer Lösung mit Silbernitrat einen gelblichen, gelatinösen, mit Sublimat einen lichtgelben, pulvrigen, mit Bleinitrat einen fast weissen, flockigen, mit Baryumnitrat keinen Niederschlag. Mit Kupferacetat liefert es nach Neutralisation mit Ammoniak einen grünen Niederschlag. Von Salzen sind dargestellt worden: das Chlorhydrat, $C_9H_7NO \cdot HCl + H_2O$, meist gefärbt, sehr leicht in Wasser, schwer in Alkohol und in concentrirter Salzsäure löslich. Das Sulfat konnte nicht von normaler Zusammensetzung erhalten werden; das Pikrat fällt in goldglänzenden, bei $235 - 236^{\circ}$ schmelzenden Nadeln aus; das Platindoppelsalz, $(C_9H_7NO \cdot HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$, ist ein röthlichgelber, krystallinischer Niederschlag. Ein Kupfersalz, $(C_9H_6NO_2)_2Cu \cdot 2C_2H_4O_2$, scheidet sich auf Zusatz von Kupferacetat zur alkoholischen Oxychinolinlösung allmählich in spitzkeilförmigen Krystallen aus, die in auffallendem Licht fast schwarz, in durchfallendem amethystblau erscheinen. — Trägt man *p*-Oxychinolin in 4—5 Theile concentrirte Salpetersäure ein und erwärmt dann vorsichtig bis zur Lösung, so fällt auf Zusatz von Wasser das Nitrat des Nitrooxychinolins, $C_9H_6(NO_2)NO$

$HNO_3 + H_2O$, in orangerothem Prismen nieder, die leicht in wenig Wasser, schwieriger in vielem Wasser, reichlich auch in Alkohol sich lösen. Durch Auflösen in Natriumcarbonat und Ansäuern mit Essigsäure erhält man daraus das Nitrooxychinolin, $C_9H_6(NO_2)NO$, in gelben Nadeln, die nicht in Wasser, schwer in kaltem, leicht in heissem Alkohol, leicht auch in Alkalien und Säuren sich lösen, bei $139 - 140^{\circ}$ schmelzen, bei vorsichtigem Erhitzen sublimiren und in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid röthliche Färbung, mit Kupferacetat eine gelbbraune Fällung und mit Silbernitrat einen orangegelben Niederschlag geben. Das Kaliumsalz bildet gelblichbraune, spröde Nadeln, das Barytsalz orangerothe, in kaltem Wasser schwer lösliche Nadeln. — Auf vorsichtigen Zusatz von Brom zur weingeistigen Lösung des Oxychinolins scheidet sich das bromwasserstoffsäure Salz des Bromoxychinolins, $C_9H_6BrNO \cdot HBr$, in röthlichgelben, schweren Körnern ab. Dasselbe ist schwer in absolutem, leicht in heissem, wässrigem Alkohol löslich und wird durch viel heisses Wasser, worin es sich löst, theilweise zersetzt. Aus seiner verdünnt alkoh-

lischen Lösung wird durch Soda das Bromoxychinolin, C_9H_6BrNO , gefällt. Es bildet fast farblose Nadeln, schmilzt bei $184-185^\circ$ und ist in heissem, verdünnten Alkohol leicht löslich. Es giebt mit Silbernitrat erst nach Zusatz von Ammoniak eine gelbliche, flockige Fällung, ebenso mit Kupferacetat erst nach Neutralisation einen olivengrünen Niederschlag.

Die Acetylverbindung, $C_9H_6NO \cdot C_2H_3O$, ist ein schwierig erstarrendes und dann bei $36-38^\circ$ schmelzendes, hellgelbes Oel, siedet bei 298° und ist leicht in Alkohol und Aether, auch in heissem Wasser löslich. Ihr Platindoppelsalz, $(C_{11}H_9NO_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$, ist ein gelber, krystallinischer Niederschlag. Die Benzoylverbindung, mittelst Benzoylchlorid dargestellt und aus Eisessig umkrystallisirt, bildet weisse, feine Nadeln, die fast unlöslich sind in Wasser, Alkohol, Aether, Salzsäure, schwer löslich in Alkalien und bei $230-231^\circ$ schmelzen. — *p*-Chinanisol, mittelst Jodmethyl und Kaliumhydrat aus dem Oxychinolin dargestellt, ist ein nicht erstarrendes Oel; sein Platindoppelsalz, $(C_9H_6NO \cdot CH_3 \cdot HCl)_2PtCl_4 + 4H_2O$, bildet orangeroth e Nadelchen. — Kocht man das Oxychinolin mit Zinn und Salzsäure, so erhält man das Chlorhydrat eines Oxyhydrochinolins, das jedoch noch etwas Chlor gebunden enthält und in freiem Zustande an der Luft sich bald braun, dann humusartig färbt. Mit Eisenchlorid färbt sich die freie Base rothviolett, beim Kochen bräunlich, unter Verbreitung eines starken Chinongeruches.

m-Oxychinolin, durch Umkrystallisiren des sauren Oxalats gereinigt, bildet schwach bräunliche, geruchlose und fast geschmacklose Prismen, schmilzt unter totaler Schwärzung bei $235-238^\circ$, sublimirt bei raschem Erhitzen unzersetzt und siedet unter starker Zersetzung bei höherer Temperatur als die Paraverbindung. In Alkohol ist es etwas, in Wasser viel schwerer löslich als *p*-Oxychinolin, seine Lösungen in Alkalien und unzureichenden Säuremengen sind intensiv gelb. In alkoholischer Lösung wird es durch Eisenchlorid intensiv braunroth gefärbt, mit Silbernitrat giebt es einen weissen, gallertigen, mit Sublimat und Bleinitrat einen kanariengelben, flockigen Niederschlag. Gegen Kaliumbichromat verhält es sich beständiger wie seine beiden Isomeren, die dabei durch Oxydation leiden. Das Chlorhydrat, $C_9H_7NO \cdot HCl + 1\frac{1}{2}H_2O$, bildet gewöhnlich hellgelbe Prismen, die sehr leicht in Wasser, sehr schwer in Alkohol sich lösen, das Platindoppelsalz, $(C_9H_7NO \cdot HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$, orangegelbe Nadeln, das Pikrat hellgelbe, unter Zersetzung bei $244-245^\circ$ schmelzende Nadelchen. Beim Verdunsten einer mit etwas Essigsäure und der äquivalenten Menge Kupferacetat versetzten alkoholischen Oxychinolinlösung erhält man violette Krystalle des Kupfersalzes $(C_9H_6NO)_2Cu \cdot 2C_2H_4O_2$. — Durch Eintragen von Oxychinolin in rauchende Salpetersäure, Fälln mit Wasser und Umkrystallisiren aus heissem

Wasser erhält man das Nitrooxychinolin, $C_9H_6(NO_2)NO$, in gelben, glänzenden Blättern, die bei ca. 200° sich zu färben beginnen, bei 255° unter Gasentwicklung schmelzen und mit Säuren durch Wasser zerlegbare Salze liefern. — Auf Zusatz von Bromwasser zum Chlorhydrat der Base erhält man zunächst ein Bromadditionsprodukt eines Bromoxychinolins, welches beim Kochen mit Alkohol in das Bromhydrat des Bromoxychinolins übergeht. — Durch Kochen mit Zinn und Salzsäure geht das *m*-Oxychinolin in Hydrooxychinolin über, dessen Chlorhydrat farblose, gut ausgebildete Prismen bildet und beim Erhitzen mit Eisenchlorid, wodurch es erst hellgelb, dann braunroth gefärbt wird, einen entfernt an Chinon erinnernden Geruch verbreitet. — Die Benzoylverbindung wird als langsam erstarrendes Oel erhalten, schmilzt bei $88-90^{\circ}$ und liefert ein gelbes Platindoppelsalz, $(C_9H_6NO \cdot C_7H_5O \cdot HCl)_2PtCl_4$.

Was die Ausbeute an diesen drei Oxychinolinen betrifft, so erhält man von der Ortho- und Paraverbindung 35 pCt., von der Meta-Verbindung 25 pCt. an Rohbase. Erwähnt sei noch, dass der Verfasser zur Reinigung der Basen von färbenden Substanzen die Lösungen mit Zinnsulfür und Schwefelwasserstoff erwärmt.

Pinner.

Untersuchungen über die Einwirkung von Aethylenchlorhydrin auf die Pyridinbasen und auf Chinolin von A. Wurtz (*Compt. rend.* 95, 263). Verfasser hat Aethylenchlorhydrin auf zwei isomere Collidine, von denen das eine durch Destillation von Aldolammoniak dargestellt und mit dem Aldehydin von Baeyer und Ador identisch (Sdp. $179-182^{\circ}$), das andere (α -Collidin, Sdp. 179 bis 183°) aus den Destillationsprodukten des Cinchonins mit Kaliumhydrat herausfraktionirt worden war. Aethylenchlorhydrin wurde mit dem gleichen Volumen Wasser versetzt und mit der äquivalenten Menge der Base so lange im geschlossenen Rohr auf 100° erhitzt, bis das aufschwimmende Oel verschwunden war, wozu beim Aldehydin mehrere Tage, beim α -Collidin nur wenige Stunden erforderlich waren. Darauf wurde die wässrige Flüssigkeit mit Aether geschüttelt, um die etwa noch unverändert gebliebenen Stoffe zu entfernen, im Vacuum concentrirt und durch Zusatz von Platinchlorid und Alkohol das Platindoppelsalz gefällt. Das Platinsalz des Oxäthylaldehydins, $(C_8H_{11}N \cdot C_2H_5OCl)_2PtCl_4$, krystallisirt aus heissem Wasser in prachtvollen, voluminösen, orangerothern Krystallen, verliert schon bei 100° Salzsäure und ist ziemlich löslich in heissem Wasser, woraus es sich zunächst in Oeltropfen abscheidet. Das mittelst Schwefelwasserstoff daraus dargestellte Chlorid krystallisirt nicht, das Hydrat ist kaustisch und zieht aus der Luft Kohlensäure an. — Das Platinsalz des Oxäthyl- α -collidins ist weit schwerer in heissem Wasser löslich, zersetzt sich weit rascher als das vorhergehende Salz und schon beim

Kochen mit Wasser liefert es das in braunen, glänzenden Schuppen krystallisierende $(C_{10}H_{15}NOCl)_2PtCl_2 = (C_{10}H_{16}NOCl)_2PtCl_4 \cdot 2HCl$. Das Golddoppelsalz, $C_{10}H_{16}NOCl \cdot AuCl_3$, bildet goldgelbe, glänzende Nadeln.

Das Chinolin, welches aus den Destillationsprodukten des Cinchonins isolirt worden war, lieferte mit Aethylenchlorhydrin ein durch Auflösen des wässerigen Verdunstungsrückstandes in Alkohol und Ueberschichten der Lösung mit Aether in farblosen Prismen krystallisirendes Oxäthylchinolinchlorid, $C_9H_7N \cdot C_2H_5OCl$, welches bitteren Geschmack besitzt, an der Luft Feuchtigkeit anzieht, sehr leicht in Wasser und Alkohol, nicht in Aether sich löst, beim Erhitzen mit Silberoxyd ausser Chlorsilber metallisches Silber erzeugt und mit Sublimat eine in farblosen Blättchen krystallisirende Verbindung bildet, die $5C_{11}H_{12}NOCl \cdot 6HgCl_2$ zusammengesetzt zu sein scheint. Die wässerige Lösung des Chlorids giebt mit Ammoniak keinen, mit Kalilauge einen dicken, gefärbten Niederschlag. Mit Goldchlorid giebt sie einen rein gelben Niederschlag $C_{11}H_{12}NOCl \cdot AuCl_3$, mit Platinchlorid eine chamoisfarbige Fällung $(C_{11}H_{12}NOCl)_2 \cdot PtCl_4$, die beide in viel heissem Wasser sich lösen.

Pinner.

Untersuchungen über das Chinolin und Lutidin von Aimé Pictet (*Compt. rend.* 95, 300). Beim Erhitzen von Chinolin mit Monochlorhydrin, Epichlorhydrin und Monochloressigäther auf 100° erhält man nur stark gefärbte Syrupe. Dagegen liefert Dichlorhydrin mit Chinolin und etwas Wasser erhitzt einen fast ungefärbten Syrup, aus welchem man mittelst Platinchlorid einen Niederschlag erhält, der ein Gemenge von wasserlöslichem Chinolindoppelsalz und der in Wasser unlöslichen Verbindung $(C_9H_7N \cdot C_3H_3Cl)_2PtCl_4$ ist, so dass demnach die Reaktion nach der Gleichung $2C_9H_7N + C_3H_6OCl_2 = C_9H_7N \cdot C_3H_3Cl + C_9H_7N \cdot HCl + H_2O$ verläuft. Setzt man zu der Mischung von Chinolin und Dichlorhydrin noch Bleioxyd, so kann man leicht sämmtliches Chinolin in die Verbindung $C_9H_7N \cdot C_3H_3Cl$ überführen. Das Golddoppelsalz dieser Verbindung, $C_9H_7N \cdot C_3H_3Cl \cdot AuCl_3$, krystallisirt aus heissem Wasser in kleinen, goldgelben Plättchen. Das Chlorid selbst, $C_9H_7N \cdot C_3H_3Cl$, aus dem Platinsalz mittelst Schwefelwasserstoff dargestellt, trocknet über Schwefelsäure zu einer farblosen, kaum krystallinischen, sehr zerfliesslichen Masse ein, die ohne zu schmelzen bei 150° sich schwärzt und dann verkohlt. Die wässerige Lösung dieses Chlorids giebt mit Kalilauge einen weissen, käsigen Niederschlag, der an der Luft sich grün färbt, in Alkohol sich löst und beim Verdunsten seiner Lösung als blaues Oel zurückbleibt. — Tribromhydrin liefert mit Chinolin eine schwärzliche Flüssigkeit, aus der man, aber in zu geringer Menge, einen in weissen Nadeln krystallisirenden Körper isoliren kann. — Allyljodid verbindet sich

leicht mit Chinolin zu $C_9H_7N \cdot C_3H_5J$, ebenso mit β -Lutidin zu krystallisirenden Verbindungen. — Monochloressigsäure giebt mit β -Lutidin bei 100° eine leicht krystallisirende, sehr hygroskopische, äusserst leicht in Wasser und Alkohol, nicht in Aether lösliche Verbindung, das

Chlorhydrat des Betaïns des β -Lutidins $C_7H_9N \left\langle \begin{array}{c} CH_2 \\ O \end{array} \right\rangle CO \cdot HCl$,

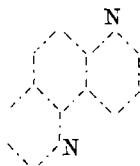
welches bei 162.5° schmilzt und bei höherer Temperatur sich zersetzt. Mit Platinchlorid giebt das Chlorhydrat ein ziemlich lösliches Doppelsalz $(C_7H_9N \cdot O_2 \cdot HCl)_2 Pt Cl_4 + 2H_2O$, mit Goldchlorid einen öligen Niederschlag, mit Pikrinsäure einen aus gelben Nadeln bestehenden Niederschlag. Durch Silberoxyd wird das Chlorhydrat sofort in die freie Base umgewandelt, welche beim Verdunsten ihrer Lösung in farblosen, zerfliessenden Krusten zurückbleibt. — Weit schwieriger als das β -Lutidin geht das Chinolin mit Chloressigsäure in Reaktion. Erst nach langem Erhitzen auf 100° erhält man einen rothen Syrup, der langsam krystallisirt. Diese Krystalle konnten durch Auflösen in Alkohol und Fällern mit Aether nicht entfärbt werden. Pinner.

Ueber die aus Brucin stammenden Pyridinbasen von Oechsner de Coninck (*Compt. rend.* 95, 298). Das bei der Destillation von Brucin mit Kaliumhydrat entstehende ölige Produkt besitzt die grösste Aehnlichkeit mit dem in gleicher Weise aus Cinchonin gewonnenen Oel. Bei der Fraktionirung geht nur äusserst wenig bis 160° über, ein verhältnissmässig grosser Antheil (10 pCt.) destillirt zwischen 164 — 170° und besteht aus dem bei 166° siedenden β -Lutidin. Ferner erhält man ca. 2 pCt. einer Fraktion 175 — 185° , die vornehmlich aus α -Collidin (Siedepunkt 180 — 182°) besteht und ca. 8 pCt. zwischen 190 — 200° destillirend, worin das bei 196° siedende β -Collidin Hauptbestandtheil ist. Pinner.

Ueber Derivate des Dipyridyls, I. Mitth., von Z. d. H. Skraup und G. Vortmann (*Monatsh. für Chem.* 3, 570—602). Die Verfasser haben begonnen, die Reaktion der Chinolinsynthese auch auf Diamidobenzole auszudehnen und beschreiben die Resultate, welche sie durch Erhitzen von *m*-Diamidobenzol, *m*-Dinitrobenzol, Glycerin und Schwefelsäure erhalten haben. Das Diamidobenzol haben sie aus Nitranilin durch Zinnchlorür dargestellt und als Zinnchloriddoppelsalz verwendet. Das Reaktionsprodukt wurde nach Abfiltrirung von abgeschiedenem Harz und nachdem die Flüssigkeit alkalisch gemacht worden war, mit alkoholhaltigem Aether ausgeschüttelt, der ätherischen Lösung durch verdünnte Salzsäure wieder entzogen, die salzsaure Lösung eingedampft und das nach Zusatz von Alkohol auskrystallisirte Chlorhydrat durch Kaliumbichromat in das schwer lösliche Chromat übergeführt und erst aus diesem die Base in freiem Zustande dargestellt. Zunächst

scheidet sich ein Hydrat der Base aus, das aber schon über Schwefelsäure, besser bei 100° das Wasser abgibt. Schliesslich wurde die entwässerte Base durch Destillation völlig gereinigt. — Das Diamidobenzol reagirt in der Weise auf Glycerin, dass zwei Pyridinringe an den Benzolkern sich anlagern und man erhält eine Base $C_{12}H_8N_2$,

der die Verfasser die Constitution



zuschreiben und die

sie als Phenanthrolin bezeichnen.

Das Phenanthrolin stellt in reinem Zustande eine aus vierseitigen, ineinander geschobenen Tafeln bestehende, weisse Krystallmasse dar von schwachem, beim Erwärmen stärkerem eigenthümlichem, an Naphtochinolin erinnernden Geruch, welche bei 78° schmilzt, dann meist schwer erstarrt, ziemlich hygroskopisch ist und sich leicht in das Hydrat verwandelt, kaum in kaltem, etwas mehr in kochendem Wasser, kaum in Aether, Benzol, Petroleumäther, in allen Verhältnissen aber in Alkohol sich löst, weit oberhalb 360° destillirt und nur in sehr geringer Menge mit Wasserdampf sich verflüchtigt. Das Hydrat $C_{12}H_8N_2 \cdot 2H_2O$ bildet lange weiche, an der Luft nicht verwitternde, bei 65.5° schmelzende Nadeln. Das Phenanthrolin bildet meist einsäurige Salze, nur bei grossem Säureüberschuss und starker Concentration lassen sich Salze mit 2 Aequivalenten Säure gewinnen. Das Monochlorhydrat $C_{12}H_8N_2 \cdot HCl + H_2O$ bildet lange weisse, leicht in Wasser, schwer in Alkohol lösliche Prismen. Das unbeständige, schon durch Wasser zersetzbare Dichlorhydrat $C_{12}H_8N_2 \cdot 2HCl + H_2O$ scheidet sich beim Erkalten einer warmen Lösung der Base in wenig concentrirter Salzsäure in kleinen Prismen ab. Das Platindoppelsalz $C_{12}H_8N_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4 + H_2O$ bildet kleine, röthlich gelbe Nadeln; das Nitrat $C_{12}H_8N_2 \cdot HNO_3$ ist wasserfrei; das Chromat $(C_{12}H_8N_2)_2 \cdot Cr_2O_7$ bildet goldgelbe, in kaltem Wasser schwer lösliche Nadeln; das Pikrat $C_{12}H_8N_2 \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$ hellgelbe, in Alkohol sehr schwer lösliche, bei 238—240° schmelzende Prismen, das Sulfat ist in Alkohol, das Tartrat auch in Wasser schwer löslich. Mit überschüssigem Jodmethyl und Methylalkohol auf 100° erhitzt liefert die Base das Jodmethylat $C_{12}H_8N_2 \cdot CH_3J + H_2O$, welches in breiten Prismen krystallisirt, leicht in Wasser, schwer in Alkohol sich löst und das Krystallwasser sehr leicht verliert. Seine wässrige Lösung lässt auf Zusatz von Kalilauge unter Rothfärbung ein nicht erstarrendes Oel sich abscheiden. — Auf Zusatz von Brom zu einer heissen concentrirten alkoholischen Phenanthrolinlösung scheidet sich in rothen, bei 176—178° schmelzenden Krystallen das Bromadditionsprodukt

$C_{12}H_8N_2 \cdot Br_8$ aus; dagegen fällt auf Zusatz von Bromwasser zu einer wässrigen Lösung von Phenanthrolinchlorhydrat sofort das Dibromid $C_{12}H_8N_2 \cdot Br_2$ als hellgelber krystallinischer, bei 149° schmelzender Niederschlag nieder. Mit wenig Alkohol kurze Zeit vorsichtig erhitzt wird das Dibromid in dunkelrothe Krystalle verwandelt, die $(C_{12}H_8N_2)_2Br_3$ oder $C_{12}H_8N_2 \cdot Br_2 + C_{12}H_8N_2 \cdot HBr$ zusammengesetzt sind, bei 176° bis 178° schmelzen und beim Erwärmen mit Wasser Brom entwickeln. Bei fortgesetztem Kochen mit Alkohol geht das Dibromid zunächst in orangerothe, feine Nadeln, dann in dicke, gelbe Prismen, schliesslich in fast farblose Nadeln über, welche letztere Phenanthrolinbromhydrat $C_{12}H_8N_2 \cdot HBr + \frac{1}{2}H_2O$ sind und bei $278-280^{\circ}$ schmelzen. Erhitzt man dagegen Phenanthrolin mit überschüssigem Brom und Wasser auf $120-130^{\circ}$, so erhält man ein Bromadditionsprodukt einer bräunlichgelben, in Eisessig löslichen, daraus aber in unkrystallinischen Krusten sich abscheidenden Verbindung, welche ein Gemenge von $C_{12}H_6Br_2N_2$ und $C_{12}H_5Br_3N_2$ zu sein scheint. — Durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure wird das Phenanthrolin in eine durch Destillation zu reinigende amorphe Verbindung übergeführt, welche wahrscheinlich ein Gemenge eines Tetra- und eines Octohydrophenanthrolins $C_{12}H_8N_2 \cdot H_4$ und $C_{12}H_8N_2 \cdot H_8$ ist. Bei grosser Verdünnung 5:1000) lässt sich das Phenanthrolin durch Kaliumpermanganat leicht oxydiren und es entsteht neben wenig Chinolinsäure (Pyridindicarbonsäure) als Hauptprodukt eine Säure $C_{12}H_8N_2O_4$, Phenanthrolinsäure oder Dipyridyldicarbonsäure, die in der Weise isolirt wurde, dass das eingedampfte Filtrat annähernd mit Salpetersäure neutralisirt, mit der berechneten Menge Silbernitrat versetzt und durch vorsichtiges weiteres Hinzufügen von Salpetersäure das Silbersalz der neuen Säure gefällt wurde. Durch Zerlegen des Silbersalzes mit Schwefelwasserstoff erhält man die Säure in grossen, asymmetrischen Tafeln ($a : b : c = 0.5909 : 1 : 0.9773$, beobachtete Flächen 010, 001, 110, $\bar{1}10$, 111, $\bar{1}11$, $\bar{1}\bar{1}1$), welche $2H_2O$ Krystallwasser enthalten, schwach sauer schmecken, schwer in kaltem, leichter in kochendem Wasser, leicht in Alkohol, sehr schwer in Aether und Benzol sich lösen, bei 100° wasserfrei werden, bei 217° unter Kohlensäureentwicklung schmelzen, mit Eisenvitriol blutrothe bis gelbrothe Färbung, mit Eisenchlorid und Soda gelbliche, allmählich krystallinische Fällung, mit Bromwasser keine Fällung geben und sowohl mit Basen wie mit Säuren Salze liefern. Das neutrale Kaliumsalz hinterbleibt aus wässriger Lösung als glasige Masse, wird aber durch Alkohol krystallinisch. Es ist äusserst zerfliesslich. Das saure Kaliumsalz $C_{12}H_7N_2O_4K + \frac{1}{2}H_2O$ ist in analoger Weise krystallisirt zu erhalten. Das Calciumsalz $C_{12}H_6N_2O_4Ca + 3H_2O$ bildet durchsichtige, schimmernde Blättchen, das Bariumsalz $C_{12}H_6N_2O_4Ba + 1\frac{1}{2}H_2O$ sehr schwer lösliche Körner, das Kupfersalz $C_{12}H_6N_2O_4Cu$

+ 3 H₂O fast unlösliche, grünlich blaue Körner, das neutrale Silbersalz ist ein aus mikroskopischen Blättern, das saure Silbersalz C₁₂H₇N₂O₄Ag + 4 H₂O ein aus Nadelsternen bestehender Niederschlag. Das Chlorhydrat C₁₂H₈N₂O₄ · 2HCl, mittelst concentrirter Salzsäure dargestellt, bildet durchsichtige Prismen; das Platindoppelsalz (C₁₂H₈N₂O₄ · HCl)₂PtCl₄ + 6H₂O scheidet sich allmählich in grossen, dicken, gelben Prismen aus, während aus der Mutterlauge beim Verdunsten das Salz C₁₂H₈N₂O₄ · 2HCl · PtCl₄ in orangerothen Täfelchen auskrystallisirt. — Durch Erhitzen bis zum Schmelzpunkt geht die Phenantrolinsäure über in Dipyridylmonocarbonsäure C₁₁H₈N₂O₂, welche mit 2H₂O in zarten weissen Nadeln krystallisirt, bei 100° wasserfrei wird, bei 179° zusammensintert, bei 182.5—184° schmilzt und zunächst glasig erstarrt, unter geringer Zersetzung destillirt, in Wasser und Alkohol in der Kälte schwer, leicht in der Hitze sich löst, mit Eisenvitriol keine, mit Eisenchlorid Gelbbraunfärbung giebt und mit Kupferacetat einen hellblauen krystallinischen, mit Silbernitrat einen weissen, im Ueberschuss der Säure wie des Fällungsmittels löslichen, mit Bromwasser einen zinnberrothen Niederschlag erzeugt. Das Calciumsalz (C₁₁H₇N₂O₂)₂Ca + 2H₂O bildet leicht lösliche, lange, glänzende Nadeln, die erst bei 220° wasserfrei werden, das Silbersalz C₁₁H₇N₂O₂Ag + 1/2 H₂O ist ein dichter, beim Stehen krystallinisch werdender Niederschlag. — Wird das Kalksalz mit Aetzkalk gemischt der Destillation unterworfen, so erhält man ein Dipyridyl als farbloses, bei 287—289° siedendes Oel, dessen Pikrinsäureverbindung C₁₀H₈N₂ · C₆H₂(NO₂)₃OH mattgelbe, in kaltem Wasser sehr schwer lösliche, bei 149.5° schmelzende Nadelchen bildet und dessen Platindoppelsalz C₁₀H₈N₂ · 2HCl · PtCl₄ + 1/2 H₂O ein hellgelber, in Wasser und Salzsäure sehr schwer löslicher Niederschlag ist. Dieses Dipyridyl, welches bestimmt verschieden ist vom Dipyridin von Anderson und vom Isodipyridin von Cahours und Etard, würde demnach zum Pyridin in derselben Beziehung stehen, wie das Diphenyl zum Benzol. Die Bildung der Dipyridyldicarbonsäure hat die Verfasser veranlasst, dem Phenanthrolin die oben angegebene, dem Phenanthren analoge Constitution zuzuschreiben.

Pinner.

Zur Kenntniss der Cinchon- und Pyrocinchonsäure von H. Weidel und R. Brix (*Monatsh. für Chem.* 3, 603—621). Die durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Cinchomeronsäure (Pyridindicarbonsäure) entstehende Cinchonsäure C₇H₈O₆ liefert ein gut krystallisirendes Bariumsalz C₇H₈O₆Ba + 4H₂O, welches in grossen asymmetrischen Tafeln anschießt und einmal abgeschieden kaum in kaltem, ziemlich in heissem Wasser löslich ist und erst bei 200° wasserfrei wird. Die wässrige Lösung des Salzes giebt mit Silbernitrat einen weissen, pulverigen Niederschlag, mit Bleizucker und Blei-

essig weisse, im Ueberschuss des Reagens lösliche Fällungen. Bei der trockenen Destillation der Cinchonsäure entsteht die schon früher beschriebene Pyrocinchonsäure, besser Pyrocinchonsäureanhydrid $C_6H_6O_3$, wie Roser, der diese Verbindung auf anderem Wege erhalten (vergl. diese Berichte XV, 1318), angegeben hat. Der Schmelzpunkt des Anhydrids liegt bei 94.2° , der sublimirten Substanz bei 95.1° . Namentlich schön aus Aceton scheidet sich das Anhydrid in grossen, farblosen, rhombischen Tafeln aus ($a : b : c = 0.6265 : 1 : 1.5208$, Formen 100, 010, 001, 110, 021, Spaltbarkeit nach 001). Mit Calciumcarbonat erhält man daraus das Salz $C_6H_6CaO_4$ in mikroskopischen Krystallen, die in der Hitze weniger löslich sind als in der Kälte. Mit alkoholischem Ammoniak auf 100° erhitzt, liefert es das Pyrocinchonimid $C_6H_6O_2.NH$ in durchsichtigen, asymmetrischen Blättern ($a : b : c = 1.751 : 1 : 1.383$; Formen 100, 001, 110, $\bar{1}11$, $\bar{1}\bar{1}1$), die bei 118° schmelzen, bei vorsichtigem Erhitzen sublimiren, in heissem Wasser ziemlich, in Alkohol leicht löslich sind und brennend süssen, hinterher bitteren Geschmack und schwachen Geruch besitzen. Das Imid verbindet sich mit Salzsäure und giebt mit Platinchlorid ein Doppelsalz. Durch Natriumamalgam wird das Pyrocinchonsäureanhydrid in Hydropyrocinchonsäure $C_6H_{10}O_4$ übergeführt, welche aus Alkohol in glasglänzenden, asymmetrischen Nadeln krystallisirt ($a : b : c = 2.023 : 1 : 0.881$, Formen 100, 001, 110, $1\bar{1}0$, $\bar{2}01$, $\bar{1}\bar{1}0$), bei 189° schmilzt, in federförmigen Krystallen sublimirt und dann bei 186.5° schmilzt, beim Schmelzen anscheinend zum Theil in ihr Anhydrid übergeht und in Wasser und Alkohol leicht löslich ist. Ihr Calciumsalz $C_6H_8O_4Ca + 1\frac{1}{2}H_2O$ bildet seidenglänzende, auch in heissem Wasser schwer lösliche Nadeln, ihr saures Ammoniumsalz $C_6H_9O_4NH_4$ glasglänzende, monosymmetrische Prismen. Der gefundene Schmelzpunkt dieser Säure stimmt mit keinem der bekannten Adipinsäuren überein. — Bei der trockenen Destillation der Cinchonsäure entsteht neben der Pyrocinchonsäure eine kleine Menge einer öligen Substanz, und dieser Verbindung schreiben die Verfasser die Entstehung einer zweiten Adipinsäure bei der Reduktion des rohen Pyrocinchonsäureanhydrids mit Natriumamalgam zu, die kleine, bei 121° schmelzende Prismen bildet. — Durch Erhitzen des Anhydrids $C_6H_6O_3$ mit Brom und Wasser haben die Verfasser fast lediglich Dibromessigsäure erhalten.

Pinner.