

den Vorschriften von Stas. Für Wasserstoff = 1 und Silber = 107.66 wurde das Atomgewicht des Ceriums im Mittel aus sieben Bestimmungen = 139.9035 gefunden (Maximum = 139.9644, Minimum = 139.7499). Das spezifische Gewicht des reinen Chlorides war = 3.88 bezogen auf Wasser von 15.5^o C. Eine einfache Methode der Trennung des Cer von Lanthan und Didym besteht nach dem Verfasser darin, dass man die gemischten Nitate vollkommen zur Trockniss eindampft, die braune Masse über der Lampe erhitzt bis der Rückstand eine blassgelbe Farbe besitzt und diesen mit verdünnter kochender Salpetersäure behandelt. Alles Lanthan und Didym soll dadurch in Lösung gehen und das basische Nitrat des Cerium zurückbleiben.

Schertel.

Organische Chemie.

Ueber die Erzeugung von Oxymethylen¹⁾ bei der inneren Verbrennung des Aethylnitrats von Leonardo Pratesi (*Gazz. chim.* XIV, 221—226). Taucht man in fast zum Sieden erhitztes Aethylnitrat ein bis zur beginnenden Rothgluth erhitztes Platinblech, so findet heftige Reaktion statt, die sich durch lebhaftes Sieden und Entwicklung beissender Dämpfe documentirt; die Reaktion dauert auch fort, wenn man das Platinblech wieder entfernt. Zur Untersuchung der hierbei entstehenden Produkte lässt Verfasser die Reaktion in einem besonders construirten Apparat vor sich gehen. Es bilden sich neben Kohlensäure und Stickstoffdioxyd eine weissliche amorphe, stickstoffhaltige Substanz und eine zwischen 95—102^o siedende Flüssigkeit, welche hauptsächlich aus Oxymethylen besteht. Verfasser gründet auf dieses Verhalten eine Methode zur Darstellung des Oxymethylens; er erhält aus 100 Theilen Aethylnitrat 0.8 Theile Paraformaldehyd.

Dennstedt.

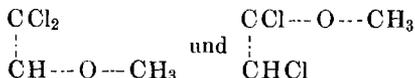
Ueber Oxymethylen von Leonardo Pratesi (*Gazz. chim.* XIV, 139). Dem zuerst von Butlerow 1859 (*Ann.* 111, 242) dargestellten Paraformaldehyd wurde von A. W. Hofmann 1869 die dreifache Formel $(\text{CH}_2\text{O})_3$ zuerkannt in Analogie mit dem Parathiomethylaldehyd, in welchen derselbe mit Schwefelwasserstoff sehr leicht

¹⁾ Unter Oxymethylen versteht Verfasser den Paraformaldehyd.

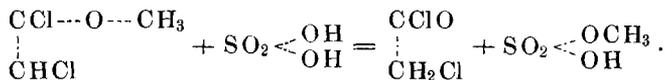
übergeführt wird. Erwärmt man den Paraformaldehyd im geschlossenen Rohr unter Ausschluss von Feuchtigkeit derart, dass nur der die Substanz enthaltende Theil des Rohrs die Temperatur von 115° erreicht, so erhält man im kälteren Theil ein Sublimat, welches durch öftere Sublimation gereinigt bis zu 10 ccm lange bei $60-61^{\circ}$ schmelzende Krystalle darstellt. Diesem Körper kommt nach Analyse und Dampfdichte die Formel $C_3H_6O_3$ zu. Verfasser schlägt für ihn den Namen α -Trioxymethylen und für den von Butlerow entdeckten Körper die Formel $(CH_2O)_n$ und den Namen Oxymethylen vor.

Dennstedt.

Ueber den Dichlorvinylmethyläther von A. Denaro (*Gazz. chim.* XIV, 117). Bei der Einwirkung von Trichloräthylen (104 g) auf Kaliummethylat 144 g am Rückflusskühler bei 16 stündiger Erwärmung auf $50-60^{\circ}$ erhält Verfasser einen Dichlorvinylmethyläther, Siedepunkt $109-110^{\circ}$; von den beiden möglichen Formeln:



entscheidet sich Verfasser für die zweite, da bei vierstündiger Erwärmung mit verdünnter Schwefelsäure am Rückflusskühler auf dem Wasserbade das Hydrat des Bichloraldehyds $C_2H_2Cl_2O + H_2O$ (*Ann.* 102, 96) Schmelzpunkt 57° , Siedepunkt 120° erhalten wird nach der Gleichung:



Dennstedt.

Ueber die Anhydridbildung bei einbasischen und bei zweibasischen Säuren von Richard Anschütz (*Ann.* 226, 1). Verfasser fasst seine Erfahrungen über die Anhydridbildung namentlich zweibasischer Säuren, nachdem er kurze Notizen darüber beiläufig in *den Berichten* (Bd. 10—15) veröffentlicht hat, zusammen. Hervorzuheben ist, dass Acetylchlorid mit Bernsteinsäure, Chlor- und Brombersteinsäure, Maleinsäure, Aepfelsäure, Weinsäure, Traubensäure, Citraconsäure, Itaconsäure, Camphersäure, Phtalsäure, Diphensäure die Anhydride dieser Dicarbonsäuren liefert. Diejenigen Säuren, welche ausser den Carboxylen noch alkoholische Hydroxyle enthalten, ersetzen ausserdem den Wasserstoff des letzteren durch Acetyl. In vielen Fällen bewirkt ebenso wie das Chloracetyl auch Essigsäureanhydrid die Anhydridisirung anderer Säuren.

Pinner.

Ueber die Ersetzung zweier Chloratome in Chloriden durch ein Sauerstoffatom mittelst entwässerter Oxalsäure von Richard Anschütz, Erste Abhandlung (*Ann.* 226, 13). Acetylchlorid wirkt

[42*]

auf entwässerte Oxalsäure bei Siedetemperatur in der Weise ein, dass Salzsäure, Kohlensäure und Kohlenoxyd entweichen und Essigsäureanhydrid entsteht, aus Benzoylchlorid entsteht schon bei 50° durch entwässerte Oxalsäure Benzoësäureanhydrid, ebenso aus Succinylchlorid Bernsteinsäureanhydrid. Benzalchlorid und Chlorbenzalchlorid geben beim Erhitzen mit Oxalsäure Benzaldehyd und Chlorbenzaldehyd, Benzotrichlorid liefert mit Oxalsäure zunächst Benzoylchlorid, dann Benzoësäureanhydrid.

Pinner.

Ueber den Aethylnatracetessigäther und Natracetessigäther von H. Elion (*Rec. trav. chim.* **3**, 231—244). Man erhält wasserfreien Aethylnatracetessigäther, wenn man sorgfältig getrocknetes, pulveriges Natriumhydrat (ca. 150 g) in trocknen Aether schüttet und unter Kühlung mit Eis und Umschwenken ca. 35 g stark mit trockenem Aether verdünnten Aethylacetessigäther hinzufügt (die gesammte Aethermenge soll etwa 1 L betragen); aus der Lösung, welche vor Feuchtigkeit zu schützen ist (sonst treten Zersetzungen ein), scheidet sich bald Natronhydrat aus, während Aethylnatracetessigäther in der Lösung bleibt, welche man nach nicht zu langer Zeit vom Niederschlag decantiren muss, sonst trübt sie sich wieder. Durch Verdunsten des Aethers bleibt die wasserfreie Natriumverbindung als amorpher, leicht ätherlöslicher Körper zurück; sie lässt sich in ätherischer Lösung durch Titration mit Säure bestimmen. Fügt man zur ätherischen Lösung 1 Molekül Wasser auf 1 Molekül der Natriumverbindung langsam hinzu, so scheidet sich das in Aether und Benzol nahezu unlösliche, in Wasser und Alkohol lösliche Hydrat des Aethylnatracetessigäthers $C_8H_{13}NaO_3 + 1H_2O$, als voluminöser, nach dem Trocknen weisser, krystallinisch erscheinender Niederschlag aus, welcher sich beim längeren Aufbewahren unter Bräunung zersetzt, und durch Zusatz von Aether und trockenem Natriumhydrat wieder in die wasserfreie, ätherlösliche Verbindung zurückverwandelt werden kann. — In ähnlicher Weise erhält man eine ätherische Lösung von wasserfreiem Natracetessigäther, welche sich (wie oben) titiren lässt und durch Zusatz von Wasser einen Niederschlag absondert, welchen Verfasser als das entsprechende Hydrat betrachtet.

Gabriel.

Ueber die Einwirkung des Natriumbisulfites auf Acetessigäther und seine Derivate und ihre Verwendung zur Reinigung dieser Körper von H. Elion (*Rec. trav. chim.* **3**, 245—247). Concentrirte Natriumbisulfitlösung bildet mit Acetessigäther unter Wärmenentwicklung eine farblose, krystallinische Verbindung, während die Aethyläther der Diacetyl-, Aethylacetyl- und Aethyldiacetyllessigsäure solche Verbindungen nicht eingehen, so dass sie nach Zusatz von

Natriumbisulfitlösung mit Aether ausgeschüttelt und vom Acetessigäther getrennt werden können, während der Acetessigäther als Doppelverbindung in der wässrigen Flüssigkeit verbleibt und erst nach Zusatz von Soda in den Aether übergeht. Das specifische Gewicht des so gereinigten Acetessigäther betrug 1.030 bei 15°. Aus dem lediglich durch Fraktioniren gereinigten Acetessigäther konnte auf diese Weise eine mit Natriumbisulfit nicht verbindbare Substanz $C_7H_{12}O_3$ isolirt werden, welche bei 4 mm zwischen 103—110°, bei gewöhnlichem Druck zwischen 178—190° übergeht, alkalilöslich ist, mit Eisenchlorid eine von der des Acetessigäthers verschiedene Rothviolettfröbung, bei 15° die Dichte 0.996—0.998 zeigt, und dem äthylacetessigsäurem Methyl (Brandes, *Jenaische Ztschr.* 3, 25) ähnelt.

Gabriel.

Ueber Diacetyl- und Aethyldiacetyllessigäther von H. Elion (*Rec. trav. chim.* 3, 248—270). Ueber die wesentlichen Punkte der nunmehr ausführlich mitgetheilten Untersuchung ist bereits früher (*diese Berichte* XVI, 1368 und 2762) berichtet worden. Nachzutragen ist folgendes. Natriumdiacetyllessigäther wird durch Vermischen einer kalten, alkoholischen Lösung von Natriumalkoholat mit geringem Ueberschuss von Diacetyllessigäther bereitet, bildet ein in Aether, Petroleumäther und Benzol unlösliches, in Alkohol und Wasser lösliches weisses Pulver, reducirt alkoholische Silbernitratlösung, und seine wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid rothbraun. Durch Einwirkung von Chloracetyl auf Natriumdiacetyllessigäther entsteht nicht Triacetyl-, sondern Diacetyllessigäther, ebensowenig durch Digestion von Chloracetyl mit Diacetyllessigäther. Durch Wechselwirkung zwischen Jodäthyl und Natriumdiacetyllessigäther konnte weder Aethyldiacetyllessigäther noch ein Isomeres desselben gewonnen werden. Aethyldiacetyllessigäther (aus Acetylchlorid und ätherischer Lösung von Aethylacetessigäther) zerfällt durch alkoholisches Ammoniak in Acetamid und Aethylacetessigäther, dagegen durch wässriges Ammoniak in eine bei 58.5—59.5° schmelzende Substanz, welche in ihren Eigenschaften mit einem aus Ammoniak und Aethylacetessigäther erhaltenen Produkt (Geuther, *Götting. Nachr.* 1863, 281) übereinstimmt.

Gabriel.

Ueber Octdecyl- und Nondecyl-Carbonsäure von Albert Schweizer (*Arch. Pharm.* 1884, 22, 753—775). Verfasser bereitet sich aus Arachisöl reine Arachinsäure, $C_{20}H_{40}O_2$, indem er das Oel verseift, die Seife mit Säure zerlegt, das abgeschiedene Säuregemisch von der Hauptmenge Oel- und Hypogaeasäure durch Abpressen befreit, den Pressrückstand durch Alkohol und Salzsäure ätherificirt, das entstandene Aethergemisch mit kochendem Wasser reinigt und dann fraktionirt, wobei zunächst Aethylpalmitat und darnach Aethylarachinat übergeht, welches letztere unter 100 mm Druck bei 295°

bis 298° siedet und bei 49.5° schmilzt; das Methyларachinat siedet unter 100 mm Druck bei 284—285°, schmilzt bei 53° und eignet sich zur Reinigung besser als die Aethylverbindung, weil letztere bei der Destillation leichter zerfällt. Die isolirte Arachinsäure schmilzt bei 75.5°. Mit dieser Säure völlig identisch erwies sich die Nondecylcarbonsäure, $C_{19}H_{39}COOH$, welche Verfasser erhielt, indem er Stearylaldehyd nach Krafft (*diese Berichte* XVI, 1714) mit Zinkstaub und Eisessig in Octdecylalkohol verwandelte, letzteren durch gelben Phosphor und Jod in das Octdecyljodid — eine bei 42°—43° schmelzende, nach und nach sich braun färbende, aus Petroläther in kleinen, glänzend weissen Blättchen krystallisirende Substanz — überführte, aus dem Jodid nach Maassgabe von Conrad und Limpach (*Ann.* 192, 153) durch Einwirkung auf eine Lösung von Acetessigäther und Natriumäthylat Octdecylacetessigäther bereitete und diesen durch alkoholische Kalilauge verseifte; aus der Identität mit der so erhaltenen Nondecylcarbonsäure ergiebt sich normale Constitution für die Arachinsäure. — Durch Digestion des Octdecyljodids mit Cyanquecksilber bei 120° und Verseifung des gewonnenen Cyanids mit alkoholischem Kali erhält man die normale Nondecylsäure, welche bei 66.5° schmilzt und unter 100 mm Druck bei 297—299° siedet; ihr Silbersalz krystallisirt aus Alkohol in kleinen, glänzenden Kryställchen, das Baryumsalz fällt als mikrokrystallinischer Niederschlag, das blaugrüne Kupfersalz wird allmählich krystallinisch. Gabriel.

Ueber die Kohlensäureäther zweiwerthiger Alkohole und Phenole von M. Wallach (*Ann.* 226, 77). Verfasser hat früher durch Einwirkung von Natriumamalgam auf ein Gemisch von Benzaldehyd und Chlorkohlensäureäther Isohydrobenzoïncarbonat erhalten (vergl. *diese Berichte* XV, 1452). Versuche, analoge Verbindungen durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Cuminaldehyd, Anisaldehyd und Acetaldehyd und Chlorkohlensäureäther zu gewinnen, führten nicht zum Ziele. Aus Cuminaldehyd wurde lediglich Hydrocuminoïn (Schmp. 134—135°), aus Anisaldehyd lediglich Hydroanisoïn (Schmp. 170—172°), beide in geringer Ausbeute, aus Acetaldehyd neben Aethylcarbonat ein hochsiedendes, durch Fraktioniren nicht zu reinigendes Oel, vielleicht ein Gemisch von $C_4H_8O_2 \cdot CO$ und $C_4H_8O_2 \cdot (CO_2C_2H_5)_2$ erhalten. — Die Natriumverbindung des Isohydrobenzoïns (mittelst Natriumamalgam dargestellt) liefert mit Chlorkohlensäureäther Isohydrobenzoïncarbonat, die Natriumverbindung des Hydrobenzoïns (durch Erhitzen der Benzollösung des Hydrobenzoïns mit Natriumamalgam darstellbar) giebt mit Chlorkohlensäureäther Hydrobenzoïncarbonat, $C_{14}H_{12}O_2 \cdot CO$ (lange, bei 126° schmelzende Nadeln), die Natriumverbindung des Aethylenalkokols giebt mit Chlorkohlensäureäther bei 225—227° siedenden Aethylenkohlen säureäthyläther, $C_2H_4O_2(CO_2C_2H_5)_2$,

welcher am Rückflusskühler gekocht sich in Aethylcarbonat und anscheinend Aethylencarbonat zersetzt. — Brenzcatechinnatrium erzeugt mit Chlorkohlensäureäther Brenzcatechincarbonat, $C_6H_4O_2CO$, welches vierseitige, bei 118° schmelzende Prismen bildet und bei 225° bis 230° unzersetzt siedet (vergl. Bender, *diese Berichte* XIII, 696). — Resorcinnatrium liefert mit Chlorkohlensäureäther Resorcindikohlensäureäthyläther, $C_6H_4(O CO_2 C_2H_5)_2$, als farbloses, bei 298 — 302° siedendes Oel, welches bei andauerndem Kochen sich unter Kohlensäureentwicklung zersetzt. — Hydrochinon liefert den Dikohlensäureäther, $C_6H_4(O CO_2 C_2H_5)_2$, der bei 100° schmilzt und bei 310° fast unzersetzt siedet, aber bei andauerndem Kochen ebenfalls unter Kohlensäureentwicklung sich zersetzt. In beiden Fällen scheint bei dieser Zersetzung der Monäthyläther des Brenzcatechins, bezw. des Hydrochinons zu entstehen. — Aus Orcin erhält man zunächst den Dikohlensäureäther, $C_7H_6(O CO_2 C_2H_5)_2$, als dickes, bei 310 — 312° fast unzersetzt siedendes Oel, welches bei anhaltendem Kochen am Rückflusskühler unter langsamer Kohlensäureentwicklung sich zerlegt.

Pinner.

Ueber Mono- und Bibrombrenzschleimsäure und über die Produkte der trockenen Destillation ihrer Ammoniaksalze von F. Canzoneri und V. Oliveri (*Gazz. chim.* XIV, 173). Im Jahre 1878 (*diese Berichte* XI, 842, 1840) beschrieben Schiff und Tassinari zwei isomere Monobrombrenzschleimsäuren, die eine vom Schmelzpunkt 156 — 157° , die andere 180° , welche sie durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf Bibromschleimsäure erhielten. Auch die Verfasser erhalten bei Wiederholung der Versuche aus dem Reaktionsprodukt durch fraktionirte Krystallisation aus siedendem Benzol zwei Fraktionen, welche bei 155 — 156° und bei 185 — 186° schmelzen, aus diesen jedoch durch Darstellung der Barytsalze und Krystallisation derselben aus Wasser zwei Säuren und zwar Monobrombrenzschleimsäure, $C_5H_3BrO_3$, bei 185 — 186° schmelzend (Tönnies, *diese Berichte* XI, 1088) und Bibrombrenzschleimsäure, $C_5H_2Br_2O_3$, bei 191 — 192° schmelzend. Die Monobrombrenzschleimsäure von Schiff und Tassinari (Schmp. 156 — 157°) ist ein Gemisch dieser beiden Säuren. Es bildet sich also stets, selbst bei beschränkter Bromirung, neben dem Brenzschleimsäurebibromid auch eine gewisse Quantität von Tetrabromid, welche dann durch die Einwirkung der alkoholischen Kalilauge unter Bromwasserstoffabspaltung in Monobrom- und Bibrombrenzschleimsäure übergehen. Es ist wahrscheinlich, dass die Monobrombrenzschleimsäure (Schmelzp. 185 — 186°) identisch ist mit der Bibrombrenzschleimsäure von Tönnies (*diese Berichte* XI, 1088).

Bei der trockenen Destillation der Ammoniaksalze dieser bromirten Säuren glauben Verfasser Monobrompyrrol erhalten zu haben, behalten sich aber weitere Versuche zur Bestätigung vor. Demstedt.

Ueber die Elektrolyse von Phenollösungen mit Kohle und Platinelektroden von A. Bartoli und G. Pappasogli (*Gazz. chim.* XIV, 90). Bei der Elektrolyse von Phenollösungen in Natrium- oder Kaliumhydrat mit Elektroden aus Retortenkohle, Graphit oder Platin erhält man stets in relativ geringen Mengen eine Säure der Formel $C_7H_6O_4$ (isomer den Dioxybenzoesäuren), welche von Säuren nicht gefällt wird, bei 93° schmilzt und in der Wärme Fehling'sche Lösung und ammoniakalische Silberlösung reducirt. Besteht die positive Elektrode aus Retortenkohle, so wird sie zerstört und in der Abscheidung findet sich viel »Mellogen«.

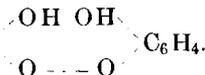
Bei Anwendung von Phenolkaliumlösung bildet sich ferner eine Verbindung der Formel $C_{65}H_{48}O_2$, welche in der alkalischen Flüssigkeit gelöst bleibt und aus ihr durch Zusatz einer Mineralsäure gefällt wird. Sie ist amorph, unschmelzbar, löslich in Alkohol, reducirt in der Wärme Fehling'sche Lösung und bildet mit Salpetersäure behandelt Pikrinsäure. Längere Zeit mit angesäuertem Wasser gekocht, spaltet sie sich nach folgender Gleichung:



Bei Anwendung von Phenolnatriumlösung erhält man eine Säure der Formel $C_{29}H_{20}O_8$, welche beim Kochen mit verdünnten Säuren in folgendem Sinn gespalten wird:



Die Verbindung $C_{12}H_{10}O_3$ ist löslich in Alkohol, schmilzt bei 75° und ist isomer dem von Etard aus Chlorchromsäure und Phenol dargestellten Hydrochinonäther, C_6H_4



Bei allen diesen Versuchen scheint nicht die Natur der Elektroden, sondern diejenige der alkalischen Flüssigkeit auf die Art der Produkte von Einfluss zu sein.

Dennstedt.

Ueber Ortho- und Metanitrobenzylchlorid von M. Abelli (*Gazz. chim.* XIV, 233—234). Obgleich Verfasser bereits in der *Gazz. chim.* XIII, 97 (*diese Berichte* XVI, 1232) seine Notiz über obigen Gegenstand veröffentlichte, findet sich im *Bull. soc. chim.* 41, 502 eine Arbeit von Nölting und in den *Berichten* XVII, 1073 eine solche von Kumpf, welche im Wesentlichen mit den Angaben des Verfassers übereinstimmen. Bei wiederholtem Nitriren von Benzylchlorid gelang es Kumpf, auch das Orthonitrobenzylchlorid zu isoliren, eine Angabe, welche, nach Wiederholung der entsprechenden Versuche, vom Verfasser nicht bestätigt wird.

Dennstedt.

Ueber einige Umwandlungen des Orthonitranilins und der Orthodiamine von Guglielmo Körner (*Acc. dei Lincei, Trans.* VIII, 219—222). Nachdem durch die Synthesen von Königs, Baeyer

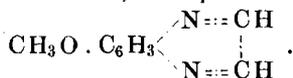
und Skraup die vom Verfasser zuerst aufgestellten Formeln für das Pyridin und Chinolin bestätigt waren, liess die Theorie diesen ähnliche Basen voraussehen, in welchen auch weitere CH-Gruppen des Pyridinkerns durch Stickstoff ersetzt waren. Im Juni 1881 machte Verfasser dem Istituto Lombardo über derartige Körper eine erste Mittheilung. Um gegenüber der von O. Hinsberg (*diese Berichte* XVII, 318) veröffentlichten Arbeit über Chinoxaline die Priorität nicht zu verlieren, beschreibt Verfasser eine Reihe von Basen, welche durch Einwirkung des Glyoxals auf Orthodiamine und deren Substitutionsprodukte erhalten und theilweise auch von O. Hinsberg dargestellt wurden.

Verfasser wandte früher das Glyoxal und die Diamine in freiem Zustande an, benützt aber jetzt die Baryumsulfidverbindung des Glyoxals in Gemeinschaft mit frisch gefälltem Baryumcarbonat und die Diamine als salzsaure Salze. Aus dem Reaktionsprodukt werden die Basen, nachdem ein Ueberschuss von Kali hinzugefügt ist, durch Destillation mit Wasserdampf gewonnen; im Destillat scheiden sich diejenigen, welche im Benzolkern substituiert sind, krystallinisch ab, während die nicht substituirten durch Ausziehen mit Aether oder durch Sättigung der Lösung mit Kaliumcarbonat abgeschieden werden.

Aus den Basen können mit Zinn und Salzsäure oder besser mit Zinnchlorür Reduktionsprodukte erhalten werden.

Es werden beschrieben:

1. Chinoxalin, Schmp. 28^o, Siedepunkt bei 760.25 mm bei 229.5^o.
Sein salzsaures Salz schmilzt bei 180^o, das oxalsäure bei 169^o.
2. Toluchinoxalin siedet unter 747.75 mm bei 248^o.
3. Parachlorchinoxalin, Schmp. 74^o.
4. Parabromchinoxalin.
5. Paranitrochinoxalin, Schmp. 176.5^o.
6. Paramethoxychinoxalin, Schmp. 57.5^o.



Dennstedt.

Ueber einen Kohlenwasserstoff $\text{C}_{16}\text{H}_{12}$ aus Styrolenalkohol von Th. Zincke und A. Breuer (*Ann.* 226, 23). Styrolenalkohol $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_2\text{H}_3(\text{OH})_2$, welcher durch verdünnte Schwefelsäure in α - und β -Pinakolin (Phenylacetaldehyd) verwandelt wird, wie Verfasser früher nachgewiesen hat, geht beim Erhitzen mit concentrirter Säure (gleiche Volumina Wasser und Schwefelsäure) in einen Kohlenwasserstoff $\text{C}_{16}\text{H}_{12}$ über. Man setzt den Alkohol (5 g) zu der heissen Säure (ca 120 g), kocht unter Umschütteln noch einige Minuten und krytallisirt den ausgeschiedenen Kohlenwasserstoff aus Alkohol um. Er bildet kleine glänzende, bei 101—101.5^o schmelzende Blättchen,

kocht bei 345—346°, ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln mit Ausnahme des Wassers leicht löslich und wird durch Chromsäure in essigsaurer Lösung in ein Chinon $C_{16}H_{10}O_2$ übergeführt. Das Chinon, welches unter sorgfältigem Abschluss des Tageslichts umkrystallisirt werden muss, weil es sich am Licht sehr schnell polymerisirt, bildet goldgelbe, bei 109—110° schmelzende Nadeln, die ziemlich leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, schwieriger in Ligroin löslich sind und durch alkoholische Kalilauge in Oxychinon, durch Ammoniak und Amine in Chinonamine verwandelt werden. Beim Erhitzen mit wässriger schwefliger Säure auf 120° geht es in Chinhydron $C_{32}H_{22}O_4$ über, welches aus einem Gemisch von Benzol und Ligroin in glänzenden, dicken, undurchsichtigen Nadeln von stahlblauer Farbe krystallisirt, bei 132—133° schmilzt und in alkoholischer Lösung auch bei Gegenwart von schwefliger Säure leicht in Chinon sich zurückverwandelt. Bei der Reduktion mit Zinnchlorür oder Jodwasserstoffsäure geht das Chinon über in Hydrochinon $C_{16}H_{12}O_2$, welches in farblosen Nadeln oder Blättern krystallisirt, bei 92—93° schmilzt und in feuchtem Zustand an der Luft sich rasch oxydirt. Durch Essigsäureanhydrid wird das Hydrochinon in das Diacetat $C_{16}H_{10}O_2(C_2H_3O)_2$ übergeführt, welches gelbliche bei 152° schmelzende Nadeln bildet. Erwärmt man das Chinon mit verdünnter Natronlauge, bis völlige Lösung eingetreten ist, so wird durch Salzsäure Oxychinon $C_{16}H_{10}O_3$ gefällt. Aus Alkohol krystallisirt dasselbe in goldgelben glänzenden Prismen oder Nadeln, schmilzt bei 144°, ist unter theilweiser Zersetzung sublimirbar, ist leicht in heissem Alkohol, in Aether, Chloroform, Benzol, schwieriger in Ligroin, kaltem Alkohol und in Essigsäure löslich, löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit rother Farbe, giebt mit Metallen gut charakterisirte Salze und kann zu Oxychinhydron und Oxyhydrochinon reducirt werden. Die Alkalisalze sind tiefroth gefärbt, leicht löslich in Wasser und Alkohol, fast unlöslich in concentrirter Alkalilauge. Das Baryumsalz $(C_{16}H_9O_3)_2Ba$ krystallisirt aus verdünntem Alkohol in kleinen braunen Nadeln, ebenso das in Wasser schwerer lösliche Calciumsalz $(C_{16}H_9O_3)_2Ca$. Das Silbersalz $C_{16}H_9O_3Ag$ ist ein braunrother, in Alkohol löslicher Niederschlag. Die Salze der Schwermetalle sind dunkelviolette, rothe oder braunrothe Niederschläge. Das Acetat $C_{16}H_9O_3 \cdot C_2H_3O$ bildet gelbe, bei 110—111° schmelzende Tafeln, das Benzoat $C_{16}H_9O_3 \cdot C_7H_5O$ grosse gelbe Krystalle. Mit schwefliger Säure auf 120° erhitzt geht das Oxychinon in Oxychinhydron über (dicke, stahlblaue, glänzende, bei 154—155° schmelzende Blätter oder Nadeln); mit Jodwasserstoffsäure erhitzt geht das Oxychinon in Oxyhydrochinon über, welches weisse, bei 72—73° schmelzende, leicht oxydirbare Nadeln bildet. Lässt man das Chinon in alkoholischer Lösung mit überschüssigem Ammoniak stehen, so scheidet sich namentlich nach Zusatz von

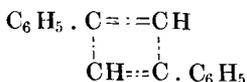
Wasser Oximidochinon $C_{16}H_{11}NO_2$ aus, welchem die Verfasser die Constitution $C_{16}H_9OH\left\{\begin{smallmatrix} O \\ NH \end{smallmatrix}\right.$ zuschreiben. Dasselbe krystallisirt in rothen, breiten, glänzenden Blättern, schmilzt bei $173.5-174^0$, ist sublimirbar, leicht in Aether und Benzol, sehr leicht in Chloroform, schwieriger in kaltem Alkohol und in Eisessig löslich, wird beim Kochen mit Natronlauge, ebenso beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf $140-150^0$ allmählich in Oxychinon verwandelt und liefert mit Essigsäureanhydrid ein aus Alkohol in langen, goldglänzenden Nadeln krystallisirendes, bei $200-201^0$ schmelzendes, leicht in Chloroform und Benzol, ziemlich schwer in Alkohol und Eisessig lösliches Diacetat $C_{16}H_9NO_2(C_2H_3O)_2$. — In derselben Weise wie Ammoniak wirkt Methylamin auf das Chinon ein und liefert Oxymethylimidochinon $C_{16}H_9OH\left\{\begin{smallmatrix} O \\ NCH_3 \end{smallmatrix}\right.$, welches aus Alkohol in tiefrothen Blättern krystallisirt, schwer in kaltem Alkohol, leicht in Benzol löslich ist und durch Kochen mit Alkali oder Erhitzen mit Salzsäure auf 140^0 in Oxychinon und Methylamin gespalten wird. — Das Aethylaminderivat bildet dunkelbraune, bei $129-130^0$ schmelzende Blättchen. Das Anilinderivat $C_{16}H_9OH\left\{\begin{smallmatrix} O \\ NC_6H_5 \end{smallmatrix}\right.$ krystallisirt in dunkelrothen glänzenden Nadeln oder Blättchen, schmilzt bei 158^0 und ist schwer in Alkohol, ziemlich leicht in Benzol löslich. Die *p*-Toluidinverbindung bildet braunviolette, bei $154-155^0$ schmelzende Nadeln, die *o*-Toluidinverbindung rothe, bei $107-108^0$ schmelzende Nadeln, die Naphtylaminverbindung rothbraune, bei 148^0 schmelzende Krystalle. Aus diesen substituirten Oximidochinonen konnten mit Essigsäureanhydrid keine krystallisirenden Derivate gewonnen werden. Secundäre und tertiäre Aminbasen, ebenso Säureamide geben mit dem Chinon keine Imidochinone.

Durch Zink und Salzsäure, Zinkstaub und Natronlauge, endlich durch Schwefelammonium werden die Imidochinone zu farblosen Verbindungen reducirt, welche jedoch sehr rasch an der Luft in die Imidochinone sich zurückverwandeln. Durch schweflige Säure werden sie bei $120-140^0$ unter Abscheidung von Schwefel zum Theil in Oxychinon übergeführt, zum Theil in schwarze, dem Oxychinhydrat ähnliche Substanzen verwandelt. Die aus dem Methylaminderivat erhaltene Verbindung krystallisirt aus Benzol und Ligroin in stahlblauen, bei $186-187^0$ schmelzenden Nadeln und besitzt die Zusammensetzung $C_{32}H_{22}O_5$, wahrscheinlich $C_{16}H_9(OH)_2 \cdot O \cdot C_{16}H_9(OH)_2$. Beim Kochen mit Alkohol wird sie anscheinend zu Oxychinon zersetzt.

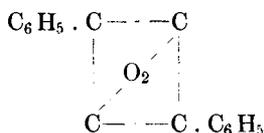
Wie oben erwähnt, polymerisirt sich das Chinon in Lösung am Lichte sehr schnell und liefert dabei zwei durch Chloroform von einander zu trennende Verbindungen. Das eine in Chloroform lösliche Polychinon ist gelb, krystallisirt in rhombischen Täfelchen, schmilzt

bei 225—229° und verkohlt bei stärkerem Erhitzen. Das zweite, in Chloroform unlösliche Polychinon ist weiss, bildet bei 207° schmelzende Blättchen und liefert ein gelbes, aus dem Chinon $C_{16}H_{10}O_2$ bestehendes Sublimat. Das gelbe Polychinon löst sich in alkoholischer Kalilauge allmählich mit tiefgrüner Farbe und beim Stehen scheidet sich ein fast schwarzer Körper aus, der aus Eisessig in gelben, oberhalb 300° schmelzenden Nadeln von der Zusammensetzung $C_{32}H_{22}O_5$ krystallisirt. Essigsäureanhydrid scheint bei 180°, Acetylchlorid bei 100° ein nicht näher untersuchtes Derivat zu liefern. Durch Kaliumpermanganat wird das gelbe Polychinon theilweise zu Benzoësäure und Phtalsäure oxydirt. Das weisse Polychinon löst sich in alkoholischer Kalilauge leicht auf zu einer anfangs grünlichen, dann braunrothen Lösung, aus welcher durch Wasser nichts gefällt wird, während Säuren einen braunrothen Körper niederschlagen, der mit Kaliumcarbonat ein in Alkohol lösliches Kaliumsalz liefert, das jedoch ein Gemenge zu sein scheint. Gegen Oxydationsmittel ist das weisse Polychinon sehr beständig, nur Chromsäure in Eisessig oxydirt es bei längerem Kochen zu Benzoësäure.

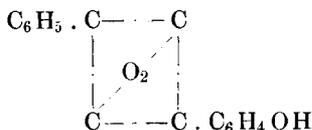
Die Verfasser, welche den Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{12}$ auch aus Phenylacetaldehyd dargestellt haben, discutiren schliesslich die Constitution desselben. Um Aufschluss über diese zu erhalten, haben sie den Kohlenwasserstoff und seine Derivate der Oxydation unterworfen. Durch Chromsäuremischung wird der Kohlenwasserstoff langsam zu Benzoësäure oxydirt, durch Kaliumpermanganat zu Benzoësäure und Phtalsäure. Die gleichen Produkte liefert das Chinon bei der Oxydation. Das Oxychinon wird durch Chromsäuregemisch zu Benzoësäure, durch Kaliumpermanganat zu Benzoësäure und Phtalsäure oxydirt, dagegen liefert es mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung behandelt eine Säure $C_9H_6O_5$, d. h. $C_6H_4 \cdot CO_2H \cdot COCO_2H$, welche durch das Barytsalz gereinigt, aus ätherischer Lösung als sehr langsam erstarrendes Oel zurückbleibt, dann bei 177—197° schmilzt, sich nicht umkrystallisiren lässt, leicht in Wasser, Alkohol, Aether und Benzol löslich ist, beim Verdunsten des Lösungsmittels ölförmig zurückbleibt und beim Erhitzen unter Wasser- und Kohlenoxydabspaltung Phtalsäureanhydrid liefert. Das Barymsalz, $C_9H_4O_5Ba + 2H_2O$, bildet grosse, sechsseitige Tafeln, das sehr leicht lösliche Kaliumsalz, $C_9H_4O_5K_2$, weisse Nadelchen, das Silbersalz, $C_9H_4O_5Ag_2$, ist ein weisser, krystallinischer Niederschlag, das Kupfersalz, $C_9H_4O_5Cu + Cu(OH)_2 + 6H_2O$, bildet blaue, leicht lösliche Krystalle. Der Methyläther wurde als farbloses Oel erhalten. Verfasser stellen auf Grund dieser Thatsachen für den Kohlenwasserstoff die Formel



für das Chinon die Formel



und für das Oxychinon die Formel



als die wahrscheinlichsten Constitutionsformeln auf.

Pinner.

Ueber die Einwirkung von Chinonen auf Amidophenole
 von Th. Zincke und A. Hedebrand (*Ann.* 226, 60). Heisse, alkoholische Lösungen von Chinon und *o*-Amidophenol wirken in der Weise auf einander ein, dass Hydrochinon entsteht und eine Base $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_4$ in violetten, bei 250° schmelzenden Nadelchen sich abscheidet. Diese Base liefert ein aus rothen, glänzenden Nadeln bestehendes Sublimat, ist sehr schwer in Alkohol, Benzol und Chloroform löslich, löst sich in verdünnten Säuren mit tiefrother Farbe, ferner in verdünnten Alkalien beim Erwärmen unter Ammoniakentwicklung und Bildung von *o*-Amidophenol. Ihre Salze zersetzen sich durch viel Wasser. Das Chlorhydrat, $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_4 \cdot 2\text{HCl}$, bildet canthariden-grüne Nadeln, das Platindoppelsalz braunrothe, in heissem Wasser lösliche Nadeln, das Quecksilberchlorid- und Zinkchloriddoppelsalz sind braun, das Zinnchloriddoppelsalz bildet grüne Nadeln; Zinnchlorür reducirt das Chlorhydrat, aber die so entstehende farblose Base oxydirt sich in freiem Zustande an der Luft sehr rasch. Das Sulfat ist ein grünes Krystallpulver, das Oxalat bildet grüne, das Pikrat stablblaue, bei $235-236^\circ$ unter Zersetzung schmelzende Nadeln. Die Acetylverbindung, $\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_4(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_2$, mittelst Essigsäureanhydrid dargestellt, bildet gelbe, bei 285° schmelzende, wenig in Alkohol, leicht in Eisessig und Benzol lösliche Nadeln. — Die Benzoylverbindung, $\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_4(\text{C}_7\text{H}_5\text{O})_2$, bildet gelbliche, bei 264.5° schmelzende, in heissem Eisessig und in Benzol lösliche Nadeln. Bei vorsichtiger Oxydation mit Salpetersäure liefert die Acetylverbindung neben Oxalsäure eine Verbindung $\text{C}_{24}\text{H}_{15}\text{N}_5\text{O}_8 = \text{C}_{24}\text{H}_{15}(\text{NO}_2)\text{N}_4\text{O}_6$, welche goldglänzende, bei $275-280^\circ$ unter Zersetzung schmelzende Blättchen bildet, in Alkalien beim Erwärmen mit violetter Farbe sich löst und aus dieser Lösung durch Salzsäure einen in braunrothen Blättern krystallisirenden Körper, anscheinend ein Oxyderivat, abscheiden lässt. Mit Anilin liefert das Oxydationsprodukt eine aus Eisessig in dunkelblauen, bei 229° schmelzenden Nadeln krystallisirende Verbind-

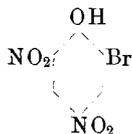
ung. Die Benzoylverbindung lässt sich durch Salpetersäure nicht oxydiren.

Natriumnitrit scheidet aus der salzsauren Lösung der Base eine aus Eisessig in rothen bei 290⁰ noch nicht schmelzenden Nadeln krystallisirende, durch Alkalien zersetzbare Verbindung $C_{24}H_{10}N_4O_4(NO)_2$ aus. Um die Frage zu entscheiden, welche Wasserstoffatome des *o*-Amidophenols durch das Benzochinon eliminirt werden, haben die Verfasser Benzochinon auf den Methyläther des *o*-Amidophenols $C_6H_4NH_2 \cdot OCH_3$ und auf Acetylamidophenol $C_6H_4(NHC_2H_3O)OH$ einwirken lassen. Der Methyläther liefert mit Benzochinon nach der Gleichung: $3C_6H_4O_2 + 2C_6H_4(NH_2) \cdot OCH_3 = 2C_6H_4(OH)_2 + C_6H_2(NHC_6H_4OCH_3)_2O_2$ genau entsprechend dem Anilin und *p*-Amidophenol eine aus Eisessig in rothvioletten Nadeln krystallisirende, bei 230⁰ schmelzende, in concentrirter Schwefelsäure mit blauer Farbe lösliche indifferente Verbindung $C_{20}H_{18}N_2O_4$. Das Acetylamidophenol dagegen reagirt mit Benzochinon garnicht. Es sind demnach bei der Bildung der oben beschriebenen basischen Substanz $C_{24}H_{18}N_4O_4$ sowohl der Amid- wie der Hydroxylwasserstoff beteiligt. Auf *p*-Amidophenol wirkt Benzochinon wie auf die primären Amine unter Bildung der Verbindung $C_6H_2(NH \cdot C_6H_4OH)_2O_2$, welche violettbraune, bei 290⁰ noch nicht schmelzende Blättchen bildet.

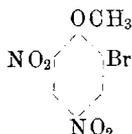
Ferner wurde aus *o*-Kresol das von Hofmann und von Miller (*diese Berichte* XIV, 567) beschriebene flüssige Nitrokresol dargestellt, reducirt und auf Benzochinon einwirken gelassen. Es wurde ein schwarzer, kaum krystallinischer, nicht basischer Körper erhalten. Ebenso wurde aus dem *p*-Kresol das bei 33⁰ schmelzende Nitrokresol bereitet, in Amidokresol übergeführt und dieses auf Benzochinon wirken gelassen und ein nicht basischer schwarzer Körper erhalten. Dagegen lieferte das bei 69⁰ schmelzende Nitro-*o*-kresol ein Amidokresol, welches mit Benzochinon eine Base lieferte, die $C_{28}H_{26}N_4O_4$ zusammengesetzt, ein rother, in Alkohol fast unlöslicher, bei 283 bis 285⁰ schmelzender Niederschlag ist, ein in grünen Nadelchen krystallisirendes Chlorhydrat, ein braunes Platindoppelsalz und eine in rothgelben Nadelchen krystallisirende Acetylverbindung $C_{28}H_{24}N_4O_4(C_2H_3O)_2$ giebt. Mit Amidothymol (aus Nitrosothymol bereitet) giebt Benzochinon glatt Thymochinon. Amido- β -Naphtol (aus Orange II dargestellt) liefert mit Benzochinon keine basische Verbindung. Pinner.

Constitution der Monobromanissäure und über eine neue Nitrobromanis- und Amidoanissäure von L. Albiano (*Gazz. chim.* XIV, 234—251). (*Diese Berichte* XVII, 253.) Trägt man, ohne zu kühlen, in 20 ccm rauchende Salpetersäure (Dichte 1.25) in kleinen Portionen 5 g Monobromanissäure ein, so löst sich dieselbe unter Kohlensäureentwicklung auf. Das Reaktionsprodukt, in viel kaltes

Wasser gegossen, scheidet eine gelblichweisse Materie aus, welche abfiltrirt und, ohne zu waschen, mit Ammoniumcarbonat behandelt wird. Der hierbei ungelöst bleibende Rückstand, etwa 50 pCt. der angewandten Bromanissäure, krystallisirt aus Alkoholäther in harten, leicht gelb gefärbten, bei 47—48° schmelzenden Prismen und ist Dinitrobromanisol, $C_7H_5BrN_2O_5$. Durch längeres Kochen mit kalt gesättigter Sodalösung erhält man aus ihm Dinitrobromphenolnatrium, $C_6H_2(NO_2)_2BrONa + 1\frac{1}{2}H_2O$, und nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure, Ausziehen mit Aether und Umkrystallisiren aus Alkoholäther (1:2 Vol.) Dinitrobromphenol in schwefelgelben, bei 118° schmelzenden Prismen, welche gleiche Eigenschaften mit dem von Laurent dargestellten Dinitrobromphenol zeigen. — Aus den Mutterlaugen des oben beschriebenen Dinitrobromanisols gewinnt man durch längeres Kochen mit gesättigter Sodalösung und Uebertreiben mit Wasserdämpfen ein in asbestähnlichen Nadeln krystallisirendes Nitrobromanisol, $C_6H_3.NO_2.Br.OCH_3$, vom Schmp. 105°, welches identisch mit dem von Städcl (*Ann.* 217, 55) beschriebenen ist. — Mit Berücksichtigung der Arbeiten Körner's (*Gazz. chim.* IV, 394), welcher gezeigt hat, dass dem Dinitrobromphenol Laurent's die Formel



zukomme, folgt für das Anisol

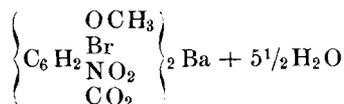


und für die Bromanissäure

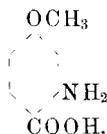


Zu demselben Schluss gelangt man, wenn man das Nitrobromanisol Städcl's in Betracht zieht, welches aus dem Nitrobromphenol Brunck's erhalten wurde. Letzteres giebt durch Nitrirung das Dinitrobromphenol Laurent's, in welchem Hydroxyl und Brom in der Orthostellung stehen. Der Nitrogruppe muss aber in Bezug auf das Oxy-methyl die Parastellung zugewiesen werden, wenn man die Darstellung aus der Monobromanissäure in Betracht zieht. Durch Ansäuern der

Ammoniumcarbonatlösung, mit welcher das ursprüngliche Produkt gewaschen wurde, mit verdünnter Schwefelsäure erhält man einen gelblich-weißen Niederschlag, aus welchem durch Behandeln mit Baryumhydrat ein in feinen Nadeln krystallisirendes Baryumsalz von der Formel

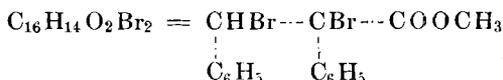


erhalten wurde. Die daraus gewonnene, durch Umkrystallisiren aus siedendem, verdünnten Alkohol gereinigte freie Säure stellt glänzende, weisse Nadeln vom Schmp. 182—183° dar. Es wird neben dem Natrium-, Kalium-, Kalk- und Silbersalze dieser Säure der Aethyläther als weisse, glasglänzende, bei 85—86° schmelzende Nadeln beschrieben. Aus der Nitrosäure erhält man durch Reduktion mit Schwefelammonium die Amidobromanissäure in Form schöner, weisser, bei 185—187° schmelzender Nadeln; ihr Chlorhydrat, welches ebenfalls gut krystallisirt, beginnt bei 190° zu erweichen und zersetzt sich vollständig beim Erhitzen bis 200°. Von dieser Säure werden das Kalk- und Baryumsalz genauer beschrieben. Durch Reduktion mit warmer, verdünnter Salzsäure und Zink wird die Amidoanissäure in weissen, bei 204—205° schmelzenden Nadeln gewonnen, welche nicht identisch ist mit der von Zinin und Cahours durch Reduktion der Nitroanissäure gewonnenen. Nach den Untersuchungen Salkowski's (*diese Berichte* X, 1254) stehen in der letzteren die Gruppen OCH₃ und NO₂ in der Orthostellung, es bleibt mithin für die neue Säure nur die Formel



Dennstedt.

Ueber einige Derivate der Phenylzimmtsäure von A. G. Cabella (*Gazz. chim.* XIV, 114). Aus Phenylzimmtsäure von Ogliastro (*diese Berichte* XII, 296) stellt Verfasser den Methyläther dar, indem er unter Erwärmen am Rückflusskühler in eine methylalkoholische Lösung von 5g Säure während einer Stunde trockene Salzsäure leitet. Aus Wasser krystallisirt derselbe in weissen, fächerartig gruppirten, bei 77—78° schmelzenden Nadeln. In chloroformiger Lösung addirt derselbe beim Erwärmen auf dem Wasserbade 1 Mol. Brom; der bromirte Aether,

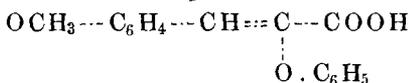


schmilzt bei 105—108°.

Dennstedt.

Synthese der Paraoxymethyloxyphenylzimmtsäure von Antonio Valentini (*Gazz. chim.* XIV, 147). Oglialoro hat im Jahre 1880 (*diese Berichte* XIV, 110) aus Phenolglycolsäure, $C_6H_5O \cdots C_2H_3O_2$, mit Benzaldehyd zwei Säuren, nämlich Zimmtsäure und Oxyphenylzimmtsäure erhalten. Verfasser wendet an Stelle des Benzaldehyds Anisaldehyd an und erhält ebenfalls zwei durch verdünnten Alkohol trennbare Säuren und zwar

1. die bereits von Perkin aus Anisaldehyd und Essigsäureanhydrid erhaltene Paraoxymethylzimmtsäure, $C_{10}H_{10}O_3$,
2. aus dem in verdünntem Alkohol unlöslichen Theile durch Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol Paraoxymethyloxyphenylzimmtsäure vom Schmp. 200° ,



Ihr Methyläther schmilzt bei 100° . Es verhält sich also bei dieser Reaktion der Anisaldehyd vollständig analog dem Benzaldehyd.

Dennstedt.

Ueber die Reduktion des Isodinitrobenzils von P. Golubew (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1884 (1), 577). Bei der Reduktion des Isodinitrobenzils (*diese Berichte* XIV, 2067; Beilstein's Handb. d. org. Chem. 1681 und 1699) mittelst Zinn und Salzsäure in alkoholischer Lösung erhielt Golubew einen neutralen Körper von der Zusammensetzung $C_{14}H_{10}N_2$, dessen Bildung er durch die Gleichung: $C_{14}H_8(NO_2)_2O_2 + 7H_2 = C_{14}H_{10}N_2 + 6H_2O$ ausdrückt. Aus einer Lösung in kochendem, starkem Alkohol oder in siedendem Eisessig krystallisirt dieser Körper in rhombischen Blättchen von fast ganz weisser Farbe, die jedoch einen gelblichen Ton zeigen und Silberglanz besitzen. Bei ungefähr 250° sublimiren die Krystalle ohne zu schmelzen vollständig über, wird aber das Erwärmen im zugeschmolzenen Capillarrohre vorgenommen, so ist gegen 380° , allem Anscheine nach, alles geschmolzen. In Wasser ist der Körper unlöslich, sehr schwer löst er sich in Aether, Chloroform, Benzol, etwas leichter in über 110° siedendem Steinkohlentheeröl. Zum Lösen von 1 Theil desselben sind bei gewöhnlicher Temperatur 279.16 Theile, und 269.5 Theile siedenden Alkohols (von 95 pCt.) erforderlich. Diese alkoholische Lösung zeigt eine violette Fluorescenz und kann ohne sich zu verändern aufbewahrt werden. Mit Säuren bildet der Körper keine Salze. Schwache Säuren wirken auf ihn überhaupt nicht ein, während starke Säuren verschiedene Veränderungen hervorrufen. Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.3 giebt z. B. eine charakteristische blaue Färbung, concentrirte Schwefelsäure grünlich-braune Farbe. In ähnlicher Weise

wirken auch Aetzkali und Aetznatron. Durch Einwirken eines Ueberschusses von Benzoylchlorid erhält man das Benzoylderivat, $C_{14}H_8N_2(C_7H_5O)_2$, das in Nadeln krystallisirt, die bei $239.5-240.5^{\circ}$ schmelzen. Hieraus folgert Golubew, dass in der Verbindung $C_{14}H_{10}N_2$ zwei unmittelbar mit dem Stickstoff verbundene Wasserstoffatome vorhanden sein müssen und giebt derselben folgende Strukturformel:



$$\vdots$$

, d. h. er betrachtet dieselbe als ein Hydrazin oder als



ein Amidoammoniak $NH_2 \cdot NH_2$, in welchem zwei Wasserstoffatome durch einen zweiwertigen Kohlenwasserstoffrest, $C_{14}H_8$, ersetzt sind. Vielleicht ist diese Verbindung ($C_{14}H_{10}N_2$) ein Derivat des Kohlenwasserstoffes Tolan, welcher dann Hydrazophenylacetylen genannt werden müsste.

Beim Auflösen des Benzoylderivats in Benzol entsteht eine molekulare Verbindung von der Zusammensetzung $C_{14}H_8N_2(C_7H_5O)_2 + C_6H_6$, die sich beim Abkühlen der Lösung in glänzenden Nadeln ausscheidet, welche jedoch schon beim Liegen an der Luft sehr bald ein mattes Aussehen erhalten, indem sie alles Benzol ausscheiden und in ein krystallinisches Pulver zerfallen.

Jawein.

Ueber zwei Sulfonsäuren des Phenylcumarins von T. Curatolo (*Gazz. chim.* XIV, 257—264). Durch Erwärmen von 1 Theil Phenylcumarin (Ogialoro, *diese Berichte* XII, 2367) mit 2 Theilen Schwefelsäure (66 B) oder 2 Theilen $H_2S_2O_7$, während vier Stunden auf dem Wasserbade, erhält man ein Reaktionsprodukt, welches beim Behandeln mit Wasser, Lösen des entstandenen Niederschlags in siedendem Wasser, Hinzufügen von Baryumcarbonat im Ueberschuss, Filtriren und Zersetzen der erhaltenen Baryumsalzlösung mit Schwefelsäure, eine Monosulfonsäure der Formel $C_{15}H_9O_2 \cdot SO_3H + 2\frac{1}{2}H_2O$. Sie ist wenig löslich in kaltem, leicht löslich in heissem Wasser, schmilzt bei $262-263^{\circ}$ unter beginnender Zersetzung. Zur Analyse war die Substanz über Schwefelsäure bei gewöhnlichem Luftdruck getrocknet. Lässt man die Säure jedoch im Vacuum einige Zeit über Schwefelsäure stehen, so verliert sie $1\frac{1}{2}$ Molekül Wasser, ebenso beim Erhitzen auf 130° . Beim Erwärmen auf 140° tritt theilweise Zersetzung ein. Das Baryumsalz hat die Formel $(C_{15}H_9O_2 \cdot SO_3)_2Ba$, das Bleisalz $(C_{15}H_9O_2 \cdot SO_3)_2Pb + 4H_2O$.

Erwärmt man 12 Theile Phenylcumarin und 40 Theile $H_2S_2O_7$ ungefähr eine Stunde auf dem Wasserbade, verdünnt mit wenig Wasser, neutralisirt mit Bleicarbonat und zersetzt die filtrirte Lösung in der Wärme mit Schwefelwasserstoff, so erhält man beim Concentriren des Filtrats eine höchst zerfliessliche Substanz, welche über Schwefelsäure bei gewöhnlichem Druck getrocknet bei $88-89^{\circ}$ schmilzt, und nach

der Analyse die Formel $C_{15}H_8O_2(SO_3H)_2 + 6H_2O$ besitzt. Im Vacuum über Schwefelsäure verliert sie 2 Moleküle Wasser, in diesem Zustande bräunt sie sich leicht bei 100° , bei 130° erweicht sie an den Rändern, bei 150° wird sie wieder fest und schmilzt dann glatt bei 165° .

Das Baryumsalz hat die Formel $C_{15}H_8O_2(SO_3)_2Ba + 4H_2O$, das Bleisalz $C_{15}H_8O_2(SO_3)_2Pb + 5H_2O$.

Demstedt.

Ueber die Verseifung der Cyannaphtaline; α - und β -Naphtoylamid von T. Leone (*Gazz. chim.* XIV, 120). Unterbricht man bei der Verseifung der Cyannaphtaline die Operation ehe die Ammoniakentwicklung vollendet ist, so erhält man die entsprechenden Naphtoylamide. α -Naphtoylamid zeigt den Schmp. 202° , während Hofmann diese *Berichte* I, 39, 244° und Rakowsky diese *Berichte* V, 318, -128° angiebt. Die Angabe Hofmann's, welche in viele chemische Schriften übergegangen ist; beruht auf einem Druckfehler, da Hofmann selbst in den *Compt. rend.* 66, 476 den Schmelzpunkt zu 202° angiebt. Die Angabe Rakowsky's erklärt Verfasser durch beigemengte Verunreinigungen.

β -Naphtoylamid zeigt den Schmp. 192° übereinstimmend mit den Angaben Vieth's (*Ann.* 180, 320).

Demstedt.

Erste Untersuchungen über Bignonia Catalpa. Catalpicsäure von Sardo (*Gazz. chim.* XIV, 134). Verfasser gewinnt aus den grünen Früchten der Bignonia Catalpa durch längeres Auskochen mit Aether eine zweibasische Säure von der Formel $C_{14}H_{14}O_6$, welche er mit dem Namen Catalpicsäure belegt.

Demstedt.

Studien über Schinus mollis von Giovanni Spica (*Gazz. chim.* XIV, 199). In den Früchten dieser Pflanze glaubte Landerer (*Jahresber.* 1862, 514) Piperin gefunden zu haben, was vom Verfasser nicht bestätigt wird. Er findet vielmehr neben Terpentinöl, α -Thymol, eine Reihe anderer Körper complicirter Zusammensetzung, in Betreff welcher auf die Originalabhandlung verwiesen werden muss.

Demstedt.

Nähere Bestandtheile des Hedychium spicatum von John C. Thresh (*Pharm. Journ. Trans.* 1884, 361—362). Die Rhizome der genannten Scitaminee, welche unter dem Namen Kafur-Kachri oder Kapur Kachri in Indien als Räucherwerk dienten, wurden mit Petroleumäther ausgezogen. Nach Verdunsten desselben bleiben neben einem hell gelbbraunen Oele farblose, tafelförmige Krystalle zurück, welche in Aether, Alkohol, Chloroform, und Benzol löslich, sich in fixem Alkali oder Ammoniak nicht lösen, bei 49° schmelzen und die Formel $C_{12}H_{14}O_3$ besitzen; sie sind als Methoxy-*p*-cumarsaures

Aethyl $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ anzusehen, da sie beim Kochen mit alkoholischem (resp. wässrigen) Kali in Alkohol und eine, anscheinend mit Perkin's Methyl-*p*-cumarsäure identische Säure zerfallen, welche bei $171-172^\circ$ schmilzt, sich in Aether und Alkohol, fast gar nicht in Wasser löst, und durch verdünnte Salpetersäure zu Anissäure $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3$, Schmelzpunkt ca. 180° oxydirt wird. In der öligen Materie findet sich neben obigem Aether der Riechstoff. Der Gehalt der Wurzel an Aether beträgt 3 pCt.; ausserdem sind an indifferenten alkoholischen Stoffen und Harzsäure 2.7 pCt., an zuckerhaltigen Stoffen 1.0 pCt., Gummi 2.8 pCt., Proteinstoffen u. s. w. 1.9 pCt., Stärke 52.3 pCt., Feuchtigkeit 13.6 pCt., Asche 4.6 pCt. und Cellulose u. s. w. 15.2 pCt. enthalten.

Gabriel.

Physiologische Chemie.

Kritisches und Experimentelles zur Lehre vom Fieber und von der Kaltwasserbehandlung von B. Naunyn (*Arch. f. exp. Pathol.* 18, 49—128). Naunyn bringt eine ausführliche Besprechung der einschlägigen Fragen. Die vom Verfasser an Kaninchen angestellten Versuche zeigten, dass die Thiere in einem auf $35-40^\circ$ erwärmten Kasten viele Tage (ein Versuch wurde bis zum 13. Tage fortgesetzt) lebend erhalten werden können bei einer Körpertemperatur von durchschnittlich 41.5° , mit Steigerungen bis auf 43° ; dabei muss aber für Ventilation des Athmungsraumes und für genügend wasserhaltiges Futter gesorgt werden. (Vergl. Rosenthal, Hermann's *Handb. d. Physiol.* 4, II, 337.) Die pathologischen Beobachtungen siehe im Original.

Herter.

Ueber die Resorptions- und Ausscheidungsverhältnisse des Mangans im Organismus von Joseph Cahn (*Arch. f. exp. Pathol.* 20, 129—146). Verfasser experimentirte mit citronensaurem Manganoxydulnatrium in schwach alkalischer Lösung (wie Kobert, *diese Berichte* XVI, 1508). Vom Darm aus wird dasselbe kaum resorbirt, bei subcutaner oder intravenöser Injektion führt es unter Krämpfen den Tod herbei. Das in das Blut übergegangene Mangan wird bekanntlich mit der Galle (Wichert, *Ueber den Uebergang von Metallsalzen in die Galle*, J. D. Dorpat (1860) und mit dem Magensaft (Kobert, l. c., Marti und Luchsinger, *Centralbl. med. Wissensch.* 1882, 673 und *Beiträge zur Lehre von den Metallvergiftungen*, J. D. Bern 1883) ausgeschieden. Cahn wies die Aus-