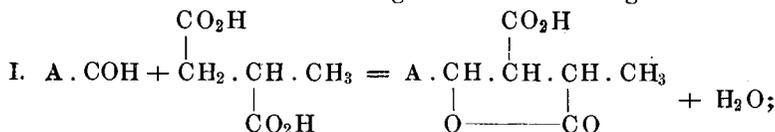
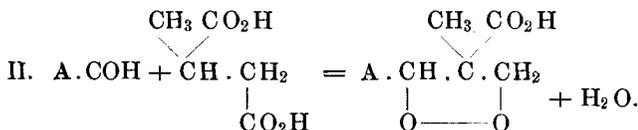


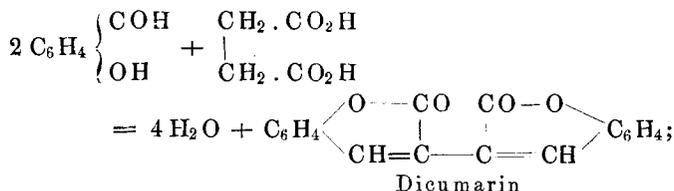
Natrium entstehen dagegen wegen des unsymmetrischen Baues der Säure zwei isomere Lactonsäuren gemäss den Gleichungen:



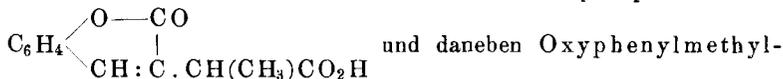
oder



Von diesen beiden sich gleichzeitig bildenden bisubstituirten Paraconsäuren tritt die höher schmelzende immer in viel grösserer Menge auf, als die niedriger schmelzende; erstere wird als α -, letztere als β -Säure bezeichnet. Verfasser hält es für wahrscheinlich, dass die α -Säure nach Gleichung I, die β -Säure nach Gleichung II entstanden ist: die beiden Methylphenylparaconsäuren (aus Benzaldehyd und Brenzweinsäure) geben nämlich bei der trockenen Destillation zwei verschiedene Phenylbutylene $\text{C}_{10}\text{H}_{12}$, von denen das aus der α -Säure erhaltliche wohl unzweifelhaft mit Aronheim's $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}_3$, das aus der β -Säure gebildete sehr wahrscheinlich mit der Verbindung $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{CH}_3)_2$ [Perkin, Jayne und Fittig] identisch ist. (Vergl. unten die Abhandlung No. 11.) — Einen anderen als den oben entwickelten Verlauf nimmt die Reaction mit den aromatischen Oxyaldehyden. So condensiren sich *Salicylaldehyd* und Bernsteinsäure (vergl. unten die Abhandlung No. 12) nach der Gleichung:



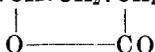
aus *Salicylaldehyd* und Brenzweinsäure (siehe Abhandlung No. 13) erhält man wesentlich *Cumarinpropionsäure*



isocrotonsäure, $\text{OH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{H}$ (oder wahrscheinlicher $\text{OH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$). *Anisaldehyd* und Bernsteinsäure condensiren sich zu *Anisylisocrotonsäure*, $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ (neben H_2O und CO_2) und zu *Dianisylpentolsäure*, $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}(\text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{CH} : \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OCH}_3$, welch' letztere theilweise in Kohlensäure und Diani-

syltetrylen ($C_7H_7O \cdot CH:CH.$)₂ zerfällt (vergl. unten die Abhandlung No. 14).

Verhalten der Säuren bei der trockenen Destillation. I. Die einfach substituirtten Paraconsäuren geben: 1) eine um 1 CO₂ ärmere, einbasische $\beta\gamma$ - ungesättigte Säure, A. CH:CH.CH₂.CO₂H; 2) ein mit dieser Säure isomeres gesättigtes Lacton, A.CH.CH₂.CH₂



; 3) eine oder (bei der Methylparaconsäure) mehrere mit der angewandten Lactonsäure isomere zweibasische, ungesättigte Säuren, welche offenbar als Anhydride überdestilliren. (Vergl. auch *diese Berichte* XX, 3179.) — II. Die aus Brenzweinsäure bereiteten Lactonsäuren zerfallen bei der Destillation der Hauptmenge nach in Kohlensäure und ungesättigte Kohlenwasserstoffe, zum kleinen Theil in den Aldehyd und Brenzweinsäure, aus welchen sie entstanden, und geben als Nebenproducte ungesättigte einbasische Säuren und Lactone. — III. Die der aromatischen Reihe angehörigen Paraconsäuren liefern ausser den genannten Zersetzungsproducten noch Naphtalinderivate (z. B. α -Naphtol aus Phenylisocrotonsäure, vergl. *diese Berichte* XVIII, Ref. 228). — Es folgen die einzelnen Untersuchungen.

1. **Acetaldehyd und Bernsteinsäure**, von Ignaz Fränkel, Seite 18—42. Aus Acetaldehyd, bernsteinsaurem Natrium und Essigsäureanhydrid entsteht **Methylparaconsäure**, CH₃.CH.CH(CO₂H).CH₂.COO, welche aus Benzol in Nadeln und Blättchen anschießt, bei 78—79° und nach dem Wiedererstarren bei 83—84° schmilzt; sie ist in den üblichen Mitteln leicht löslich und liefert, in der Kälte neutralisirt, Salze der Formel C₆H₇O₄R', beim Kochen mit Basen dagegen methylitamaure Salze, C₆H₈O₅R'₂. Folgende Salze wurden dargestellt: (C₇H₇O₄)₂Ba + 3¹/₂H₂O in leichtlöslichen Nadelchen; (C₇H₇O₄)₂Ca + 2¹/₂H₂O äusserst löslich; C₇H₇O₄Ag, Prismen aus heissem Wasser; C₆H₈O₅Ba + 3H₂O krystallinisch; C₆H₈O₅Ca + 3H₂O Nadelchen; C₆H₈O₅Ag₂ flockig. Bei der Destillation der Säure erhält man ausser unveränderter Substanz und Valerolacton (Sdp. 204—206°) Aethylidenpropionsäure, Methylitaconsäure und Methylcitraconsäure, welche folgende Eigenschaften besitzen:

1. **Aethylidenpropionsäure**, CH₃.CH:CH.CH₂.CO₂H. Nachdem die mit Soda alkalisch gemachte Lösung der Destillationsproducte durch Schütteln mit Aether von Valerolacton befreit worden ist, wird sie mit Schwefelsäure angesäuert und mit Aether wiederholt extrahirt. Die öligen Extracte werden mit Dampf destillirt und das saure Destillat mit Baryt neutralisirt, zur Krystallisation eingeengt und heiss von dem sich abscheidenden methylcitraconsauren Baryum

(siehe weiter unten) abfiltrirt, welches in der Hitze viel schwerer als in der Kälte löslich ist. Aus dem Filtrat gewinnt man durch weiteres Einengen das Barytsalz der Aethylidenpropionsäure, welche bei 193—194° siedet, sich in 10—12 Th. Wasser löst und Hydrosorbin-säure-ähnlich riecht. [Salze: $(C_5H_7O_2)_2Ba$, Nadelchen; $(C_5H_7O_2)_2Ca + H_2O$ und $C_5H_7O_2Ag$, Blättchen.] Die Säure addirt Bromwasserstoff und Brom, wobei γ -Bromvaleriansäure¹⁾ resp. Dibromvaleriansäure (Oele) entstehen, und ist möglicherweise mit der Propylidenessigsäure von Zincke und Küster (*diese Berichte* XXII, 495) identisch.

2. Methylcitraconsäure, $CH_3 \cdot CH_2C(CO_2H) \cdot CH : CO_2H$, wird aus ihrem oben erwähnten Barytsalz durch Salzsäure und Ausschütteln mit Aether gewonnen, krystallisirt in Prismen vom Schmp. 100—101°, löst sich in Wasser, Benzol und Chloroform, ist leicht mit Dampf flüchtig, anhydrisirt sich schon bei ziemlich niedriger Temperatur (70°) und liefert die Salze $C_6H_6O_4Ca + H_2O$ (Blätter), $C_6H_6O_4Ba + 4H_2O$ (Nadelchen), $C_6H_6O_4Ag$, Nadelchen.

3. Methylitaconsäure, $CH_3 \cdot CH : C \cdot (CO_2H)CH_2 \cdot CO_2H$, wird gewonnen, wenn man den sauren Destillationsrückstand, aus welchem die unter 1 und 2 genannten Säuren abgeblasen worden sind, einengt und den entstandenen Krystallbrei mit Chloroform von unveränderter Methylparaconsäure befreit, wobei Methylitaconsäure zurückbleibt. Letztere krystallisirt aus heissem Wasser in Prismen, schmilzt bei 166—167°, ist viel schwerer löslich als die Methylcitraconsäure und nicht mit Dampf flüchtig. Die Beziehungen zwischen diesen beiden Isomeren sind durchweg den zwischen Citra- und Itaconsäure herrschenden analog, so dass jenen Säuren wahrscheinlich die beigegeführten Constitutionsformeln zukommen. Salze der Methylitaconsäure: $C_6H_6O_4Ca + H_2O$ (Blättchen); $C_6H_6O_4Ba + \frac{1}{2}H_2O$ (radialfaserige Kugeln; $C_6H_6O_4Ag_2$ (Pulver). — Die Methylcitraconsäure wird durch Erhitzen mit Wasser auf 150° in Methylitaconsäure übergeführt und letztere durch Destillation grossentheils in Methylcitraconsäure verwandelt. Beide Isomeren gehen durch Reduction mit Natriumamalgam in Huggenberg's Aethylbernsteinsäure $C_6H_{10}O_4$ (Schmp. 98—99°) über. — Methylcitraconsäure wird durch Salpetersäure zu einer aus heissem Wasser krystallisirbaren Verbindung vom Schmp. 194—196° (wahrscheinlich Methylmesaconsäure) oxydirt.

2. Chloral und Bernsteinsäure, von Harry East Miller, S. 43—55. Dass aus den genannten Substanzen Trichlormethylparaconsäure, $CCl_3 \cdot CH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O$ entsteht, welche durch Baryt in das Baryumsalz der Isocitronensäure,

¹⁾ Geht durch Kochen mit Wasser in Valerolacton über.

$\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ übergeht, und dass durch Säure aus diesem Salz eine Lactonsäure, $\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})\text{CH}(\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COO})$ (Lactoisocitronensäure, $\beta\gamma$ -Butyrolactondicarbonensäure) abgetrennt wird, ist bereits in *diesen Berichten* XX, 3181 kurz mitgeteilt worden. Nachzutragen ist Folgendes. Salze: 1) der Trichlormethylparaconsäure: $(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_3\text{O}_4)_2\text{Ca} + 2\text{H}_2\text{O}$, Prismen; $(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_3\text{O}_4)_2\text{Ba}$, krystallinisch; $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_3\text{O}_4\text{Ag}_2$, Nadeln; 2) der Isocitronensäure, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2\text{Ca}_3 + \text{H}_2\text{O}$, pulvrig; $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2\text{Ba}_3 + \text{H}_2\text{O}$, schwerlöslich; $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Ag}_3$, amorph; 3) der Lactoisocitronensäure: $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_6\text{Ca} + 3\text{H}_2\text{O}$, Nadeln; $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_6\text{Ba}$, gummiförmig; $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_6\text{Ag}_2$, amorph. — Die Trichlormethylparaconsäure wird: 1) durch Zinkstaub und Essigsäure fast quantitativ zu Dichlormethylparaconsäure: $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_2\text{O}_4$ (aus Wasser in Prismen vom Schmp. 142°) reducirt und 2) bei der Destillation grösstentheils unter Verkohlungs- und Salzsäureentwicklung zersetzt, während circa $\frac{1}{3}$ unzersetzt überdestillirt.

3. Propionaldehyd und Bernsteinsäure, von Alfred Delisle, S. 56—68. Verfasser erhielt aus diesen Substanzen unter den eingangs geschilderten Bedingungen, Aethylparaconsäure, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{H})\text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{O}$, welche aus Wasser in Nadeln vom Schmp. 85° , aus Benzol in Blättchen anschießt, mit Wasserdampf nicht flüchtig ist, die Salze: $\text{C}_7\text{H}_9\text{O}_4\text{Ag}$ (Nadeln); $(\text{C}_7\text{H}_9\text{O}_4)_2\text{Ca} + 2\text{H}_2\text{O}$, Nadeln; $(\text{C}_7\text{H}_9\text{O}_4)_2\text{Ba} + 2\text{H}_2\text{O}$ (Prismen) liefert und durch Kochen mit starken Basen die Salze der Aethylitamsäure: $(\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_5)\text{Ca} + 5\text{H}_2\text{O}$ [Nadeln], $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_5\text{Ba} + 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_5\text{Ag}_2$ [amorph], giebt. Bei der Destillation der Aethylparaconsäure wurde Caprolacton und eine mit der Hydrosorbinsäure $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2$ identische Säure beobachtet.

4. Butyraldehyd und Bernsteinsäure, von Albrecht Schmidt, S. 68—86. Aus den genannten Substanzen entsteht Propylparaconsäure, und diese kann man in Heptylensäure und Heptolacton verwandeln, wie Verfasser bereits in *diesen Berichten* XX, 3180, kurz mitgeteilt hat. Zur Ergänzung jener Notiz diene Folgendes. Salze der Propylparaconsäure: $(\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_4)_2\text{Ca} + 2\text{H}_2\text{O}$, Warzen; $(\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_4)_2\text{Ba}$, Pulver; $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_4\text{Ag}$, Nadeln; Salze der Propylitamsäure (durch Kochen der Propylparaconsäure mit starken Basen erhältlich): $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_5\text{Ca} + 5\text{H}_2\text{O}$, Nadelchen; $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_5\text{Ba} + 2\text{H}_2\text{O}$, Schuppen; $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_5\text{Ag}_2$, käsigt. Salze der Heptylensäure: $(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_2)_2\text{Ba}$ und $(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_2)\text{Ca} + \text{H}_2\text{O}$, Blättchen; $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_2\text{Ag}$, käsigt. Diese Säure verbindet sich mit Bromwasserstoff zu γ -Bromheptylsäure, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CHBr}(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\text{H}$ (Oel), welche durch kochendes Wasser in Heptolacton übergeht. Letzteres giebt beim Kochen mit starken

Basen Salze der γ -Oxyheptylsäure: $[(C_7H_{13}O_3)_2Ba]$, in Wäzchen; $C_7H_{13}O_3Ag$, käsig; die freie Säure, ein saurer, wasserlöslicher Syrup und geht schon im Exsiccator grossentheils in das Lacton zurück. — Ausser der Heptylsäure und dem Heptolacton tritt bei der Destillation der Propylparaconsäure etwa 1—1.5 pCt. Propylitaconsäure $C_3H_7 \cdot CH : C(CO_2H)CH_2CO_2H$ auf, welche aus heissem Wasser in Prismen vom Schmp. 159° anschiesst und ein krystallisirtes Salz $C_8H_{10}O_4Ba + 1\frac{1}{2}(?)H_2O$ liefert.

5. Isobutyraldehyd und Bernsteinsäure, von Adolf Zanner, S. 86—96. Analog den in Abhdlg. 4 genannten Substanzen wurden folgende Körper erhalten. *i*-Propylparaconsäure, aus heissem Benzol in Blättchen vom Schmp. $68—69^{\circ}$, giebt die Salze: $(C_8H_{11}O_4)_2Ba + 3H_2O$, Tafeln; $(C_8H_{11}O_4)_2Ca + 2H_2O$, Nadeln; $(C_8H_{11}O_4)Ag$, Nadeln. Salze der *i*-Propylitamsäure: $C_8H_{12}O_5Ba + 2H_2O$, Nadeln; $C_8H_{12}O_5Ag_2$, krystallinisch. *i*-Heptylsäure, ein Oel vom Sdp. 217° , liefert die in Nadeln anschliessenden Salze: $(C_7H_{11}O_2)_2Ba$, $(C_7H_{11}O_2)_2Ca + 1\frac{1}{2}H_2O$, $C_7H_{11}O_2Ag$. γ -Brom-*i*-heptylsäure ist ein Oel; *i*-Heptolacton (Dimethyl-Valerolacton), ein Oel, siedet bei $224—225^{\circ}$ (uncorr.) und giebt die Salze der Oxy-*i*-heptylsäure: $(C_7H_{13}O_2)_2Ba$ (Kruste) und $C_7H_{13}O_2Ag$ (Fällung).

6. Valeraldehyd und Bernsteinsäure, von August Schneegans, S. 97—108. Analog den vorangehenden wurden folgende Verbindungen bereitet. *i*-Butylparaconsäure, $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot COO$, aus heissem Wasser in Nadeln vom Schmp. $124—125^{\circ}$, leicht löslich in Aether, Alkohol, Chloroform, Ligroin, sublimirbar; liefert die Salze: $C_9H_{13}O_4Ag$ (flockig), $(C_9H_{13}O_4)_2Ca + 2H_2O$ (Nädelchen), $(C_9H_{13}O_4)_2Ba + 3H_2O$ (rhom-bische Prismen), $(C_9H_{13}O_4)_2Zn + 1\frac{1}{2}H_2O$, Nadeln. Die *i*-butylitamsauren Salze: $C_9H_{14}O_5Ba$, $C_9H_{14}O_5Ag_2$ und $C_9H_{14}O_5Ca$ sind sämmtlich in heissem Wasser weniger löslich als in kaltem und nicht krystallisirbar. *i*-Octylensäure, $(CH_3)_2CH \cdot CH_2CH : CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, siedet bei $231—232^{\circ}$, ist mit Wasserdampf flüchtig; giebt die Salze $C_8H_{13}O_2Ag$ (flockig); $(C_8H_{13}O_2)_2Ba$, $(C_8H_{13}O_2)_2Zn$; $(C_8H_{13}O_2)_2Pb$. γ -Brom-*i*-octylsäure, $C_8H_{15}BrO_2$, ein Oel, giebt mit Sodalösung *i*-Octolacton, $C_8H_{14}O$ (ölig), und dies liefert mit Baryt γ -oxy-*i*-octylsaurer Baryum (gummiartig). *i*-Butylitaconsäure, $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH : C(CO_2H)CH_2 \cdot CO_2H$, krystallisirt aus Wasser in concentrisch angeordneten Aggregaten vom Schmp. 162° .

7. Valeraldehyd und Brenzweinsäure, von Franz Feist, S. 107—125. Das Verfahren ist dem in den vorangehenden Arbeiten befolgten analog. Erhalten wurden 2 Methyl-*i*-butylparaconsäuren,

$C_{10}H_{16}O_4$, nämlich: I. Die α -Säure, $(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH(CO_2H)CH \cdot (CH_3)CO \cdot O$, schmilzt bei 142° , krystallisirt aus Wasser in Blättchen, aus Benzol in Nadeln, ist nicht mit Wasserdampf flüchtig, giebt die Salze: $(C_{10}H_{15}O_4)_2Ba + 2H_2O$, Nadelchen; $(C_{10}H_{15}O_4)_2Ca + 2H_2O$, undeutlich krystallinisch und $C_{10}H_{15}O_4Ag$, Kryställchen, liefert mit starken Basen die α -methyl-*i*-butylitamalsäuren Salze: $C_{10}H_{16}O_5Ba + 2H_2O$ (pulvrig); $C_{10}H_{16}O_5Ca + 2H_2O$ (pulvrig); $C_{10}H_{16}O_5Ag_2$ (Fällung) und giebt bei langsamer Destillation: 1) *i*-Butylbutylen, C_8H_{16} (Oel vom Sdp. $111.5-112.5^\circ$), als Hauptproduct; 2) Methyl-*i*-butylbutyrolacton, $C_9H_{10}O_2$ (sehr wenig), welches durch Baryt in oxynonylsaures Salz, $(C_9H_{17}O_3)_2Ba$ (Syrup) verwandelt wurde; 3) etwas Valeraldehyd; 4) α -*i*-Nonylsäure, $(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CH(CH_3)CO_2H$, welche bei $235-240^\circ$ destillirt und die Salze: $(C_9H_{15}O_2)_2Ca + 3H_2O$ (monosymmetrische Nadeln) und $C_9H_{15}O_2Ag$ (Flocken) liefert. II. Die β -Säure, $(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH \cdot C(CH_3)(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot COO$, schmilzt bei 83° , krystallisirt in monosymmetrischen Prismen oder Tafeln, und giebt die Salze: $(C_{10}H_{15}O_4)_2Ba + 4H_2O$ (Prismen); $(C_{10}H_{15}O_4)_2Ca + 2H_2O$ (Krystalle); $C_{10}H_{15}O_4Ag$ (Blätter) und die β -methyl-*i*-butylitamalsäuren Salze: $C_{10}H_{16}O_5Ca + H_2O$, $C_{10}H_{16}O_5Ba$, $C_{10}H_{16}O_5Ag_2$. Von den Destillationsproducten der β -Säure wurde nur die flüchtige Säure (β -*i*-Nonylsäure) und zwar als $(C_9H_{15}O_2)_2Ca + 3H_2O$ (Nadeln) und $C_9H_{15}O_2Ag$ (Flocken) charakterisirt.

8. Oenanthol und Bernsteinsäure, von A. Schneegans (siehe diese Berichte XVIII, Ref. 144).

9. Oenanthol und Brenzweinsäure, von Rudolf Riechelmann, S. 126—142. Es entstehen ebenfalls (vergl. oben No. 7) 2 isomere Säuren und zwar Methylhexylparaconsäuren (α und β).

I. Die α -Säure schmilzt bei 101.5° , krystallisirt aus Wasser und Schwefelkohlenstoff in Blättchen, aus Aether-Ligroin in Nadeln, giebt die Salze: $(C_{12}H_{19}O_4)_2Ca + 5H_2O$ (Büschel); $(C_{12}H_{19}O_4)_2Ba + 3H_2O$ (Nadeln); $C_{12}H_{19}O_4Ag$ (Nadelchen) und die α -methylhexylitamalsäuren Salze: $C_{12}H_{20}O_5Ca + 2H_2O$ (Pulver); $C_{12}H_{20}O_5Ba + 2H_2O$ (Pulver); $C_{12}H_{20}O_5Ag_2$ (Flocken). Bei der Destillation der Säure wurden Decylen (Hexylbutylen), $C_{10}H_{20}$, vom Sdp. $160-161^\circ$ (das Dibromür $C_{10}H_{20}Br_2$ ist ein Oel), Brenzweinsäure, Oenanthol und unveränderte Substanz erhalten.

II. Die β -Säure schmilzt bei 83° , schießt aus Schwefelkohlenstoff in würfelartigen Krystallen an, giebt die Salze: $(C_{12}H_{19}O_4)_2Ca$

+ 2 H₂O (Nadeln); (C₁₂H₁₉O₄)₂Ba + 3 H₂O (Prismen); C₁₂H₁₉O₄Ag (Nadeln) und die β -methylhexylitamalsäuren Salze: C₁₂H₂₀O₅Ba (eventuell + 1 H₂O) und C₁₂H₂₀O₅Ca (pulvrig); C₁₂H₂₀O₅Ag₂ (flockig).

10. Benzaldehyd und Bernsteinsäure, von Rudolf Fittig, S. 142—144 (siehe *diese Berichte* XVI, 406 und XVIII, 228 Ref.). Die Phenylparaconsäure enthält in der That $\frac{1}{4}$ Mol. Krystallwasser und schmilzt bei 99°. Die während des Entwässerns nicht geschmolzene Säure schmilzt erst bei 121°; nach dem Wiedererstarren im Capillarrohr schmilzt sie aber constant schon bei 106°; bringt man jedoch in die flüssige Probe, welche sogar 115° warm sein kann, ein Körnchen fester Säure, so erstarrt allmählich die ganze Menge und wird nun erst wieder bei 121° flüssig.

11. Benzaldehyd und Brenzweinsäure, von Louis Liebmann, S. 257—275. Es entstehen ebenso wie bei den weiter oben angeführten Versuchen (siehe unter 9 u. s. w.) zwei isomere Säuren, nämlich α - und β -Methylphenylparaconsäure.

I. Die α -Säure (d. i. Penfield's Phenylhomoparaconsäure, *diese Berichte* XVI, Ref. 409) vom Schmp. 177°, krystallisirt monoklin, giebt die krystallisirten Salze: (C₁₂H₁₁O₄)₂Ba + H₂O und (C₁₂H₁₁O₄)Ca + H₂O, reagirt nicht mit Bromwasserstoff entgegen Penfield's Angabe (loc. cit.), liefert bei der trocknen Destillation ausser zersetzter Säure, Phenylbutylen und Benzaldehyd (loc. cit.) noch eine einbasische, ungesättigte, mit Wasserdampf flüchtige Säure (α -Methylphenylisocrotonsäure), ferner ein Lacton und Methylnaphtol. Die α -Phenylmethylisocrotonsäure, C₆H₅.CH:CH.CH(CH₃)CO₂H, krystallisirt aus Wasser in gezackten Blättchen vom Schmp. 110.5° und bildet ein Barytsalz, (C₁₁H₁₁O₂)₂Ba + H₂O (Nadeln), sowie ein öliges Additionsproduct mit Bromwasserstoff. — Das Methylnaphtol schießt aus siedendem Wasser in Nadeln vom Schmp. 89° an, giebt mit Eisenchlorid eine weisse, sehr allmählich gelb werdende und mit Chlorkalk eine grüne, bald gelb werdende Fällung und liefert mit Zinkstaub destillirt β -Methylnaphtalin vom Schmp. 37—38°.

II. Die β -Säure schmilzt bei 124.5°, ist in Wasser schwerer, in Alkohol leichter löslich als die α -Säure, bildet monokline Kryställchen, liefert die krystallisirten Salze: (C₁₂H₁₁O₄)₂Ba, (C₁₂H₁₁O₄)₂Ca + 2 H₂O und C₁₂H₁₁O₄Ag, resp. die β -methylphenylitamalsäuren Salze: C₁₂H₁₂O₅Ba und C₁₂H₁₂O₅Ca + H₂O (krystallisirt) und C₁₂H₁₂O₅Ag₂ (flockig) und addirt Bromwasserstoff, wobei die bei 149° schmelzende Säure C₁₂H₁₃BrO₄ entsteht, welche Penfield (loc. cit.) irrthümlich für ein Derivat der α -Säure gehalten hat. Durch trockene Destillation der β -Methylphenylparaconsäure treten auf neben unzersetzter Säure: 1) β -Methylphenylisocrotonsäure; 2) etwas Lacton; 3) etwas Benzaldehyd; 4) β -Methyl- α -naphtol und als

Hauptproduct: Phenylbutylen. — 1) Die β -Methylphenylisocrotonsäure, $C_6H_5 \cdot CH : C(CH_3)CH_2CO_2H$, krystallisirt aus Wasser in Täfelchen vom Schmp. $112-113^\circ$, liefert ein Salz $(C_{11}H_{11}O_2)_2Ba$ (Nadeln) und ein öliges HBr-Additionsproduct; 2) das Lacton-Phenylisovalerolacton, $C_6H_5 \cdot CH \cdot CH(CH_3)CH_2COO$ (Oel), wurde durch das Salz, $(C_{11}H_{13}O_3)_2Ba$ (Syrup) nachgewiesen; 3) β -Methyl- α -naphtol, $C_{11}H_{10}O$, krystallisirt aus heissem Wasser in Nadeln vom Schmp. 92° , giebt mit Eisenchlorid eine weisse, erst allmählich gelb werdende und mit Chlorkalk eine grüne, bald gelb werdende Fällung (während α -Naphtol mit $FeCl_3$ einen weissen, allmählich grau werdenden und mit Chlorkalk einen schnell veränderlichen violetten Niederschlag giebt) und wird durch glühenden Zinkstaub zu β -Methylnaphtalin vom Schmp. $37-38^\circ$ reducirt; 4) das erhaltene Phenylbutylen siedet bei 181° , giebt ein öliges Dibromid und ist wahrscheinlich $C_6H_5 \cdot CH : CH(CH_3)_2$. (Vergl. die obenstehende Einleitung Fittig's zu diesen Arbeiten.)

12. Salicylaldehyd und Bernsteinsäure, von Gibson Dyson, S. 275—284. Das Einwirkungsproduct ist Dicumarin, $C_{18}H_{10}O_4$, (Formel siehe in der Einleitung), welches aus Eisessig in hellgelben Nadeln anschießt und über 330° schmilzt. Es geht durch Auflösen in kochendem Alkali und Behandeln mit Natriumamalgam (bis eine Probe mit Salzsäure eine Fällung giebt, die sich völlig in Soda löst)

in Hydrodicumarinsäure, $C_6H_4 \begin{cases} O-CO \\ | \\ CH : C-CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH \end{cases}$ über. Letztere wurde durch das schwerlösliche Salz $(C_{18}H_{13}O_5)_2Ba + xH_2O$ gereinigt und aus verdünntem Alkohol in Nadeln erhalten; sie zerfällt bei 130° in Wasser und Hydrodicumarin, $C_{18}H_{12}O_4$, welches aus Chloroform in Krystallen vom Schmp. 256° anschießt und ein krystallisiertes Bromproduct, $C_{18}H_{11}BrO_4$, liefert. Bei weiterer Einwirkung von Natriumamalgam auf die Dihydrodicumarinsäure entsteht Tetrahydrodicumarsäure, $[HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H)]_2$, welche man durch das Kalksalz, $C_{18}H_{16}O_6Ca + 6H_2O$, (Nadeln) reinigt und aus verdünntem Eisessig krystallisirt; sie zerfällt bei 100° in Wasser und Tetrahydrodicumarin, $C_{18}H_{14}O_4$, welches sich aus Chloroform in Nadeln vom Schmp. $222-224^\circ$ abscheidet, nach Cumarin riecht und mit Zwenger's Hydrocumarin in den Eigenschaften völlig übereinstimmt, während Zwenger's Hydrocumarinsäure mit obiger Tetrahydrodicumarsäure zwar isomer, aber anscheinend nicht identisch ist.

13. Salicylaldehyd und Brenzweinsäure, von Henry C. Brown, 285—292. Man erhält, wie in der Einleitung (siehe oben) angegeben worden ist, 2 Producte: Cumarinpropionsäure und Oxyphenylmethyl-

phenylisocrotonsäure. Zur Gewinnung derselben wird die Reaktionsmasse mit heissem Wasser behandelt, nach dem Erkalten direct mit Aether ausgeschüttelt, das dicke, ölige Aetherextract durch Dampf von Salicylaldehyd befreit, der Rückstand mit Sodalösung geschüttelt, aus der filtrirten alkalischen Lösung die gebildeten Säuren durch Ansäuern freigemacht und mit Aether aufgenommen. Aus letzterem scheidet sich die den Hauptbestandtheil bildende, in Aether ziemlich schwerlösliche Cumarinpropionsäure, $C_{12}H_{10}O_4$, entweder direct ab oder sie wird dem Aetherextract durch wiederholtes Auskochen mit Wasser entzogen. Diese Säure krystallisirt aus Wasser in Blättern vom Schmp. 171° , liefert die Salze $(C_{12}H_9O_4)_2Ba + 3H_2O$, $(C_{12}H_9O_4)_2Ca + 5H_2O$ (krystallinisch), $C_{12}H_9O_4Ag$ (flockig), giebt bei der trocknen Destillation Aethylcumarin, $C_{11}H_{10}O_2$ (aus Alkohol in Krystallen vom Schmp. $70-71^{\circ}$, nach Cumarin riechend) und wird durch Natriumamalgam reducirt zu *o*-Oxyphenyldimethylbernsteinsäure, $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CH_3)CO_2H$ (aus Wasser in Krystallen vom Schmp. $145-150^{\circ}$), welche bei 120° in das amorphe Anhydrid $C_{12}H_{12}O_4$ übergeht und die amorphen Salze $C_{12}H_{12}O_5Ba$, $C_{12}H_{12}O_5Ca$ und $C_{12}H_{12}O_5Ag_2$ bildet. — Die Oxyphenylmethylisocrotonsäure krystallisirt aus Schwefelkohlenstoff oder Benzol-Ligroin in Blättern vom Schmp. 73° und giebt die Salze $(C_{11}H_{11}O_3)_2Ba + 4H_2O$ (Nadeln), $(C_{11}H_{11}O_3)_2Ca$ (erhärtender Syrup) und $C_{11}H_{11}O_3Ag$ (Flocken).

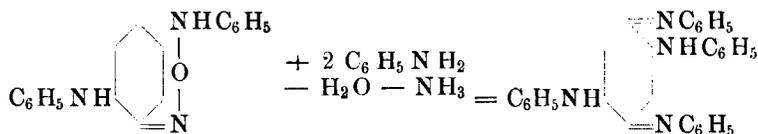
14. Anisaldehyd und Bernsteinsäure, von Johannes Politis, 293—309. Man erhält, wie in der Einleitung (s. oben) angegeben worden ist, folgende 3 Producte. — 1. Anisylisocrotonsäure, $C_{11}H_{12}O_3$, löst sich (im Gegensatz zu der Dianisylpentolsäure) in kochendem Wasser, schießt alsdann in Blättern vom Schmp. 106.5° an, bildet die Salze $(C_{11}H_{11}O_3)_2Ba + 3H_2O$ (Blätter), $C_{11}H_{11}O_3Ca + 2H_2O$ (Nadeln), $C_{11}H_{11}O_3Ag$, addirt nicht oder schwierig Wasserstoff und wird durch Brom in Schwefelkohlenstoff in ein Dibromür (Krystallpulver) verwandelt, welches an der Luft allmählich vollständig in Bromwasserstoff und Anisylbrombutyrolacton $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot COO$ (aus Chloroform oder Eisessig in monosymmetrischen Blättchen vom Schmp. 118.5°) zerfällt und in essigsaurer Lösung durch Natriumamalgam zu Anisylbutyrolacton (aus Wasser oder Aether-Ligroin in Blättchen vom Schmp. 53.5°) reducirt wird. — 2. Dianisylpentolsäure $C_{19}H_{18}O_4$ krystallisirt aus Eisessig in gelben Nadeln vom Schmp. 160° , giebt die Salze $(C_{19}H_{17}O_4)_2Ba + 2H_2O$ und $(C_{19}H_{17}O_4)_2Ca + 3H_2O$ (Blättchen), $C_{19}H_{17}O_4Ag$, und ein tribromirtes Lacton $C_{19}H_{17}Br_3O_4$ (aus Chloroform Krystalle vom Schmelz- und Zersetzungspunkt 140°) und wird in alkalischer Lösung durch Natrium-

amalgam reducirt zu Dianisylpentylensäure $C_7H_7O \cdot CH:CH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot C_7H_7O$ (aus Schwefelkohlenstoff in Nadeln vom Schmp. 111°). Salze der letzteren: $(C_{19}H_{19}O_4)_2Ca + 2H_2O$ (Sterne), $C_{19}H_{19}O_4Ag$ (Pulver). Mit Brom in Schwefelkohlenstofflösung giebt die Dianisylpentylensäure ein krystallinisches Additionsproduct, welches beim Lösen in Eisessig in Bromwasserstoff und Dianisylbrompentalacton $C_7H_7O \cdot CHCHBr \cdot CH \cdot CH_2 \cdot C_7H_7O$ (Nadeln vom Schmp.



136°) zerfällt. Dieses lässt sich durch Natriumamalgam zu Dianisylpentalacton $C_{19}H_{20}O_4$ (aus Eisessig in Prismen vom Schmp. 83°) reduciren. — 3. Dianisyltetrylen $C_{18}H_{18}O_2$, krystallisirt aus Benzol in farblosen, violett fluoescirenden Krystallen, schmilzt zusammen bei 225° , wird aber erst völlig klar bei $235\text{--}238^\circ$, lässt sich auch bereiten durch Destillation der Dianisylpentolsäure mit Kalk und giebt in Schwefelkohlenstoff ein Tetrabromid $C_{18}H_{18}Br_4O_2$, welches sich als weisses krystallinisches Pulver abscheidet. Gabriel.

Untersuchungen über Nitrosobasen (vergl. auch *diese Berichte* XXI, Ref. 227). 1. Ueber *p*-Nitrosodiphenyl-*m*-phenylendiamin von Otto Fischer und Eduard Hepp (*Lieb. Annal.* 255, 144—147). *p*-Nitrosodiphenyl-*m*-phenylendiamin $C_{18}H_{15}N_3O$ (Constitution siehe weiter unten) wird erhalten, wenn man Calm's Diphenyl-*m*-phenylendiamin in 10 Theilen Aether-Alkohol mit 1 Theil Amylnitrit und dann unter Kühlung mit 1 Theil alkoholischer Salzsäure versetzt, das sich abscheidende Chlorhydrat (rothe Nadeln) der Nitrosobase in Alkohol löst und Ammoniak sowie Wasser hinzufügt. Die Base krystallisirt aus Benzol in braunrothen, blau schillernden Prismen. Sie wird reducirt zu Amidodiphenyl-*m*-phenylendiamin $C_6H_3(NHC_6H_5)(NHC_6H_5)NH_2$ [= 1:3:4], welches aus Benzol in Nadeln vom Schmp. 107° anschießt, und giebt beim Erhitzen mit 1 Theil salzsaurem Anilin und 2—3 Theilen Anilin auf 110° ein Azophenin $C_{30}H_{24}N_4$ gemäss der Gleichung:



Verfasser haben ferner analog dem Naphtophenazin (*diese Berichte* XX, 2473) das bei 275° schmelzende α - β -Naphtazin aus Nitroso- α -naphtylamin, sowie freiem und salzsaurem α -Naphtylamin bereitet.

2. Ueber das β -Nitroso- α -naphtylamin von Arthur Harden (*Lieb. Annal.* 255, 148—162). Diese Base wurde durch halbstündiges Erhitzen einer innigen Mischung von 10 g β -Nitroso- α -naphtol, 20 g

Salmiak und 50 g Ammoniumacetat auf 100° unter häufigem Zusatz von Ammoniumcarbonat (20 g im Ganzen) bereitet. Das mit Wasser ausgekochte Product wird aus circa 250 ccm siedendem Benzol umkrystallisirt, wobei man die Nitrosobase in cantharidengrün glänzenden Krystallen gewinnt. (Salze: $C_{10}H_6(NH_2)(NO)HCl$, rothe Nadeln; $(C_{10}H_8N_2O)_2H_2PtCl_6$, hellroth, amorph; $C_{10}H_8N_2O \cdot H_2SO_4 + H_2O$, hellroth, krystallinisch; $C_{10}H_8O_2O \cdot NaOH$, hellbraune Warzen aus Alkohol). Durch Hydroxylamin wird die Base in das *o*-Naphtylendioxim $C_{10}H_6(NO)H_2$ vom Schmp. 149° übergeführt, durch Schwefelammonium zu *o*-Naphtylendiamin reducirt und durch Ferricyanalkalium zu *o*-Naphtylendioximanhydrid $C_{10}H_6N_2O$ oxydirt. — Versetzt man 2 g β -Nitroso- α -naphtylamin (in Alkohol) mit 2 g Kaliumnitrit (in Wasser), fügt 1 Mol. Salzsäure hinzu, kocht 5 Minuten auf dem Wasserbade und lässt erkalten, so scheidet sich in Warzen oder Nadeln ein Salz $4C_{10}H_6N_4O_4KH + 5H_2O$ ab, welches ziemlich leicht in Wasser löslich ist und bei 250° verpufft. Dies Salz liefert bei der Zersetzung mit starker Salzsäure Stickstoff, salpetrige Dämpfe und β -Nitroso- α -naphthol; durch verdünnte Schwefelsäure erhält man dagegen eine weisse, amorphe Fällung, welche sich schwer in heissem Alkohol und Wasser mit tiefrother Farbe löst und sehr heftig bei 111° (ev. auch 90°) verpufft; diese Fällung löst sich allmählich wieder auf, wenn man die mit überschüssiger Schwefelsäure versetzte Lösung des Kaliumsalzes auf dem Wasserbade erwärmt¹⁾, scheidet sich dann in Blättchen ab, krystallisirt aus Alkohol in Nadeln vom Schmp. 212—215°, ist beständig gegen Säuren, löst sich leicht in

Alkalien und besitzt die Formel $C_{10}H_6 \begin{matrix} \diagup N \diagdown \\ | \\ \diagdown N \diagup \end{matrix} (OH)$ (Silbersalz:

$C_{10}H_7N_3O \cdot AgNO_3$, amorph, explodirt bei 233°). — α -Nitroso- β -naphtylamin in alkoholischer Lösung wird 1) durch essigsaures Phenylhydrazin in der Kälte reducirt zu α -Azoxy- β -naphtylamin ($C_{10}H_6)_2(NH_2)N_2O$ (aus wässrigem Alkohol in rothen Nadeln vom Schmp. 121—122°), dagegen 2) durch salzsaures Phenylhydrazin in der Hitze nach der Gleichung: $C_{10}H_6(NH_2)NO + C_6H_5N_2 = N_2 + H_2O + C_{10}H_6(NH_2)(NHC_6H_5)$ in α -Phenyl-*o*-naphtylendiamin (aus Benzol in Nadeln vom Schmp. 161°) verwandelt — β -Nitroso- α -äthyl-naphtylamin $C_{10}H_6(NO)(NHC_2H_5) + H_2O$ (aus Alkohol in grünen Blättchen) bildet sich in schlechter Ausbeute aus β -Nitroso- α -naphthol und Aethylaminchlorhydrat, -acetat, und -carbonat (vergl. oben). — Aus Anilin und β -Nitroso- α -naphthol entsteht das bei 181° schmelzende β -Naphtochinondianilid.

¹⁾ Um den zerstörenden Einfluss der gleichzeitig entstehenden oxydirenden Substanzen zu vermeiden, fügt man zweckmässig etwas Eisenvitriol hinzu.

3. Ueber Phenyl-*p*-tolylamin, von Albert Reichold (*Lieb. Annal.* 255, 162—168). Das Phenyl-*p*-tolylnitrosamin krystallisirt aus Alkohol in hellgelben Tafeln vom Schmp. 45° und geht, nach dem Fischer-Hepp'schen Verfahren behandelt, in das isomere *p*-Nitrosophenyltolylamin über, welches aus Benzol in grünen Blättchen und Tafeln vom Schmp. 163° anschiesst. Letzteres liefert eine Nitrosoverbindung, C₁₃H₁₁N₃O₂ (aus Aether in Blättchen vom Schmp. 110°) und ein Acetylproduct, C₁₅H₁₄N₂O₂ (rothe Krystalle vom Schmp. 103°) und wird durch Phenylhydrazinchlorhydrat in Benzoldiazonitrosophenyltolylamin, C₁₉H₁₈N₄O (aus verdünntem Alkohol in gelben Blättchen vom Schmelz- und Zersetzungspunkt 125°), und durch Anilin und salzsaures Anilin in Methylazophenin, C₃₁H₂₆N₄ (aus Xylol in rothen Blättchen vom Schmp. 230°), verwandelt. Durch Reductionsmittel wird *p*-Nitrosophenyltolylamin in *p*-Amidophenyltolylamin, C₁₃H₁₄N₂, übergeführt, welches aus Aether in weissen Blättchen vom Schmp. 118° hinterbleibt und mit Benzaldehyd resp. Salicylaldehyd resp. *p*-Nitrobenzaldehyd unter Wasseraustritt zu den Verbindungen C₂₀H₁₈N₂ (gelbe Blättchen, Schmp. 139°), resp. C₂₀H₁₉N₂O (rothgelbe Krystalle, Schmp. 142°) resp. C₂₀H₁₇N₃O₂ (rothe Nadeln, Schmp. 130°) zusammentritt.

4. Ueber das *p*-Xylidin, von Ludwig Pflug (*Lieb. Annal.* 255, 168—176). Formyl-*p*-xylidin krystallisirt aus Wasser in Nadeln vom Schmp. 111—112°; Benzoyl-*p*-xylidin, aus Alkohol in Nadeln vom Schmp. 140°; Benzyliden-*p*-xylidin schießt aus Alkohol in Blättchen vom Schmp. 101—102° an und wird reducirt zu Benzyl-*p*-xylidin, einem Oele vom Sdp. 320—325°. *m*-Nitrobenzylidenxylidin schmilzt bei 126°. *p*-Xylochinon (Schmp. 125°), aus *p*-Xylidin, giebt mit Anilin das Dianilido-*p*-xylochinon (aus Alkohol in gelbbraunen Nadeln, Schmp. 264°). Monomethyl-*p*-xylidin hat den Sdp. 225—227° bei 735 mm Druck und die Dichte 0.962 und giebt ein rothgelbes, öliges Nitrosamin, welches in ätherischer Lösung durch alkoholische Salzsäure übergeht in *p*-Nitroso-*p*-methylxylidin. Diese Base krystallisirt aus Benzol oder Alkohol in grünen, bläulich schillernden Nadeln vom Schmp. 164°, wird reducirt zu Methylxylylendiamin, C₉H₁₄N₂ (Nadeln vom Schmp. 83°) und zerfällt durch siedende Natronlauge in Methylamin und *p*-Nitrosoxylenol, C₈H₉N₂O₂ [= C₆H₂(N¹O¹H)(C^{2,5}H₃)₂(O⁴)]. Letzteres bildet gelblich weisse Prismen vom Schmp. 165°, liefert mit Salmiak und Ammoniumacetat erhitzt (vergl. diese Berichte XX, 2474 und XXI, 684) das *p*-Nitrosoxylidin, C₈H₁₀N₂O (aus Aether oder Benzol in grünen Nadeln vom Schmp. 169°), und dieses giebt, mit Hydroxylaminchlorhydrat behandelt, *p*-Xylochinondioxim,

$C_6H_2(NO_2)_2(CH_3)_2$ (aus Alkohol in gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 254° . Das Dioxim lässt sich durch alkalische Ferricyankaliumlösung zu Dinitroxylol (Schmp. ca. 250°) oxydiren.

5. **Monomethyl-*o*-anisidin**, von Th. T. Best (*Lieb. Annal.* 255, 176—188). Die Nitrosoverbindung dieser Base ist ein Oel und lagert sich durch alkoholische Salzsäure in *p*-Nitrosomethyl-*o*-anisidin, $C_6H_3(OCH_3)(NHCH_3)NO$, um, welches aus Benzol in grasgrünen Blättchen vom Schmp. 110° anschießt, die Salze $C_8H_{10}N_2O_2 \cdot HCl$ (gelbgrüne Nadeln) und $(C_7H_{10}N_2O_2)_2H_2PtCl_6$ (braune Fällung) liefert, und durch Erhitzen mit Anilin und salzsaurem

Anilin in das Azophenin,
$$(1) \begin{array}{c} C_6H_5N \\ \parallel \\ C_6H_2 \\ \parallel \\ NHC_6H_5 \end{array} \quad (2) \begin{array}{c} NHC_6H_5 \\ \parallel \\ C_6H_2 \\ \parallel \\ C_6H_5NH \end{array} \quad (3) \begin{array}{c} NHC_6H_5 \\ \parallel \\ C_6H_2 \\ \parallel \\ NHC_6H_5 \end{array} \quad (4)$$
 (Blättchen vom Schmp. 241° aus Xylol) übergeht. Das *p*-Nitronitrosamin des Methyl-*o*-anisidins, $C_6H_3(OCH_3)(N[NO]CH_3)NO_2$, wird durch Eintragen von überschüssigem Natriumnitrit in gelöstes Methyl-*o*-anisidin erhalten und schießt aus verdünntem Alkohol in schwachgelben Nadeln vom Schmp. 138° an. Das *p*-Nitrosoanisylmethylamin wird durch Zinn und Salzsäure reducirt zu Methoxymonomethyl-*p*-phenylendiamin, $C_6H_3(NH\overset{1}{C}H_3)(N\overset{4}{H}_2)(O\overset{2}{C}H_3)$ (aus Ligroin in weissen Nadeln vom Schmp. $67—68^\circ$) und durch kochende Natronlauge in Methylamin und *p*-Nitrosogujacol, $C_6H_3(\overset{1}{O})(N\overset{4}{OH})(O\overset{2}{C}H_3)$, gespalten. Letzteres löst sich sehr wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether, bildet Nadeln, verpufft gegen $140—150^\circ$, liefert Metallsalze und wird durch Erhitzen mit Salmiak, Ammoniumacetat und -carbonat in *p*-Nitrosoanisidin, $C_6H_3(NH_2)(NO)(OCH_3)$ (grüne Krystalle vom Schmp. 107°), verwandelt. Durch Hydroxylaminchlorhydrat geht *p*-Nitrosomethyl-*o*-anisidin in Methoxychinondioxim, $C_6H_3(OCH_3)(NOH)_2$, über, welches in grauweißen Nadeln aus verdünntem Alkohol krystallisirt, bei 235° sich bräunt, bei 250° schmilzt und zerfällt und durch Ferricyankalium zu Dinitroanisol (Schmp. $94—96^\circ$) oxydirt wird.

6. **Zur Kenntniss des *p*-Amidodiphenylamins**, von Carl Heucke (*Lieb. Annal.* 255, 188—195). Die genannte Base wird am zweckmässigsten aus dem *p*-Nitrosodiphenylamin mittels alkoholischen Schwefelammoniums bereitet. Sie condensirt sich unter Wasseraustritt 1. mit Benzaldehyd zu Benzyliden-*p*-amidodiphenylamin, $C_{19}H_{16}N_2$, in grünen Blättchen aus Benzol oder Alkohol, Schmelzpunkt $107—109^\circ$, welches zu Benzyl-*p*-amidodiphenylamin, $C_{19}H_{18}N_2$ (gelbliche Blättchen vom Schmp. 124°), reducirt ist; 2. mit *p*-Nitro- resp. *m*-Nitro- resp. *o*-Oxybenzaldehyd zu rothen oder gelben Krystallen von *p*-Nitro-, bezw. *m*-Nitro- bezw.

o - Oxybenzyliden - p - amidodiphenylamin vom Schmp. 172° bzw. 123° bzw. 120°; 3. mit Cuminol zu $C_{22}H_{22}N_2$ (dunkelbraune Prismen vom Schmp. 132°; 4) mit Furfurol zu $C_{17}H_{14}N_2O$ (gelbe Krystalle, Schmp. 129°); 5. mit Phtalsäure zu Phtalamidodiphenylamin, $C_{20}H_{14}N_2O_2$ (grüne Nadeln, Schmp. 270°). p - Amidodiphenylamin wird ferner 1. durch Schwefelkohlenstoff in siedender alkoholischer Lösung verwandelt in $CS(NHC_6H_4 \cdot NHC_6H_5)_2$ (weisse Nadeln, Schmp. 180°), welches beim Kochen mit alkoholischem Quecksilberoxyd in eine um H_4 ärmere Verbindung $C_{25}H_{18}N_4S$ (blassgrüne Täfelchen, Schmp. 117°) übergeht; 2. durch Chinon in alkoholischer Lösung in eine schwarzrothe, über 360° schmelzende Verbindung $C_6H_2(O_2)(NHC_6H_4 \cdot NHC_6H_5)_2$ und 3. durch Bleisuperoxyd in kalter ätherischer Lösung in Phenylchondiimid (?), $C_{12}H_{10}N_2$, verwandelt, welches aus Holzgeist mit $3CH_4O$ in braunen Krystallen anschießt und bei 208° schmilzt.

Gabriel.

Ueber die Verbindungen der Raffinose mit Basen (Raffinosate), von K. Beythien und B. Tollens (*Lieb. Annal.* 255, 195 bis 213). (Vergl. die vorläufige Notiz in *diesen Berichten* XXII, 1047.) Aus der reinen Raffinose $C_{18}H_{32}O_{16} + 5H_2O$, welche $[\alpha]_D = 104^{\circ} 4'$ zeigt, wurden folgende Raffinosate dargestellt. $C_{18}H_{32}O_{16} \cdot 2SrO + H_2O$ (über Schwefelsäure getrocknet) wird bei 80° wasserfrei. $C_{18}H_{32}O_{16}BaO^1)$, $C_{18}H_{32}O_{16} \cdot 2BaO^1)$. $C_{18}H_{32}O_{16} \cdot 3CaO + 2H_2O$ wird bei 100° wasserfrei. $C_{18}H_{32}O_{16} \cdot 3PbO$. $C_{18}H_{31}O_{16}Na$ und $C_{18}H_{31}O_{16}Na + NaOH$.

Gabriel.

Ueber das Verhalten der invertirten Raffinose gegen Phenylhydrazin, von denselben (*Lieb. Annal.* 255, 214—216). Verfasser haben die aus schwach invertirter Raffinose entstehende linksdrehende Glycose, welche Tollens und Haedicke (*diese Berichte* XX, Ref. 367) nicht krystallisirt erhalten konnten, aber für Lävulose hielten, durch Ueberführung in das Osazon als solche nachgewiesen.

Gabriel.

Beobachtungen über die Schmelzpunkte der Osazone und über Phenylhydrazin-Arbeiten, von denselben (*Lieb. Annal.* 255, 217—221). Verfasser erinnert daran, dass der Schmelzpunkt der Osazone (und auch anderer beim Schmelzen zerfallender Substanzen) von der Schnelligkeit des Erhitzens abhängt; so schwankt z. B. der Schmelzpunkt des Raffinosazons von 185—205°. — Zur Darstellung der Osazone erhitzt man die Zuckerlösungen mit Phenylhydrazinacetat ohne sie zu verdampfen; dampft man dagegen ein,

¹⁾ Diese beiden Formeln werden unter Vorbehalt gegeben, weil die Baryt-Raffinosate schwer völlig zu reinigen sind.

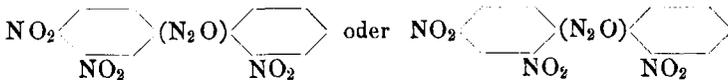
so entsteht, wie Verfasser zeigen, Acetylphenylhydrazin und könnte sich also event. dem Osazon beimischen. Tollens macht schliesslich auf die zerstörende Wirkung aufmerksam, welche Phenylhydrazin auf die Haut der Hände ausübt. Gabriel.

Ueber die Bildung von Milchsäure aus Raffinose und Rohrzucker mit Basen. Raffinose entsteht nicht aus Rohrzucker mit Kalk oder Strontian, von K. Beythien, E. Parkus und B. Tollens (*Lieb. Annal.* 255, 222—228). Durch 24 stündiges Kochen mit Strontian wurde aus Raffinose und mit Kalk aus Rohrzucker Milchsäure erhalten. — Beim Kochen von Rohrzucker mit Kalk oder Strontian entsteht keine Raffinose, denn das Product lieferte mit Salpetersäure keine Spur Schleimsäure. Gabriel.

Ueber Milchsäure aus Melasse, von denselben (*Lieb. Annal.* 255, 228—229). Die Menge der aufgefundenen Säure mag zuweilen bis $\frac{1}{2}$ pCt. der Melasse betragen. Gabriel.

Verbindungen des Alloxans mit den Pyrazolbasen, von Guido Pellizari (*Lieb. Annal.* 255, 230—251). Siehe diese Berichte XXII, Ref. 236 und 733. Gabriel.

Ueber Trinitroazoxy- und Trinitroazobenzole, von Heinrich Klinger und Johann Zuurdeeg (*Lieb. Annal.* 255, 310—338). Das Trinitroazoxybenzol von Schmidt (*Jahresber.* 1869, 674), welches aus Azoxybenzol und Salpeterschwefelsäure entsteht, ein gelbes Pulver vom Schmp. 152° darstellt und nach Petriew (*ebend.* 1870, 265) auch aus Azobenzol und Salpetersäure erhalten wird, hat sich bei der vorliegenden Untersuchung als Gemenge verschiedener nitrirter Azoxybenzole erwiesen, aus welchem Verfasser die beiden sehr schwerlöslichen Hauptbestandtheile, *o*- und *m*-Trinitroazoxybenzol, isolirt haben. Die Scheidung dieser beiden Körper ist, da sie fast gleiche Löslichkeit besitzen, schwierig und wird am besten mit Benzol oder Aceton vorgenommen. 1. *o*-Trinitroazoxybenzol,



ist schwer in Aether, Ligroin und Alkohol, besser in heissem Chloroform, Eisessig, Aceton etc., nicht in Wasser löslich, schmilzt bei 187 bis 188° und bildet farblose asymmetrische Prismen oder Tafeln.

2. *m*-Trinitroazoxybenzol $\text{NO}_2 \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{---} \quad \text{---} \\ \diagdown \quad \diagup \end{array} \text{N}_2\text{O} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{---} \quad \text{---} \\ \diagdown \quad \diagup \end{array} \text{NO}_2$ zeigt fast

die gleiche Löslichkeit wie die *o*-Verbindung, dagegen schmilzt es bei 175 — 176° und schießt in schwefelgelben, asymmetrischen Prismen an. — Aus der *o*-Verbindung (187 — 188°) werden durch theilweise

Reduction (mit 3—5 Mol. Zinnchlorür) erhalten amorphe rothe Substanzen, *o*-Nitranilin und *o*-Trinitroazobenzol vom Schmp. 220°, welches sich auch durch Reduction mit Schwefelammonium aus der Azoxyverbindung gewinnen lässt, gegen Oxydationsmittel sehr beständig ist und in gelben Nadeln anschießt. — Das *m*-Trinitroazoxybenzol liefert bei der Reduction mit Zinn (2 At.) und Salzsäure *m*-Trinitroazobenzol von 172—173° (aus Benzol in rothen Nadeln und Tafeln), ferner rothe, amorphe Körper und *m*-Nitranilin. — Die oben angegebenen Constitutionsformeln des *o*- und *m*-Trinitroazoxybenzols ergeben sich einestheils aus der eben erwähnten Bildung von *o*- resp. *m*-Nitranilin und andernteils aus der Beobachtung, dass beide Trinitroazoxybenzole durch weitere Nitrirung sowohl aus *o*- wie aus *p*-Mononitroazoxybenzol erhalten werden können. — Dieselben beiden Trinitroazoxybenzole erhält man ferner, wie die Verfasser zeigen, durch Nitrirung und Oxydation des *p*-Mononitroazobenzols. Diese Beobachtung steht allerdings im Widerspruche mit dem, was Janovsky (*diese Berichte* XVIII, 1133, *Monatsh. f. Chem.* 1885, 157, 455; 1886, 124 [*diese Berichte* XIX, Ref. 440]) über Nitrirung des *p*-Azohenzols berichtet hat; Verfasser weisen jedoch auf die Widersprüche zwischen den einzelnen Angaben dieses Forschers hin und neigen auf ihre Beobachtungen gestützt zu der Annahme, dass Janovsky's Trinitroazobenzole meist oder insgesamt Gemische von solchen mit Trinitroazoxykörpern gewesen sind. — Aus dem *p*-Dinitroazobenzol (Schmp. 216—220°) wurde durch kochende Salpetersäure *p*-Trinitroazoxybenzol erhalten, welches leichter löslich ist als die beiden oben genannten Isomeren und aus Benzol in asymmetrischen Krystallen vom Schmp. 136—137° anschießt.

Gabriel.

Ueber Azimidverbindungen, von Th. Zincke und C. Campbell (III. Mittheilung) (*Lieb. Ann.* 255, 339—356). Nachdem Zincke und Arzberger (*diese Berichte* XXII, Ref. 140, Note) auf die Unterschiede hingewiesen haben, welche zwischen den eigentlichen Azimiden (aus *o*-Diaminen und Salpetrigsäure) einerseits und den Oxydationsproducten der *o*-Amidoazoverbindungen resp. den Zersetzungsproducten der Diazimide dieser Azokörper andererseits bestehen, ist man durch die vorliegende Untersuchung zur Annahme berechtigt, dass es sich hier in der That um zwei isomere Reihen von Körpern handelt; dieselben wurden als Azimide und Pseudoazimide unterschieden und zwar wird in ersteren die Gruppe



angenommen (ungeachtet der von Griess erhaltenen Resultate), während in den Pseudoazimiden die Gruppe

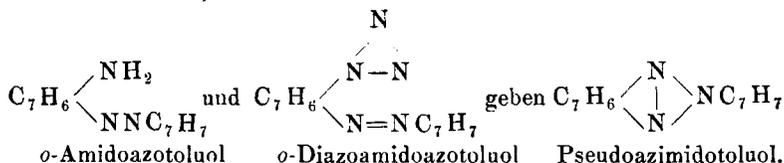


genommen wird (welche nach Griess in den Azimiden vorhanden sein soll). Die Verfasser sind zu einer derartigen Auffassung gelangt durch folgende Beobachtung: aus α -Amido- β -naphthylphenylamin $C_{10}H_6 \begin{matrix} \text{NH}_2 (\alpha) \\ \text{NH} C_6H_5 (\beta) \end{matrix}$ entsteht ein tertiäres Azimid, welches durchaus verschieden ist von dem isomeren Oxydationsproduct aus Benzolazo- β -naphthylamin $C_{10}H_6 \begin{matrix} \text{NH}_2 (\beta) \\ \text{N} : \text{N} C_6H_5 (\alpha) \end{matrix}$; ersteres addirt Jodalkyl und liefert eine Azammoniumverbindung, während das letztere sich nicht mit Jodalkyl verbindet. — Die Azimide entstehen also aus Salpetrigsäure und *o*-Diaminen, z. B.:



sie tauschen ihren Imidwasserstoff gegen Metalle, Säureradiale und Alkyle aus und sind in gewissem Sinne secundäre Basen, aus welchen tertiäre Basen und Ammoniumverbindungen erhältlich sind.

Die Pseudoazimide dagegen zeigen keinen basischen Charakter, verhalten sich nicht wie tertiäre Basen und entstehen durch Oxydation der *o*-Amidoazokörper, sowie durch Spaltung der aus diesen darstellbaren Diazoimide; z. B.:



Der Beschreibung der Versuche sei vorausgeschickt, dass die Einwirkung der Salpetrigsäure auf Amido- β -naphthylphenylamin verschieden verläuft, je nachdem man die freie Base, oder ihr Chlorhydrat bzw. bei Ueberschuss von Salzsäure, oder je nachdem man freie Salpetrigsäure, Natrium- oder Amylnitrit anwendet.

1. Natriumnitrit und α -Amido- β -naphthylphenylamin in essigsaurer Lösung geben Phenylazimidonaphthalin

$C_{10}H_6 \begin{matrix} \text{N}=\text{N} \\ \text{N}-C_6H_5 \end{matrix}$, welches aus heissem Alkohol in weissen Nadeln vom Schmp. 149 -- 150° anschießt. Es wird aus seiner Lösung in concentrirter Salzsäure durch Wasser wieder ausgefällt und liefert mit Jodmethyl Methylphenylnaphthalinazammoniumjodid $C_{18}H_{11}N_3 \cdot CH_3J$ (aus Alkohol in Nadeln vom Schmp. 196°; daraus ein Perjodid, Schmp. 127°, das Chlorid vom Schmelz- und Zersetzungspunkt 153°, ein Platinsalz, Schmp. 250 -- 251°, ein Chlor-

jodadditionsproduct, Schmp. 138 — 139^o, und das Hydroxyd, und mit Jodäthyl die Verbindung $C_{16}H_{11}N_3 \cdot C_2H_5J$ in Nadeln vom Schmelz- und Zersetzungspunkt 192^o (daraus ein Perjodid, Schmp. 113^o, das Chlorid, Schmelz- und Zersetzungspunkt 212^o, das Platinsalz, Schmp. 264^o, das Chlorjodadditionsproduct vom Schmp. 174—176^o). — 2. Amylnitrit und α -Amido- β -naphtylphenylamin geben ebenfalls das oben genannte Phenylazimidonaphtalin. Wendet man aber statt der freien Base ihr Chlorhydrat an, so bildet sich die früher von Zincke und Lawson (*diese Berichte* XX, 1172) mittels Natriumnitrits dargestellte Verbindung, welche übrigens chlorhaltig ist, aus Alkohol in gelblichen Nadeln anschießt und 69.81—70.01 pCt. C, 4.01—4.10 pCt. H, 18.76—18.87 pCt. N und 7.98 pCt. Cl enthält. — 3. Gasförmige Salpetrigsäure (aus As_2O_3 und HNO_3) und α -Amido- β -naphtylphenylaminchlorhydrat (in Eisessig) gaben eine Verbindung $C_{16}H_8N_4O_2$ resp. $C_{16}H_{10}N_4O_2$ (Dinitrosoderivat des Azins?), welche aus Eisessig in goldgelben Nadeln vom Schmp. 207—208^o anschießt. Dieselbe wird durch Zinnchlorür und Salzsäure reducirt zu einer Base $C_{16}H_{12}N_4$, welche aus verdünntem Alkohol in Nadeln oder Blättchen vom Schmp. 193 — 194^o krystallisirt, das Salz $C_{16}H_{12}N_4 \cdot HCl$ (Nadeln oder Blättchen) und die Acetyl-derivate $C_{16}H_{11}N_4(C_2H_3O)$ (aus Alkohol in Nadeln vom Schmp. 260—261^o) und $C_{16}H_{10}N_4(C_2H_3O)_2$ (aus Alkohol in Blättchen vom Schmp. 176—177^o) liefert, durch Natriumnitrit in $C_{16}H_{10}N_4$ (?) verwandelt und durch Benzaldehyd in $C_{16}H_{10}N_4 \cdot C_7H_6$ (gelbe Nadeln vom Schmp. 137—139^o) übergeführt wird. — 4. Die Oxydation des Benzolazo- β -naphtylamins führt zum Pseudophenylazimidonaphtalin $C_{10}H_8 \begin{matrix} \diagup N \\ | \\ \diagdown N \end{matrix} NC_6H_5$ (= Zincke's Benzolazimidonaphtalin, *diese Berichte* XVIII, 3136), welches aus Alkohol in weissen Nadeln vom Schmp. 107 — 108^o anschießt und bei der Raoult'schen Moleculargewichtsbestimmung 238.3 (statt 244.5) ergab.

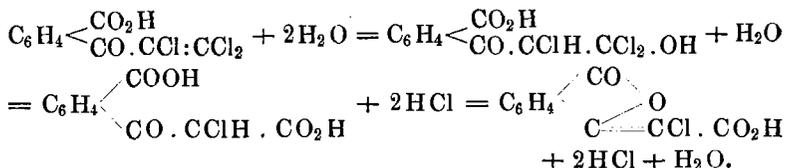
Gabriel.

Ueber Tetrachlor- α -diketohydronaphtalin und dessen Spaltungsproducte: *o*-Trichloracrylbenzoëssäure und Phtalylchlor-essigsäure, von Th. Zincke und Thom. Cooksey (*Lieb. Annal.* 255, 356 — 392). Das Dichlor- α -naphtochlorochinou von Claus, welches von Zincke (*diese Berichte* XX, 2057) als Tetrachlor- α -diketohydronaphtalin, $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup COCCl_2 \\ | \\ \diagdown COCCl_2 \end{matrix}$, aufgefasst wird, geht nach Zincke und Kegel (*diese Berichte* XXI, 1047) durch alkoholisches Alkali in die Säure $CO_2H \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CCl : CCl_2$, *o*-Trichloracrylbenzoëssäure, über. Verfasser haben diese Säure, deren Formel nicht streng

bewiesen war, gründlich untersucht und Resultate erhalten, welche mit jener Constitutionsformel durchaus im Einklang stehen. Die genannte Säure bildet Prismen vom Schmp. 126—127°, liefert einen Methylester (Prismen vom Schmp. 47—48°) und zeigt folgendes Verhalten.

1. Durch wässriges Alkali wird sie zerlegt nach der Gleichung $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CCl} : \text{CCl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_6\text{H}_4(\text{CO}_2\text{H})_2$ (Phtalsäure) + $\text{CHCl} : \text{CCl}_2$ (Trichloräthylen); 2. mit Anilin behandelt liefert sie Phtalanil; 3. sie vereinigt sich mit 1 Mol. Chlor zu *o*-Pentachlorpropionylbenzoësäure, $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CCl}_2 \cdot \text{CCl}_3$ ¹⁾, welche aus Eisessig in Prismen vom Schmp. 185—186° krystallisirt, durch Hitze oder Alkali in Phtalsäure (resp. -Anhydrid) und Pentachloräthan zerfällt und einen Methylester (aus verdünntem Alkohol in Nadeln vom Schmp. 78—79°) liefert; 4. durch kaltes Vitriolöl wird die Trichloracrylbenzoësäure wesentlich in Phtalylchloroessigsäure,

$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \diagup \text{CO} \\ \diagdown \text{C} \end{array} \begin{array}{l} \diagdown \text{O} \\ \diagup \text{C} \end{array} \text{CCl} \cdot \text{CO}_2\text{H}$, übergeführt, deren Bildung wie folgt veranschaulicht werden kann:



Um diese Säure zu erhalten, wird die Lösung der Trichloracrylbenzoësäure in kaltem Vitriolöl nach 10—12 Stunden in Wasser gegossen, die Fällung filtrirt, gewaschen und in heisser Natriumacetatlösung gelöst und die Lösung mit Salzsäure versetzt, wobei die entstandene Monochloracetophenoncarbonsäure (s. unten) in Lösung verbleibt, während Phtalylchloroessigsäure und eine mit ihr isomere Säure (s. unten) ausfallen. Die beiden letzteren trennt man durch ein heisses Gemisch von Essigsäure und Benzol, aus welchem sich beim Erkalten nur die Phtalylchloroessigsäure abscheidet. Diese bildet glänzende Nadeln, welche bei 218° erweichen und bei 233—234° schmelzen; sie wird durch Salpetersäure oxydirt zu Phtalsäure, durch Anilin in das Anilid der Chloracetophenoncarbonsäure, $\text{NHC}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$ (aus Alkohol in Krystallen vom Schmelz- und Zersetzungspunkt 175—176°) verwandelt und durch Chlor (in Eisessig) zerlegt in Salzsäure, Kohlensäure und Dichlor-

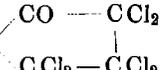
methylenphtalyl, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \diagup \text{CO} \\ \diagdown \text{C} \end{array} \begin{array}{l} \diagdown \text{O} \\ \diagup \text{C} \end{array} \text{CCl}_2$. Letzteres krystallisirt aus

¹⁾ Als Nebenproduct tritt C_2Cl_6 auf.

Alkohol in Nadeln vom Schmp. 128—129^o und wird durch alkoholisches Kali in die Dichloracetophenoncarbonsäure, CO₂H. C₆H₄.CO.CHCl₂, von Zincke und Gerland verwandelt, welche sich durch erwärmte concentrirte Schwefelsäure in das Dichlormethylenphtalyl zurückführen lässt. Durch längere Einwirkung von Chlor auf Phtalylchloroessigsäure (in Eisessig) bildet sich Tetrachlormethyl-

CO
phtalid, C₆H₄  ; es krystallisirt aus verdünntem Alko-

hol in Prismen vom Schmp. 93—94^o und wird durch alkoholisches Kali in Phtalsäure und Chloroform gespalten. Als Nebenproducte treten bei Einwirkung von Vitriolöl auf Trichloracrylbenzoësäure auf: 1. die oben erwähnte isomere Säure, C₁₀H₅ClO₄; sie entsteht in etwas grösserer Menge bei Anwendung warmer Schwefelsäure, krystallisirt aus Benzol in Nadeln, schmilzt unter vorangehendem Erweichen bei 215—216^o, zeigt das Verhalten der Phtalylchloroessigsäure und geht in diese über, wenn man ihre Lösung in Vitriolöl einige Zeit in der Kälte stehen lässt und dann mit Wasser versetzt; 2. ein Körper C₁₀H₉ClO₃, welcher dem Rohproduct mit siedendem Benzol entzogen wird und in Nadeln vom Schmp. 104—105^o auftritt; 3. Monochloracetophenoncarbonsäure, CO₂H.C₆H₄.CO.CH₂Cl; sie entsteht hauptsächlich in der Wärme, krystallisirt aus Aether-Benzin in Nadeln vom Schmp. 118—119^o, liefert einen Methyl ester (aus Alkohol in Nadeln vom Schmp. 78—79^o) und wird durch Chloriren in Sodaauslösung übergeführt in Trichloracetophenoncarbonsäure, deren Methyl ester bei 127—128^o schmilzt. — Die *o*-Trichloracrylbenzoësäure aus dem Tetrachlordiketohydronaphtalin ist mit der aus Hexachlorketo-

hydronaphtalin, C₆H₄ , darstellbaren durchaus identisch.

Gabriel.

Ueber die Einwirkung von Alkalien und Ammoniak auf halogensubstituirte Chinone, von Fr. Kehrman (*Journ. f. pr. Chem.* 40, 365—375). Bei der Einwirkung von Kaliumäthylat auf Chloranil entsteht nicht nur ein Diäthoxydichlorchinon (*diese Berichte* XXI, Ref. 337), sondern immer zwei Isomere, von denen das eine, als *α*-Verbindung bezeichnete, mit dem von Stenhouse (*Lieb. Ann. Suppl.* 8, 14) aus Silberchloranilat und Alkyljodid dargestellten Chloranilsäureäthyläther identisch ist, während das l. c. beschriebene, als *β*-Verbindung bezeichnete Chinon, mit dem Stenhouse'schen Aether isomer ist. Dieselben Verhältnisse kehren wieder bei der Darstellung der Methyläther und zwar entsteht in beiden Fällen um so mehr *β*-Verbindung, je niedriger die Temperatur und je verdünnter die Kalilösung ist, während beim Arbeiten mit siedender und

concentrirterer Lösung mit geringerer Gesamtausbeute eine grössere Menge α -Verbindung entsteht. Der Schmelzpunkt des β -Diäthoxydichlorchinons (rhombische Täfelchen) liegt bei $97-98^{\circ}$, derjenige der α -Verbindung (tannenzweigartig gruppirte Nadeln, in heissem Alkohol leichter, in kaltem Alkohol schwerer löslich, als die Täfelchen) bei $104-105^{\circ}$. β -Dimethoxydichlorchinon, Schmp. $156-157^{\circ}$, ist in Benzol schwerer löslich, als die α -Dimethylverbindung, Schmp. $141-142^{\circ}$, welche als einzige aus chloranilsaurem Silber und Jodmethyl erhalten wird. Die α -Verbindungen werden von Ammoniak, Anilin leicht in *p*-Diamido- bzw. *p*-Dianilido-*p*-dichlorchinone übergeführt, während die β -Chinonäther von den genannten Reagentien schwieriger angegriffen werden und andere, noch nicht näher untersuchte Producte liefern. Bei der Reduction mit Zinnchlorür, Salzsäure und Eisessig in der Wärme gehen die Körper der β -Reihe theilweise in die der α -Reihe über, in der Kälte nicht. Durch Reduction der α -Chinone entstehen ausschliesslich α -Hydrochinone. Es wurden dargestellt: α -Dichlordiäthoxyhydrochinon, $C_6Cl_2(OH)_2(OC_2H_5)_2$, Schmp. $151-152^{\circ}$; β -Verbindung, Schmp. $108-109^{\circ}$; α -Dichlor-dimethoxyhydrochinon, Schmp. $195-196^{\circ}$; β -Verbindung, Schmp. $156-157^{\circ}$.

Schotten.

Zur Kenntniss der Dibromchinoline, von A. Claus und C. Geisler (*Journ. f. pr. Chem.* 40, 375—382). Das bei 127 bis 128° schmelzende *o-ana*-Dibromchinolin ($1:1':4'$) liefert beim Nitriren mit einem Gemisch von zwei Th. Salpetersäure und vier Th. Schwefelsäure ein Mononitrodibromchinolin, Schmp. 155° , aus welchem dann das Amidodibromchinolin, Schmp. 165° , und weiter das Tribromchinolin, Schmp. $173-175^{\circ}$ dargestellt wurde. Aus *o-p*-Dibromchinolin ($1:1':3'$), Schmp. 101° , wurde auf demselben Wege ein bei 162° schmelzendes Mononitroderivat dargestellt und das entsprechende Amidoderivat; aber zur Ueberführung dieses letzteren in das entsprechende Tribromchinolin reichten schon die erhaltenen Ausbeuten nicht mehr aus. Von den Verfassern wurden weiter dargestellt *m-ana*-Dibromchinolin, Schmp. 110° , aus symmetrischem Dibromanilin; *m-p*-Dibromchinolin, Schmp. 95° , aus *m-p*-Dibromanilin; *p-ana*-Dibromchinolin, Schmp. 124° , ebenfalls aus *m-p*-Dibromanilin und andererseits durch Bromiren von *ana*-Bromchinolin und *p*-Bromchinolin (s. weiter unten).

Schotten.

Ueber *o-m*-Dibromchinolin und einige Derivate des *m*-Bromchinolins und des *ana*-Bromchinolins, von A. Claus und G. N. Vis (*Journ. f. pr. Chem.* 40, 382—387). Das *o-m*-Dibromchinolin ($1:1':2'$), Schmp. 112° , ist aus dem (*diese Berichte* XXII, Ref. 102) erwähnten bei 192° schmelzenden Nitro-*m*-bromchinolin

dargestellt worden. Dies l. c. erwähnte, bei 146° schmelzende Nitro-*ana*-bromchinolin hat die Nitrogruppe in Parastellung, denn es lässt sich in *p-ana*-Dibromchinolin, Schmp. 124°, überführen. Schotten.

Ueber gebromte Derivate des Chinolins, von A. Claus und A. Welter (*Journ. f. pr. Chem.* 40, 387—395). *p-γ*-Dibromchinolin (1:4:3'), durch Erhitzen von bromwasserstoffsäurem *p*-Bromchinolindibromid im Rohr auf 200° hergestellt, schmilzt im reinen Zustand bei 130°. Es vereinigt sich mit Jodmethyl zu einer in dunkelrothen Prismen krystallisierenden Verbindung. Dass das zweite Bromatom beim Bromiren des *ana*-Bromchinolins nach der eben angegebenen Methode ebenfalls in die *γ*-Stellung des Pyridinkerns tritt, ist bereits (*diese Berichte* XXII, Ref. 336) mitgeteilt worden. *Ana-γ*-Dibromchinolin, Schmp. 86°, verbindet sich mit Jodmethyl schon bei gewöhnlicher Temperatur. Auch beim Bromiren des *m*-Bromchinolins nach derselben Methode scheint das zweite Bromatom in *γ*-Stellung zu treten unter Bildung eines bei 126—127° schmelzenden *m-γ*-Dibromchinolins, welches sich erst beim Erhitzen im Rohr auf 140° mit Jodmethyl verbindet. Schotten.

Zur Kenntniss der Bromchinolinsulfonsäuren, von A. Claus (*Journ. für pract. Chem.* 40, 444—447) enthält nur allgemeine Bemerkungen über den Gegenstand.

Sulfonsäuren des *γ*-Bromchinolins, v. A. Claus u. W. Schmeisser (*Journ. f. pr. Chem.* 40, 447—454). Erhitzt man *γ*-Bromchinolin mit der fünffachen Gewichtsmenge rauchender Schwefelsäure (30 bis 40 pCt SO₃ haltend) eine Stunde auf dem Wasserbade, so hat man zwei Sulfosäuren. Bei fortgesetztem Erwärmen hat man nach 8 Stunden nur noch die *γ*-Brom-*ana*-Sulfosäure (1:4:4'). Letztere wird durch Wasser mit 1½ Mol. aq. in Nadeln gefällt, leicht löslich in Alkohol, die isomere *γ*-Brom-*m*-sulfosäure (1:4:2') in Blättchen, wasserfrei, selbst in warmem Alkohol fast unlöslich. Von der *γ*-Bromchinolin-*ana*-sulfosäure werden eine Anzahl Salze, das Chlorid und das Amid beschrieben. Bei der Umsetzung des Silbersalzes mit Halogenalkylen bilden sich keine Betaïne, sondern Ester; Schmelzpunkt des Aethylesters 125°. Brom wirkt auf eine wässrige Lösung der Sulfosäure erst in der Wärme ein, und zwar unter Bildung eines bei 300° schmelzenden Tribromchinolins. Zinn und Salzsäure reducieren die *γ*-Brom-*ana*-sulfosäure zu der Hydrochinolin-*ana*-sulfosäure von Lellmann (*diese Berichte* XX, 3086). Von der *γ*-Bromchinolin-*m*-sulfosäure werden ebenfalls einige Salze, das Chlorid und das

Amid beschrieben. Das Silbersalz bildet mit Halogenalkylen gleichfalls keine Betaïne, sondern Ester; Schmp. des Aethylesters 100°. Brom verwandelt die in Wasser aufgelöste γ -Brom-*m*-sulfosäure bei Sonnenlicht schon in der Kälte in ein Tribromchinolin, Schmp. 171°.

Schotten.

Sulfonsäuren des *ana*-Bromchinolins, von A. Claus und O. Würtz (*Journ. f. pr. Chem.* 40, 454—460). Bei 6—8stündigem Erhitzen von *ana*-Bromchinolin mit dem fünffachen Gewicht rauchender Schwefelsäure auf 130—140°, und zwar im offenen, mit Kühlrohr versehenen Kolben im Oelbad, bilden sich zwei Monosulfosäuren, als Hauptproduct die zuerst aus Wasser auskrystallisirende und auch das schwerer lösliche Baryumsalz bildende *ana*-Bromchinolin-*o*-sulfosäure und die (?) Parasulfosäure. Die Orthosäure krystallisirt in Nadeln oder Säulen mit 2 Mol. aq. Wasserfrei lässt sie sich ohne Zersetzung und ohne zu schmelzen auf 300° erhitzen. In heissem Wasser ist sie reichlich löslich, wenig in kaltem und in Alkohol. Das Baryumsalz krystallisirt mit 3 aq. in Nadeln, auch in heissem Wasser schwer löslich. Ausser diesem wurde eine Anzahl weiterer Salze, das Chlorid, Amid und der Aethylester (Schmp. 110°) dargestellt. Die *ana*-Bromchinolin-*p*-(?)*-sulfosäure*, in Wasser und Alkohol leicht löslich, krystallisirt in Nadeln, wasserfrei; das Baryumsalz in leicht löslichen Nadeln mit 2 aq. Auch von dieser Säure werden Salze, Chlorid, Amid und Aethylester (Schmp. 130°) beschrieben.

Schotten.

Ueber *p*-Bromchinolin-*o*-sulfosäure und *ana*-Nitro-*p*-bromchinolin, von A. Claus und G. Zuschlag (*Journ. f. pr. Chem.* 40, 460—464). Synthetisch aus reinem *p*-Bromanilin dargestelltes *p*-Bromchinolin hat den Verfassern beim Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure auf 120—125° nur eine Sulfosäure geliefert, welche in ihrem Verhalten zum Theil mit den beiden von La Coste (*diese Berichte* XV, 1912) beschriebenen Säuren übereinstimmt, zum Theil mit keiner von beiden. Uebrigens scheint die Säure sowohl wie ihre Salze unter verschiedenen Formen aufzutreten, so dass die Verfasser ein Gemisch von Isomeren angenommen haben würden, wenn nicht bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure stets dieselbe Hydrochinolin-*o*-sulfosäure entstanden wäre. Die *p*-Bromchinolin-*o*-sulfosäure (1:3':1') ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich; aus heissem Wasser krystallisirt sie in Nadeln oder Säulchen (sic! Ref.) ohne Krystallwasser. Bei 350° ist sie noch nicht geschmolzen. Das Kaliumsalz krystallisirt mit 1 Mol. aq.; der Aethylester schmilzt bei 139°. Brom verwandelt die Säure in warmer wässriger Lösung in ein bei 185° schmelzendes Tribromchinolin. Beim Nitriren des *p*-Bromchinolins entsteht das schon von La Coste (l. c.) beschriebene *ana*-Nitro-*p*-bromchinolin, Schmp. 130°, welches als solches

durch Ueberführen in *ana-p*-Dibromchinolin erkannt wurde. Bei der Oxydation mit Permanganat liefert das Nitroproduct die sogen. Chinolinsäure.

Schotten.

Elektrolyse von Fettsäuren, von N. A. Bunge (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1889 [1] 525—557). Nachdem Bunge bei seinen früheren Arbeiten über die Elektrolyse der Ameisensäure, Oxalsäure u. s. w. zu der Ansicht gelangt war, dass die Kekulé'sche Annahme, wonach am +-Pol eine Zersetzung entsprechend der allgemeinen Formel $2(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\cdot\text{CO}_2\text{M}) = \text{M}_2 + 2\text{CO}_2 + (\text{C}_n\text{H}_{2n+1})_2$ stattfindende, nicht der Wirklichkeit entspricht, hielt er es für angezeigt, die bei der Elektrolyse einiger Fettsäuren auftretenden Producte einer erneuten sorgfältigen Untersuchung zu unterwerfen. Zuerst untersuchte Bunge die Propionsäure. Aus sorgfältig gereinigtem Material wurde propionsaures Kalium hergestellt und dasselbe in wässriger Lösung von verschiedener Concentration und unter verschiedenartig modificirten Bedingungen elektrolysiert. Dabei stellte sich heraus, dass das relative Verhältniss der auftretenden Producte durch die verschiedensten Umstände, wie Concentration, Stromstärke, Oberfläche der Elektroden u. s. w. wesentlich beeinflusst wird. Den grössten Einfluss übt die Temperatur des Elektrolyten aus. So traten z. B. unter sonst gleichen Bedingungen auf: bei 0° 0.00 pCt. Sauerstoff und 28.33 pCt. Kohlenwasserstoffe, bei 100° 11.88 pCt. Sauerstoff und 2.17 pCt. Kohlenwasserstoffe. In allen Fällen aber zeigte es sich, dass viel mehr Aethylen entwickelt wurde als Butan, welches letzteres nach Kekulé hätte als Hauptproduct auftreten sollen. Von den zahlreichen mitgetheilten Analysen seien folgende angeführt:

| | a | b |
|--------------------------------|--------------|-------------------|
| CO ₂ | 29.36 | 8.34 pCt. |
| C ₂ H ₄ | 23.98 | 28.52 » |
| C ₄ H ₁₀ | 3.87 | 8.59 » |
| H | 42.64 | 54.55 » |
| O | 0.15 | 0.00 » |
| | <hr/> 100.00 | <hr/> 100.00 pCt. |

Das spec. Gewicht der Lösung a war 1.185 bei 16°, der Lösung b 1.2625 bei 16°. Die Stromstärken waren so gewählt, dass in der Stunde bei a 12.7 ccm, bei b 24.0 ccm Wasserstoff, bezogen auf 0° und 1000 mm Quecksilberdruck, entwickelt wurden. — Freie Propionsäure verhält sich bei der Elektrolyse im Wesentlichen ebenso, wie das Kaliumsalz. Eine bestimmte Relation zwischen den Mengen der auftretenden Kohlenwasserstoffe konnte nicht constatirt werden. Bei der Elektrolyse von isobuttersaurem Kalium wurden die abziehenden Gase zuerst durch ein auf 0° gekühltes Rohr geleitet, in dem das event. auftretende Hexan sich concentriren sollte. Nach 12stündiger

[9*]

Einwirkung des Stromes hatte sich in dem Rohr nur ein Tropfen eines in Wasser unlöslichen Oeles gebildet; die geringe Menge desselben machte eine genauere Untersuchung unmöglich. In geringen Mengen trat ein Grenzkohlenwasserstoff auf, der vermuthlich Butan war und von einer Verunreinigung der Isobuttersäure mit Propionsäure herrührte. Bei der Elektrolyse einer gesättigten wässrigen Lösung von Isobuttersäure bei Zimmertemperatur wurden folgende Werthe gefunden: CO_2 12.36 pCt.; C_3H_6 18.87 pCt.; H 65.25 pCt.; O 10.52 pCt. Wurde die Elektrolyse in der Wärme vorgenommen, so traten fast gar keine Kohlenwasserstoffe auf. Norm. Buttersäure konnte nicht in vollständig reinem Zustande erhalten werden. Es wurde mit der bei 160.3—163.8 (corr.) siedenden Fraction operirt. Unter den auftretenden Kohlenwasserstoffen nahm wiederum Propylen die erste Stelle ein, daneben fand sich Butan und eine geringe Menge eines öligen, unterhalb 100° siedenden Kohlenwasserstoffs, vermuthlich Hexan. Schliesslich unterwarf Bunge noch eine wässrige Lösung von chemisch reinem Natriumacetat der Elektrolyse, um zu prüfen, ob sich hierbei in der That Aethylen bilde, wie dies Kolbe und Kempf gefunden haben. Trotz mannigfach modificirter Bedingungen gelang es nicht, auch nur die geringste Spur Aethylen nachzuweisen, selbst wenn der Strom 2 Tage lang in Thätigkeit war. — In den gefundenen Verhältnissen findet Bunge eine Bestätigung seiner, von Bourgoin zuerst ausgesprochenen Ansicht, dass der am +-Pol abgeschiedene zusammengesetzte Atomcomplex nicht unmittelbar in seine näheren Bestandtheile zerfalle, sondern dass er mit Wasser eine Reaction eingehe, indem die ursprüngliche Säure regenerirt wird und der dabei auftretende Sauerstoff im Moment des Freiwerdens auf den Elektrolyten oxydirend wirkt. — Es sei noch erwähnt, dass Bunge vor Anwendung von Gummipfropfen bei gasometrischen Arbeiten warnt, da dieselben eine beträchtliche Menge von Kohlenwasserstoffen absorbiren.

Grosset.

Einwirkung von alkoholischem Kali auf Bromisobernsteinsäure, von S. Tanatar (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1889 [1] 558—563). Brom wirkt schon bei Zimmertemperatur auf Isobernsteinsäure unter Bildung von Bromisobernsteinsäure. Der Schmelzpunkt der erhaltenen Säure liegt bei $117—118^\circ$. Dieselbe wurde 4—5 Stunden mit alkoholischem Kali gekocht. Der vom Alkohol befreiten und dann angesäuerten Lösung entzog Aether ein nach einiger Zeit erstarrendes Oel, das aus einem Gemisch zweier Säuren bestand. Dasselbe wurde in Wasser gelöst, in der Kälte mit Kalkmilch neutralisirt und die Lösung nach einiger Zeit filtrirt: auf dem Filter blieb das Calciumsalz einer nicht näher untersuchten Säure zurück. Durch Erhitzen des Filtrats wurde ein dicker Niederschlag

erhalten, derselbe stellte das Calciumsalz einer neuen Säure $C_6H_{10}O_5$ dar, welcher Tanatar den Namen Adipomalsäure beilegt. Dass schon Gay-Lussac eine Säure $C_6H_{10}O_5$ Adipomalsäure genannt hat, ist dem Verfasser entgangen. Die Säure krystallisirt in Wasser oder Aether in kleinen glänzenden Nadelchen, die bei 111° schmelzen. Bei $150-180^\circ$ hat rasche Zersetzung statt in CO_2 und eine ölige Säure $C_5H_{10}O_3$, in welcher Tanatar β -Oxyisovaleriansäure vermuthet. Motivirt wird diese Vermuthung nicht. Von Salzen wurde das Calcium- und das Silbersalz analysirt. Ebenso wie das Calciumsalz ist auch das Zinksalz in heissem Wasser schwerer löslich als in kaltem¹⁾.

Grosset,

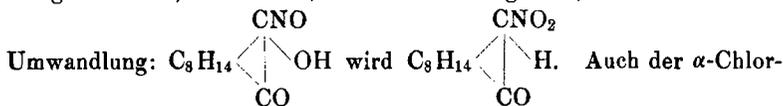
Neue Untersuchungen über die Constitution des β -Nitrocamphers und des α -Chlornitrocamphers, von P. Cazeneuve (*Bull. soc. chim.* [3] 2, 706—710). Von den beiden aus α -Chlornitrocampher dargestellten isomeren Nitrocamphern ist bisher nur die α -Modification genau untersucht worden (*diese Berichte* XIX, Ref. 699, XX, Ref. 475, XXI, Ref. 608c). Der β -Nitrocampher kann rein erhalten werden, wenn man die Lösung des α -Chlornitrocamphers (20 g) in kochendem Toluol (400 g) mit der theoretischen Menge Natriums behandelt. Der Angriff erfolgt langsam unter Abscheidung von Chlornatrium und des Natriumsalzes des Nitrocamphers. Die Salze werden filtrirt, getrocknet und mit starkem Alkohol behandelt. Durch freiwillige Verdunstung erhält man das Natriumsalz in Gestalt seideglänzender Nadeln. Dasselbe ist löslicher in Alkohol als das Salz der α -Modification. Mit Eisenchlorid erzeugt es einen rothen ockerigen Niederschlag, die α -Modification eine blutrothe Färbung. Aus der wässerigen Lösung fällt Salzsäure den Nitrocampher, welcher aus Aether und Petroleum in wenig bestimmten Formen krystallisirt, aber die Eigenschaften des früher beschriebenen β -Nitrocamphers besitzt. Der Schmelzpunkt aber wurde bei $83-84^\circ$ gefunden (frühere Bestimmung an einem noch unreinen Präparate: 97°), identisch mit dem von Schiff (*diese Berichte* XIII, 1402) beschriebenen Nitrocampher. Der β -Nitrocampher giebt die Liebermann'sche Reaction, im Gegensatz zur α -Verbindung; mit concentrirter Kalilauge liefert er Kaliumnitrit, darin einer Nitrosoverbindung gleichend. Das Natriumsalz wird durch Acetylchlorid in ein Acetylderivat verwandelt. Sonach scheint der Verbindung die

rationelle Formel C_8H_{14} $\begin{matrix} \text{CNO} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{OH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \end{matrix}$ zuzukommen. Sie ist das einzige

Product der Natriumeinwirkung, während bei der Reaction des Zink-

¹⁾ Die Säure $C_6H_{10}O_5$ ist ihrer Entstehung nach wohl als Isoäpfeläthyläthersäure aufzufassen. D. Ref.

Kupferpaares auf α -Chlornitrocampher die α -Modification in grösserer Menge entsteht, und zwar, wie Verfasser glaubt, durch moleculare



nitrocampher erscheint als Chloroxynitrosoverbindung C_8H_{14} $\begin{array}{c} \text{CNO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{OCl} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CO} \end{array}$,

denn er giebt die blaue Färbung der Liebermann'schen Reaction mit Phenol und Schwefelsäure und liefert bei einer Temperatur, bei welcher die Nitrate sich noch nicht in Nitrite verwandeln, mit Kalilauge Kaliumnitrit. Durch Zink, Eisen und Kupfer wird der Verbindung das Chlor leicht entzogen, wie auch dem Hexachlorphenol das eine Atom Chlor leicht entnommen werden kann. Schertel

Ueber neue basische Abkömmlinge des Camphers, die Camphamine, von P. Cazeneuve (*Bull. soc. chim.* [3] 2, 715—717). I. Wird normaler α -Monochlorcampher mit dem vierfachen Gewichte gesättigter wässriger Ammoniaklösung im geschlossenen Rohre 24 Stunden auf 180° erhitzt, so bildet sich in den Röhren eine schwarze Masse, welche eine Base (2 pCt. der angewandten Substanz) enthält, die in kleinen concentrisch gruppirten Nadeln krystallisirt. Sie schmilzt unter leichter Färbung bei 180° , besitzt einen schwach bitteren Geschmack und einen an alten Tabak erinnernden Geruch. In Wasser ist sie unlöslich, in Alkohol, Aether, Lignoïn löslich. Auch von verdünnten Säuren wird sie gelöst und liefert krystallisirte Salze. Das Chlorhydrat bildet lange farblose Nadeln. Die allgemeinen Reagentien auf Alkaloïde erzeugen mit den Salzen der Base Niederschläge. Der Zusammensetzung der Substanz entspricht die Formel $C_{10}H_{15}(NH_2)O$. — II. Der mittelst unterchloriger Säure hergestellte Monochlorcampher liefert eine isomere, unkrystallisirbare, leicht veränderliche Basis, deren Salze nicht krystallisiren und durch die Fällungsmittel der Alkaloïde niedergeschlagen werden. Schertel.