

## Organische Chemie.

Untersuchungen über die Chemie der Camphorsäuren, von J. E. Marsh (*Chem. News* 60, 307 — 309). Wird rechtsdrehende Camphorsäure mit Phosphorpentachlorid bei einer 100° nicht übersteigenden Temperatur behandelt, so entsteht Camphorylchlorid, welches aus dem Reactionsproducte unter 15 mm Druck bei 140° rein abdestillirt werden kann. Wird Camphorsäure mit einem grossen Ueberschuss von Phosphorpentachlorid auf dem heissen Sandbade in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben erhitzt, so entsteht Chlorocamphorylchlorid,  $C_{10}H_{13}Cl_3O_2$ . Bringt man Camphorylchlorid allmählich zur zehnfachen Menge heissen Wassers, so entstehen in ungefähr gleichen Mengen das Anhydrid der rechtsdrehenden Camphorsäure und eine neue linksdrehende Camphorsäure. Beide können aus dem Niederschlage durch Behandlung mit Natriumcarbonat in der Kälte, welches die linksdrehende Säure löst, leicht getrennt werden. Die aus dem Anhydrid erhaltene rechtsdrehende Säure besass ein Rotationsvermögen  $[\alpha]_D = +48.25^\circ$ , die linksdrehende Säure  $[\alpha]_D = -48.09^\circ$ . Ausser den genannten Verbindungen erhält man bei der Einwirkung des Wassers auf das Chlorid noch eine Substanz, welche aus heissem Wasser als ein bald erstarrendes Oel sich ausscheidet, ein Gemenge der rechts- und linksdrehenden Säuren. Die linksdrehende Säure schmilzt bei 170° (Friedel's Isocamphersäure, *diese Berichte* XXII, 403 c, bei 172.5°) und liefert ein in Wasser leicht lösliches, aber amorphes Barytsalz. Ein mehr charakteristisches unterscheidendes Merkmal von der rechtsdrehenden Säure scheint darin zu liegen, dass die linksdrehende Säure kein Anhydrid bildet; wenigstens vermochte Verfasser die Säure durch Acetylchlorid nicht in die wasserfreie Säure überzuführen. (Siehe dagegen Friedel a. a. O.) Die linksdrehende Säure siedet bei 294° und geht dabei in das Anhydrid der rechtsdrehenden Säure über. Wird die Linkscamphorsäure mit der gleichen Menge der rechtsdrehenden Säure in concentrirter alkoholischer Lösung gemischt, so scheiden sich keine Krystalle aus (Unterschied von Chautard's Lävocamphorsäure); dampft man den Alkohol weg, so bleibt ein Syrup, welcher in Wasser sich leichter löst, als jeder seiner beiden Bestandtheile, und aus der Lösung theils als erstarrendes Oel, theils in Krystallen sich ausscheidet. Weder das festgewordene Oel noch die Krystalle haben einen bestimmten Schmelzpunkt — die

Schmelztemperatur liegt tiefer als diejenige jedes der beiden Componenten — und scheinen sonach keine bestimmte Verbindung vorzustellen. Die Trennung der gemischten Säuren gelingt leicht durch Anschütz' Reaction mit Acetylchlorid; es entsteht das Anhydrid der rechtsdrehenden Säure, während die linksdrehende unverändert bleibt. In gleicher Weise verhält sich das bei der Einwirkung von Wasser auf Camphorylchlorid entstehende Säuregemisch. (Siehe Friedel's Mesocamphersäure a. a. O.) — Das Camphorylchlorid, aus welchem Rechts- und Linkscamphersäure entstehen, ist linksdrehend (das unverdünnte Chlorid ergab für  $[\alpha]_D - 3.0^\circ$  und  $- 3.6^\circ$ , das in Benzol gelöste für  $[\alpha]_D - 7.1^\circ$  und  $8.3^\circ$ ); das specifische Drehungsvermögen des in Benzol gelösten Camphersäureanhydrides war  $[\alpha]_D = - 3.7^\circ$ . — Verfasser ist der Ansicht, dass die von ihm beschriebene Linkscamphersäure zur gewöhnlichen Camphersäure nicht in dem Verhältnisse der beiden optisch wirksamen Weinsäuren stehe. Er betrachtet, indem er v. Bayer's Nomenklatur zur Unterscheidung der Hydrotrephtalsäuren für die Camphersäuren benutzt, die gewöhnliche Camphersäure als Dextrociscamphersäure und Chautard's Säure als Lävociscamphersäure. Die hier beschriebene Linkscamphersäure ist nach ihm Lävotranscamphersäure, während die entsprechende Dextrosäure noch unbekannt ist.

Schertel.

**Zur Raffinirung schwerer Paraffinöle des Braunkohlentheeres,** von Edgar v. Boyen (*Chem.-Zeitg.* 1890, 267 — 269, 289 — 291). Durch aufeinander folgende Durchschüttelungen mit concentrirter Schwefelsäure können die über  $300^\circ$  siedenden Antheile des schweren Paraffinöles fast vollständig in Sulfosäuren übergeführt werden, die in Wasser leicht löslich sind; der unangegriffene kleine Rest des Oeles zeigt sich von dem ursprünglichen nur wenig verschieden. Nur ein noch wenig gereinigtes Oel giebt bei der erstmaligen Behandlung mit etwa 3 pCt. Schwefelsäure schwarze, in Wasser unlösliche, klebrige Ausscheidungen. Der grössere Theil der Sulfosäuren ballt sich zu dunklen Massen zusammen, die am Boden sich absetzen, ein anderer Theil bleibt im Oele gelöst und muss durch Waschen entfernt werden. In dem milchigen Waschwasser löst sich durch Vermittelung der Sulfosäuren eine nicht geringe Menge des Oeles. — Die Paraffinöle haben die Fähigkeit, den Sauerstoff der Luft in Ozon umzuwandeln und in Folge dessen unter gewissen Bedingungen sich selbst zu bleichen. Nach dem Verf. geschieht es nur dann, wenn die Oele zuerst mit Schwefelsäure behandelt und darauf neutralisirt und dem Sonnenlichte ausgesetzt werden. — Die Folge und Ausführung der Processe, aus welchen das gereinigte Oel hervorgeht, muss aus der in's Einzelne gehenden Abhandlung ersehen werden.

Schertel.

**Darstellung von Caprylchlorid aus Caprylalkohol, welcher mit Chlorwasserstoffgas gesättigt und in einem geschlossenen Gefäße mit einem Ueberschusse sehr concentrirter Salzsäure erhitzt wurde,** von M. Malbot (*Bull. soc. chim.* [3], 3, 68—70). Dem bereits früher beschriebenen Verfahren (*diese Berichte* XXII, 761 c) entsprechend wird der mit Chlorwasserstoff gesättigte Alkohol mit dem halben Volum concentrirter Salzsäure im zugeschmolzenen Kolben auf 120—130° erhitzt. Bei der Destillation des Productes steigt bei etwa 175° die Temperatur plötzlich auf 195° unter starker Salzsäureentbindung. Dieselbe ist durch die Zersetzung wenig beständiger Nebenproducte hervorgerufen.

Schertel.

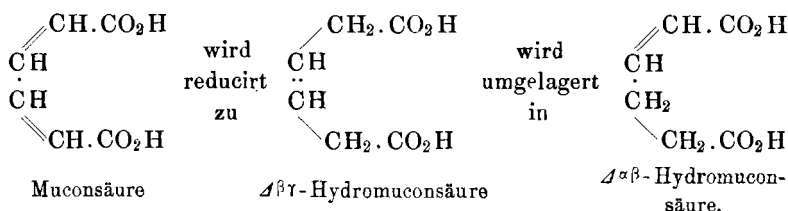
**Bildung gechlorter Benzole durch Ueberchlorirung des Anisols,** von Louis Hugounenq (*Bull. soc. chim.* [3], 2, 603). Durch Chlorirung von Anisol, welches mit etwas Jod versetzt war und anfänglich auf 60° später auf 230° erwärmt wurde, erhielt Verf. Julin's Chlorkohlenstoff,  $C_6Cl_6$ , (Schmp. 220°), Pentachlorbenzol, (Schmp. 87°); symmetrisches Tetrachlorbenzol (Schmp. 138°) und Trichlorbenzol. Während der Reaction entwickelt sich Kohlenoxychlorid.

Schertel.

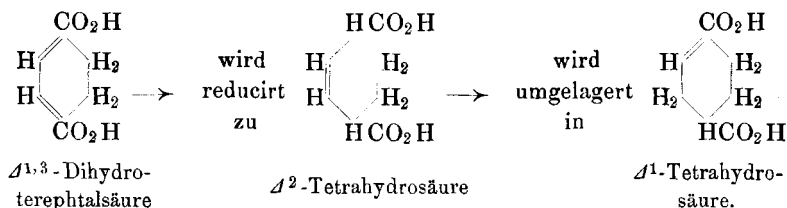
**Ueber die Constitution des Benzols,** von Adolf v. Baeyer. III. Abhandlung. **Ueber die Reductionsproducte der Dichlormuconsäure,** von Hans Rupe (*Lieb. Ann.* 256, 1—28). Nachdem schon durch die ersten Resultate der vorliegenden Untersuchung Rupe's eine vollständige Uebereinstimmung im Verhalten der Dichlormuconsäure und ungesättigter Glieder der Hydrotrephtalsäurereihe nachgewiesen worden war (vergl. *diese Berichte* XXII, Ref. 375 ff.), ist bei der Fortsetzung der Arbeit nunmehr auch die chlorfreie, eigentliche Muconsäure aufgefunden und durch ihre Untersuchung der folgende von v. Baeyer aufgestellte Satz bewiesen worden: »Die ungesättigten Hydrotrephtalsäuren enthalten nur doppelte Bindungen, welche sich ebenso verhalten, wie die der ungesättigten Säuren der aliphatischen Gruppe mit offener Kette.« Die wichtigsten Ergebnisse dieser Untersuchung sind: 1. Dichlormuconsäure,  $CO_2H \cdot CH : CCl \cdot CCl : CH \cdot CO_2H$ , wird durch Natriumamalgame bei niedriger, sowie von Zinkstaub und Eisessig bei erhöhter Temperatur zur bekannten Hydromuconsäure (Schmp. 195°) reducirt; letztere ist als ursprüngliches Reductionsproduct anzusehen und besitzt die Constitution  $\Delta^{\beta\gamma}$ -Hydromuconsäure,  $CO_2H \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (nicht  $\Delta^{\alpha\beta}$ , wie v. Baeyer ursprünglich annahm), 2. Das Bromadditionsproduct der  $\Delta^{\beta\gamma}$ -Säure geht mit alkoholischem Kali in die Säure  $CO_2H \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot CO_2H$  über, welche

als Muconsäure bezeichnet wird (wogegen Limpricht's einbasische Muconsäure vorläufig den Namen »Mucolactonsäure« empfängt). 3. Die Muconsäure wird durch Reduction zunächst in  $\Delta^{\beta\gamma}$ -Hydromuconsäure (Schmp. 195<sup>0</sup>) verwandelt:  $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H} + \text{H}_2 = \text{CO}_2\text{H} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . 4. Letztere lagert sich beim Kochen mit Natronlauge in  $\Delta^{\alpha\beta}$ -Hydromuconsäure,  $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , um (welche durch Chamäleon zu Bernsteinsäure oxydirt wird). 5.  $\Delta^{\beta\gamma}$ -Hydromuconsäure wird von Natriumamalgam in der Kälte nicht angegriffen, in der Wärme dagegen (nach vorherigem Uebergang in die  $\Delta^{\alpha\beta}$ -Säure, siehe sub 4) zu Adipinsäure reducirt.

Hiernach hat man die folgende Reihe:



Dieselben Beziehungen, welche zwischen Muconsäure und ihren Reducionsproducten herrschen, finden sich vor bei der  $\Delta^{1,3}$ -Dihydroterephthalsäure und den aus ihr erhältlichen Tetrahydrosäuren (vergl. l. c.): die  $\Delta^{1,3}$ -Dihydrosäure wird nämlich reducirt zu einer Tetrahydrosäure ( $\Delta^2$ ) und letztere durch Natronlauge umgelagert ( $\Delta^1$ ): Diese drei aromatischen Säuren besitzen also eine der Muconsäure resp. den Hydromuconsäuren analoge Constitution, nämlich:



Aus dem experimentellen Theile der Untersuchung seien folgende Einzelheiten angeführt:

Dichlormuconsäure wird aus Chlorphosphor und Schleimsäure in einer Ausbeute von 25 pCt., wie auch Limpricht angiebt, erhalten; ihr Methylester krystallisirt aus Alkohol in Blättchen vom Schmp. 156<sup>0</sup>. Die daraus durch Reduction (s. oben) erhältliche  $\Delta^{\beta\gamma}$ -Hydromuconsäure (labile Form der Hydromuconsäure) wird durch Chamäleon zu Malonsäure oxydirt, löst sich in 170 Theilen Wasser von 15<sup>0</sup> und geht durch Kochen mit

Natronlauge in  $\Delta^{\alpha\beta}$ -Hydromuconsäure,  $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$  (stabile Form der Säure) über, welche in warzigen Aggregaten vom Schmp. 168—169° anschiesst, bei der Oxydation Bernsteinsäure giebt und sich in 111 Theilen kalten Wassers löst. Bei der elektrolytischen Messung der Affinitätsgrösse fand Ostwald für die  $\Delta^{\beta\gamma}$ -Säure  $K = 0.0100$ ; für die  $\Delta^{\alpha\beta}$ -Säure dagegen  $K = 0.0288$  bis 0.0119, bei der stabilen Form muss aus der starken Abnahme der Constante auf ein Gemenge geschlossen werden (Ostwald) vielleicht von geometrisch Isomeren. — Durch Kochen mit Natriumamalgam wird Dichlormuconsäure zu Adipinsäure reducirt. — Aus Brom und heisser wässriger Hydromuconsäure entsteht Marquardt's  $\beta$ -Brom- $\Delta^{\beta\gamma}$ -Hydromuconsäure,  $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CBr} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , vom Schmp. 183°, welche einen Methylester in Nadeln vom Schmp. 80° liefert. Aus der  $\Delta^{\alpha\beta}$ -Hydromuconsäure wird dagegen ein Product  $\text{C}_6\text{H}_7\text{BrO}_4$  in Nadeln vom Schmp. 158—160° erhalten. Durch Addition von Brom geht  $\Delta^{\beta\gamma}$ -Hydromuconsäure (resp. ihr Methylester) in  $\beta\gamma$ -Dibromadipinsäure vom Schmp. 190° (resp. deren Methylester vom Schmp. 78°) über und wird  $\Delta^{\alpha\beta}$ -Hydromuconsäuremethylester (ein niedrig schmelzender Körper) übergeführt in  $\alpha\beta$ -Dibromadipinsäuremethylester (Nadeln vom Schmp. 84—85°). Die Muconsäure (aus  $\beta\gamma$ -Dibromadipinsäure) krystallisirt in weissen, moosartig verzweigten Nadeln, bräunt sich gegen 250°, ist bei 260° noch nicht geschmolzen, löst sich in 5000 Theilen kalten Wassers, liefert ein käsiges Silbersalz,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_4\text{Ag}_2$ , und einen Methylester (aus Alkohol in Nadeln vom Schmp. 154°) und verbindet sich mit Brom zu Tetrabromadipinsäure,  $\text{CO}_2\text{H} \cdot (\text{CHBr})_4 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , welche aus wässrigem Alkohol in Blättchen anschiesst, bei 230° sich zu bräunen beginnt, gegen 250° verkohlt (aber nicht bei 210—211° schmilzt, wie Limpricht angiebt) und einen Methylester vom Schmp. 74° (Nadeln) bildet.

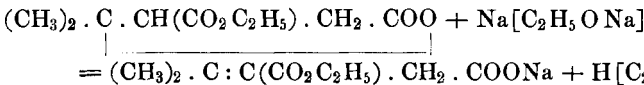
Gabriel.

Ueber Nitroäthylalkohol, von Robert Demuth und Victor Meyer (*Lieb. Ann.* 256, 28—49). Eine vorläufige Mittheilung über die genannte Verbindung haben die Verfasser bereits in *diesen Berichten* XXI, 3529) veröffentlicht. Nunmehr liegen die Resultate der durchgeführten Arbeit vor. Der aus Aethylenjodhydrin und Silbernitrit ( $1\frac{1}{4}$ — $1\frac{1}{2}$  Mol.) unter Zusatz von Aether bereitete, durch sein Natriumsalz,  $\text{C}_2\text{H}_2\text{NO}_3\text{Na}$ , isolirte Nitroäthylalkohol,  $\text{CH}_2\text{NO}_2 \cdot \text{CH}_2\text{OH}$ , ist ein gelbes Oel, zerfällt bei der Destillation (selbst im Vacuum), hat  $d_{\frac{19.4^\circ}{19.4^\circ}} = 1.1691$  und zeigt nach Raoult's Methode geprüft die Moleculargrösse  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_3$ . Das oben genannte Natriumsalz giebt 1. mit Diazobenzolchlorid die Verbindung  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2(\text{NO}_2)\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_5$  als gelbrothes, aus flachen Nadeln bestehendes Pulver, welches in Alkohol u. s. w. sehr leicht löslich ist und bei 104° schmilzt; 2. mit Diazobenzolsulfo-

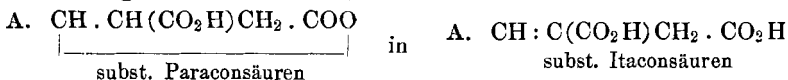
säure den Körper  $\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CH}(\text{NO}_2)\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}$ , welcher aus Wasser in rothbraunen Krusten hinterbleibt. Lässt man dagegen auf rohen, d. h. nicht durch Ueberführung in das Natriumsalz gereinigten Nitroäthylalkohol Diazobenzolchlorid einwirken, so bildet sich das bei 153° schmelzende Benzolazonitromethan,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{CH}_2\text{NO}_2$ : offenbar besteht nämlich das Rohproduct grösstentheils aus Nitroessigsäure, welche mit Diazobenzolchlorid voraussichtlich nach der Gleichung  $\text{NO}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{Na} + \text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{Cl} = \text{NaCl} + \text{CO}_2 + \text{NO}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  reagirt. Aus Nitroäthylalkohol wurde mittelst Essigsäureanhydrid kein reines Acetylproduct (gelbliches Oel) und mit Phosphor-pentachlorid kein reines Chlorid (Oel) neben einem phosphorhaltigen Oel erhalten. Wässrige Salzsäure wirkt auf die Nitroverbindung unter vollständiger Zersetzung und Abscheidung von Kohle ein. Natriumnitroäthylalkohol setzt sich ebensowenig wie Natriumnitroäthan mit Jodäthyl um, besitzt also die Formel  $\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CHNaNO}_2$ , nicht  $\text{C}_2\text{H}_4(\text{ONa})\text{NO}_2$ . Der Nitroalkohol liefert ferner mit Chloral sowie mit Phenylcyanat nicht flüchtige, unkrystallisirbare Producte, wird von Chamäleon völlig zerstört (wobei Salpetrigsäure auftritt), giebt mit mehr oder weniger Salpetrigsäure behandelt neben einem Oel Krystalle vom Schmp. 68—69° resp. 73°, welche ein Gemisch von Methylnitrolsäure,  $\text{CH}(\text{NOH})\text{NO}_2$ , und Glycolsäure darstellen, und wird durch Natriumamalgam in stets schwach sauer erhaltener Lösung zu einer Base (resp. einem Basengemisch) reducirt, deren Chlorhydrat Zahlen ergab, welche in der Mitte liegen zwischen den für Mono- und Diäthylenoxydamin,  $\text{C}_2\text{H}_7\text{NO} \cdot \text{HCl}$  resp.  $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{NO}_2 \cdot \text{HCl}$ , berechneten.

Gabriel.

**Ueber Lactonsäuren, Lactone und ungesättigte Säuren**, von Rudolf Fittig (*Lieb. Ann.* 256, 50—159). [Fortsetzung von *diese Berichte* XXIII, Ref. 89 ff.). — II. **Einwirkung von Natrium und Natriumäthylat auf die Ester von Lactonsäuren und auf die Lactone** (Seite 50—63). Wie Roser (*diese Berichte* XV, 293) und Frost (*diese Berichte* XVIII, Ref. 30) nachgewiesen haben, geht Terebinsäureester durch Natrium oder Natriumäthylat nach der Gleichung

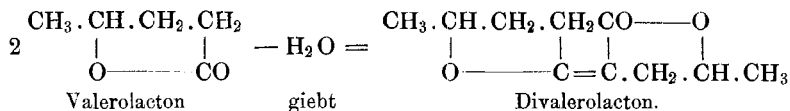


in das Natriumsalz des sauren Teraconsäureesters über und aus letzterem wird durch Verseifen leicht die mit der Terebinsäure isomere Teraconsäure erhalten. Die Terebinsäure ist als Dimethylparaconsäure aufzufassen. Es hat sich nun gezeigt, dass auch die früher (*diese Berichte* XXIII, Ref. 89 ff.) beschriebenen substituirten Paraconsäuren eine analoge Reaction erleiden, so dass man also



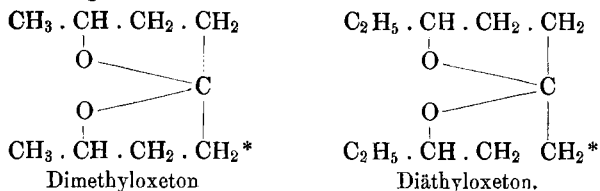
leicht und glatt verwandeln kann. Auf diesem Wege (siehe unten die Abhandlungen von 1—4) wurden bereitet Propyl-, *i*-Butyl- und Phenylitaconsäure; diese Säuren schliessen sich zwar im chemischen Verhalten eng an die Teraconsäure an, haben aber keine so grosse Neigung mehr, in die Lactonsäure zurückzugehen. Während sich nämlich die Teraconsäure durch Salzsäure, Bromwasserstoff- oder Schwefelsäure glatt wieder in Terebinsäure verwandelt, bleiben die neuen Säuren unter diesen Umständen grösstentheils unverändert und findet nur bei sehr energischer Einwirkung eine Rückbildung der Paraconsäure in beschränktem Maasse statt. Ganz anders als die Ester der Paraconsäuren verhält sich der Terpenylsäureester,  $C_8H_{12}O_4$ , gegen Natrium (siehe unten die Abhandlung No. 5): man erhält nämlich, wenn die beiden Substanzen auf dem Wasserbade erhitzt werden, die Natriumsalze zweier isomerer Säuren ( $\alpha$ - und  $\beta$ -Diterpylsäure), welche nach der Gleichung  $2C_8H_{12}O_4 - H_2O = C_{16}H_{22}O_7$  entstanden sind. Letztere zerfallen beim Kochen mit Salzsäure in Kohlensäure und Dilactone,  $C_{15}H_{22}O_5$  ( $\alpha$ - und  $\beta$ -Diterpolacton), aus welchen durch Kochen mit Basen die ( $\alpha$ - und  $\beta$ -diterpoxylsaurer) Salze  $C_{15}H_{24}O_7M'$  entstehen. Aus diesen können nicht die zweibasischen Oxyssäuren,  $C_{15}H_{26}O_7$ , wohl aber die ( $\alpha$ - und  $\beta$ -Diterpo-) Lactonsäuren,  $C_{15}H_{24}O_6$ , isolirt werden, welche sehr leicht in die Dilactone,  $C_{15}H_{22}O_5$ , zurückgehen. Dies ganz andere Verhalten ihres Esters berechtigt wohl zu der Annahme, dass die Terpenylsäure keine Paraconsäure ist; vielleicht besitzt sie die Constitution  $(CH_3)_2CH \cdot C(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COO$ . — Bemerkenswerth ist, dass sich ein-

fache Lactone (Valerolacton, Caprolacton) ähnlich dem Terpenylsäureester gegen Natrium verhalten, wie Verfasser bereits in *diesen Berichten* XVII, 3012 vorläufig mitgetheilt hat (siehe unten die Abhandlungen No. 5 und 6). Auch hier entstehen nämlich wasserlösliche Natriumverbindungen, aus welchen Salzsäure Körper abscheidet, die durch Vereinigung von 2 Mol. Lacton unter Abspaltung von 1 Mol. Wasser entstanden sind und wie folgt formulirt werden:



Das Divalerolacton,  $C_{10}H_{14}O_3$ , resp. das Dihexolacton,  $C_{12}H_{18}O_3$  (aus Caprolacton), liefern mit Basen gekocht Salze der Formel  $C_{10}H_{15}O_4M'$  und  $C_{12}H_{19}O_4M'$ , und aus diesen lassen sich die Säuren  $C_{10}H_{16}O_4$  (Divalonsäure) resp.  $C_{12}H_{20}O_4$  (Dihexonsäure) isoliren. Diese beiden Säuren zerfallen beim gelinden Erwärmen in Kohlensäure

und die neutralen Körper  $C_9H_{16}O_2$  resp.  $C_{11}H_{20}O_2$ , welche Oxetone<sup>1)</sup> genannt und folgendermaassen formulirt werden:



Die Divalonsäure wird als Dimethyloxetoncarbonsäure, die Dihexonsäure als Diäthyloxetoncarbonsäure aufgefasst und zwar haftet in ihnen das Carboxyl an dem mit \* bezeichneten Kohlenstoff. Die bei dem Terpenylsäureester beobachteten Reactionen sind nur scheinbar den bei den Lactonen stattfindenden analog, und die untersuchten Producte sind jedenfalls keine einfachen Oxetonderivate; sie enthalten vielmehr zwei wirkliche Lactonringe und ihre Constitution ist, so lange die Constitution der Terpenylsäure nicht zweifellos erkannt ist, nicht mit Sicherheit anzugeben. Es folgen die 6 erwähnten Abhandlungen.

1. *Phenylparaconsäure-Aethylester*; von Hugo Leoni (S. 63—87). Ueber die Darstellung dieser Säure (Jayne und Fittig, *diese Berichte* XVI, 106) und ihres Aethylesters (Sdp. 250—252°) vergl. d. Original. Der Ester liefert, wenn man ihn in ätherischer Lösung mit etwas mehr als 1 At. Natrium, oder wenn man ihn mit einer Lösung von 1 At. Natrium in 10 Th. Alkohol behandelt, den sauren Aethyl-ester der Phenylitaconsäure, aus welchem man durch Verseifen mit Natronlauge die freie Säure,  $C_6H_5CH:C(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  gewinnt. Letztere ist schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich, krystallisirt in Prismen, schmilzt bei 172°, färbt sich bei 181° unter Anhydridbildung gelb und liefert die Salze:  $C_{11}H_8O_4Ba + 2\frac{1}{2}H_2O$  (Krystallkörner),  $C_{11}H_8O_4Ca$  (körnig) und  $C_{11}H_8O_4Ag_2$  (voluminös) und den Ester  $C_{11}H_8O_4(C_2H_5)_2$  vom Sdp. 315° (uncorr.). Ueber das Verhalten der Säure gegen Salzsäure, Bromwasserstoffsäure und Schwefelsäure vergl. die obige Einleitung. Behandelt man die in Wasser vertheilte Phenylparaconsäure mit Brom, so entstehen 2 isomere Säuren,  $C_{11}H_8BrO_4$ , welche beide rhombisch krystallisiren und sich durch Chloroform von einander trennen lassen: die eine ist schwerer löslich, krystallisirt in Prismen vom Schmp. 99°, bildet das Hauptproduct und wird *Phenylbromparaconsäure*, ( $C_6H_5 \cdot CBr \cdot CH \cdot (CO_2H) \cdot CH_2 \cdot COO$  oder  $C_6H_5 \cdot CBr \cdot C(CO_2H)_2CH_2$ ?)

<sup>1)</sup> Erdmann's Isocapro lactoid,  $C_{12}H_{18}O_3$ , aus Isocapro lacton,  $C_6H_{10}O_2$  (*diese Berichte* XVIII, Ref. 324), ist nach obiger Nomenclatur Tetramethyloxeton.



genannt; die andere ist leichter löslich in heissem Chloroform, bildet dreikantige Platten vom Schmp.  $144^{\circ}$  und wird Phenylbromisoparaconsäure,  $(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} \cdot \text{CBr} \cdot (\text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COO}?)$  genannt.

Die beiden bromirten Säuren werden 1) durch Natrium in sauer gehaltener Lösung zu Phenylparaconsäure reducirt und 2) durch, 2- bis 3stündiges Kochen mit Wasser unter Abspaltung von Bromwasserstoff und Kohlensäure in Benzoylpropionsäure vom Schmp.  $116^{\circ}$  übergeführt. Im Gegensatz zu den Angaben Burcker's (*Ann. Chim. Phys.* 26, 433, 1882) hat Verfasser beobachtet, dass die Benzoylpropionsäure und ihr Baryumsalz wasserfrei ist und ihr Calciumsalz mit 4, nicht mit 3 Mol. Wasser krystallisirt; die Säure wird durch Reduction mit Natriumamalgam und darauf folgendes Kochen mit Salzsäure in Phenylbutyrolacton,  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_2$  (Schmp.  $37^{\circ}$ , Sdp.  $305^{\circ}$ ) verwandelt, wobei ein bei  $165^{\circ}$  schmelzendes Nebenproduct (Nadeln) auftritt. — Phenylparaconsäure (in Wasser vertheilt) und Brom liefern Bromphenylparaconsäure,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COO}$ , welche aus heissem Wasser in Blättchen vom Schmp.  $141.5^{\circ}$  anschießt.

2. *Weitere Beiträge zur Kenntniss der Phenylitaconsäure*; von Paul Röders; S. 87—96. Da nach der vorangehenden Untersuchung die Phenylitaconsäure (ähnlich der Teraconsäure) sich unfähig erwiesen hatte, Additionsproducte zu geben, so konnte es zweifelhaft erscheinen, ob in der That eine substituirte Itaconsäure, ja ob überhaupt eine ungesättigte Säure vorliege. Diese Zweifel hat Verfasser durch die vorliegende Arbeit beseitigt, indem er zeigte, dass die fragliche Phenylitaconsäure durch Natriumamalgam unter Aufnahme von  $\text{H}_2$  in Benzylbernsteinsäure,  $\text{C}_7\text{H}_7 \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ , übergeht. Letztere Säure krystallisirt aus heissem Wasser in Drusen, welche aus vierseitigen Blättchen bestehen, schmilzt bei  $161^{\circ}$  und liefert die Salze  $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{Ag}_2$  (flockig),  $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{Ca}$  (pulvrig) und  $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{Ba} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  (Krusten), ferner ein Anhydrid  $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{O}_3$  (aus Ligroin in flachen Nadeln vom Schmp.  $102^{\circ}$ ). Der Nachweis, dass die Benzylbernsteinsäure die ihr zugeschriebene Constitution besitzt, wurde dadurch erbracht, dass man sie synthetisch und zwar, wie folgt, bereitete. Aus Malonester, Natriumäthylat und Benzylchlorid wurde (in einer Ausbeute von 50 pCt. der Theorie) Benzylmalonester (Schmp.  $169^{\circ}$  bei 12 mm) hergestellt und durch Natriumäthylat und Chloressigester in Benzyläthantricarbonsäureester (gelbes Oel) verwandelt; die daraus gewonnene freie Säure  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_6$  krystallisirt aus ca.  $70^{\circ}$  warmem Wasser oder verdünntem Alkohol in Prismen, liefert die Salze  $(\text{C}_{12}\text{H}_9\text{O}_6)_2\text{Ca}_3 + 6\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  (viel leichter löslich in kaltem, als in heissem Wasser),  $(\text{C}_{12}\text{H}_9\text{O}_6)_2\text{Ba}_3 + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{O}_6\text{Ag}_3$ , und zerfällt beim Kochen oder Eindampfen ihrer wässrigen Lö-

sung nach der Gleichung:  $C_7H_7 \cdot C(CO_2H)_2CH_2CO_2H = CO_2 + C_7H_7CH(CO_2H)CH_2CO_2H$  glatt in Kohlensäure und Benzylbernsteinsäure, welche mit dem oben genannten Reductionsproduct der Phenylitaconsäure identisch ist.

3. *Isobutylparaconsäureäthylester*; von Jacob Kraencker; S. 97 bis 105. Dieser Ester ist eine strahlig-krystallinische Masse, schmilzt bei  $16-17^\circ$ , und siedet bei  $293^\circ$ . Durch alkoholisches Natriumäthylat etc. (vgl. die Einleitung) wird er in Isobutylitaconsäure  $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH : C(CO_2H) \cdot CH_2CO_2H$  verwandelt, wobei stets gleichzeitig eine Rückbildung der Paraconsäure aus dem Ester stattfindet und zwar in sehr geringem Maasse, wenn man möglichst wasserfreien Alkohol anwendet. Zur Scheidung der Isobutylitaconsäure von der regenerirten Isobutylparaconsäure führt man sie zweckmässig in die Kalksalze über, da das Salz der ersteren in heissem Wasser viel weniger löslich ist, als in kaltem, während bei dem isobutylparaconsauren Kalk das Umgekehrte der Fall ist. Die Isobutylitaconsäure löst sich ziemlich leicht in heissem Wasser, bildet feinkörnige Krystalle, schmilzt langsam erhitzt bei  $160-165^\circ$ , schnell erhitzt bei  $170^\circ$ , giebt ein wasserfreies Kalk-, Baryt- und Silbersalz und einen Aethylester vom Sdp.  $268^\circ$ . — Ueber das Verhalten der Säure gegen Salz- und Schwefelsäure vgl. die Einleitung. — Natriumamalgam wirkt auf die Lösung der Isobutylitaconsäure nicht ein. Lässt man Brom in die Lösung der Säure solange eintröpfeln, als die Farbe verschwindet, und destillirt die von Oel durchsetzte Flüssigkeit mit Dampf, so geht ein bromhaltiges Oel über, während aus der wässrigen Flüssigkeit Isobutaconsäure  $(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH \cdot C(CO_2H) : CH \cdot COO$  aus-

krystallisirt bzw. mit Aether extrahirt werden kann: Dieselbe tritt in dünnen Nadeln auf, schmilzt zwischen  $165$  und  $170^\circ$  unter Gelbfärbung und theilweisem Zerfall, giebt die Salze  $(C_9H_{11}O_4)_2Ca$ ,  $(C_9H_{11}O_4)_2Ba$ ,  $C_9H_{11}O_4Ag$  und wird durch Natriumamalgam vollständig zu Isobutylparaconsäure reducirt.

4. *Propylparaconsäureäthylester*; von Albrecht Schmidt; S. 105 bis 109. Der Ester siedet bei  $211-216^\circ$  und 96 mm Druck und verwandelt sich durch Natriumäthylat etc. (vergl. die Einleitung) in die bereits früher (*diese Berichte* 23, Ref. 94) beschriebene Propylitaconsäure  $C_3H_7 \cdot CH : C(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . Letztere addirt nicht Bromwasserstoff, wohl aber Wasserstoff (in saurer Lösung mittelst Natriumamalgams), wobei Butylbernsteinsäure  $C_4H_9 \cdot CH(CO_2H)CH_2 \cdot CO_2H$  entsteht, aus heissem Wasser in Krystallwarzen vom Schmp.  $81^\circ$  anschießt und bei  $230^\circ$  sich färbt und, offenbar unter Anhydridbildung, zu destilliren beginnt. Aus Brom und Propylitaconsäure erhält man unter analogen Bedingungen, wie sie in der vorangehenden Abhandlung für die Bereitung der Isobutaconsäure an-

gegeben worden sind, eine sehr leicht in Wasser, leicht in Aether lösliche Säure (Nadelchen vom Schmp. 124—125.5°), welche nach Entstehung und ihrem Barytsalz (C<sub>3</sub>H<sub>9</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Ba wahrscheinlich Propaconsäure C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>.CH.C(CO<sub>2</sub>H):CH.CO<sub>2</sub>O ist.

5. *Terpenylsäureäthylester*; von Rud. Fittig und Siegmund Levy; S. 109—126. Ueber die veränderte Darstellung der Säure vergl. d. Orig. Der Ester krystallisirt monosymmetrisch, schmilzt bei 37.5° und siedet bei 305°. Bezüglich des Ganges dieser Untersuchung vergl. die obige Einleitung; die dort erwähnten Körper haben folgende Eigenschaften:  $\alpha$ -Diterpylsäure C<sub>16</sub>H<sub>22</sub>O<sub>7</sub> krystallisirt aus heissem Wasser in Nadeln, schmilzt bei 216° unter Zerfall und Gasentwicklung; die  $\beta$ -Diterpylsäure C<sub>16</sub>H<sub>22</sub>O<sub>7</sub> wurde nicht rein erhalten. Erhitzt man das Gemisch der beiden Diterpolactone C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>O<sub>5</sub> (Schmp. 135—145°) [welches entsteht, wenn das Product aus Natrium und Terpenylester, d. i. die Mischung von  $\alpha$ - und  $\beta$ -diterpylsaurem Natrium, mit Salzsäure gekocht wird] mit Barytwasser, entfernt aus der Lösung den überschüssigen Baryt durch Kohlensäure und lässt erkalten, so krystallisirt  $\alpha$ -diterpoxylsaurer Baryt C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O<sub>7</sub>Ba + 6 H<sub>2</sub>O in monosymmetrischen Prismen aus, während das Salz der  $\beta$ -Säure in Lösung bleibt. Die  $\alpha$ -Diterpoxylsäure liefert ferner die Salze C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O<sub>7</sub>Ca + 6 H<sub>2</sub>O (Nadelchen) und C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O<sub>7</sub>Ag<sub>2</sub> (Fällung); sie lässt sich aus ihren Salzen durch Säure nicht abscheiden, man erhält vielmehr, wenn man die gekühlte Lösung des Barytsalzes mit nicht überschüssiger Salzsäure versetzt und dann sofort mit Aether auszieht, die um Wasser ärmere  $\alpha$ -Diterpolactonsäure C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O<sub>6</sub>, welche aus Chloroform in derben Krystallen vom Schmelzpunkt 158—160° anschießt und durch stärkeres Erhitzen in Wasser und  $\alpha$ -Diterpolacton C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>O<sub>5</sub> (aus kochendem Wasser in Nadeln vom Schmp. 153—154°) übergeht. — Die  $\beta$ -Diterpoxylsäure liefert die Salze C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O<sub>7</sub>Ba + 3½ H<sub>2</sub>O (sehr leicht lösliche Nadelchen), C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O<sub>7</sub>Ca (weisse Masse), C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O<sub>7</sub>Ag<sub>2</sub> (Niederschlag); ihr Barytsalz giebt mit Schwefelsäure versetzt  $\beta$ -Diterpolactonsäure, C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O<sub>6</sub>, welche aus siedendem Wasser in rhombischen Prismen vom Schmp. 186—187° anschießt, und durch Erhitzen über den Schmelzpunkt in  $\beta$ -Diterpolacton (aus siedendem Wasser in Nadeln vom Schmp. 134—135°) übergeht.

6. *Valerolacton*; von Hermann Rasch; S. 126—134) und

7. *Caprolacton*; von Hermann Dubois; S. 134—147. Bezüglich des Inhalts dieser Arbeiten wird auf die Publication in *diesen Berichten* XVII, 3052, und bezüglich der Nomenclatur und Constitution der erhaltenen Verbindungen auf die obenstehende Einleitung verwiesen.

III. **Einwirkung von Ammoniak auf die Lactone** (S. 147 bis 149). [Vergl. die vorläufige Mittheilung in *diesen Berichten* XVII, 202.] Wässriges Ammoniak verbindet sich schon in der Kälte, alkoholisches Ammoniak erst durch längeres Erhitzen auf 100° mit Lactonen zu  $\gamma$ -Oxysäureamiden nach der Gleichung  $A \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COO + NH_3 = A \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CONH_2$ ;

letztere zerfallen durch höhere Temperatur, Säuren und Alkalien wieder in ihre Componenten. Auf diesem Wege wurden aus Valerolacton, Caprolacton und Phenylbutyrolacton die folgenden Amide erhalten:

1.  $\gamma$ -Oxyvalerianamid,  $CH_3 \cdot CH(OH)(CH_2)_2 CONH_2$ , von Hermann Rasch; S. 149—152. Das Amid ist weiss, zerfliesslich, krystallisirt in Blättchen, wenn man es in wenig Alkohol löst und dann mit absolutem Aether bis zur Trübung versetzt, und schmilzt bei 56°.  $\gamma$ -Oxyvaleriansaures Ammonium, aus dem entsprechenden Baryumsalz bereitet, löst sich schwerer in Wasser als das Amid, bildet Krystallsterne und verwandelt sich bei 115° ohne vorherige Schmelzung in Wasser, Ammoniak und Valerolacton.

2.  $\gamma$ -Oxycapronamid,  $C_2H_5 \cdot CH(OH)(CH_2)_2 CONH_2$ , von Hermann Dubois; (S. 152—155); dies Amid ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, am besten aus Chloroform krystallisirbar, und bildet Prismen vom Schmp. 74°. Das  $\gamma$ -oxycapronsäure Ammonium (aus dem Baryumsalz bereitet) ist hygroskopisch, schmilzt bei 90° und zerfällt durch Erhitzen in Wasser, Ammoniak und Caprolacton.

3. Phenyl- $\gamma$ -oxybutyramid,  $C_6H_5 \cdot CH(OH)(CH_2)_2 CONH_2$ , von L. J. Morris; S. 155—157; siehe *diese Berichte* XVII, 202.

IV. **Notiz über die Einwirkung von Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure auf das Phenylbutyrolacton**, von J. L. Morris; (S. 157—159); man erhält Phenylchlor- resp. Phenylbrom- resp. Phenyljodbuttersäure vom Schmp. 70° resp. 69° resp. 77°, wie bereits in *diesen Berichten* XVII, 202 mitgetheilt worden ist. Gabriel.

**Ueber Synthesen mittelst Dicarboxylglutarsäureesters**, mitgetheilt von M. Guthzeit [I. Abhandlung]: Ueber Dicarboxylglutarsäureester und seine Verwendbarkeit zur Synthese von dialkylsubstituirtten Glutarsäuren und Körpern mit ringförmiger Kohlenstoffbindung, von O. Dressel (*Lieb. Ann.* 256, 171—201). Dicarboxylglutarsäureester  $(C_2H_5CO_2)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2C_2H_5)_2$ , welcher zweckmässig nach dem von den Verfassern angegebenen Verfahren (*diese Berichte* XXI, 2234) dargestellt wird, liefert keine Mono-, sondern nur eine Dinatriumverbindung  $C_{15}H_{22}O_8Na_2$ . Letztere wird erhalten, indem man 2 Moleküle gepulvertes, bei 200° von Alkohol befreites Natriumäthylat in 1 Molekül Ester einträgt, mit dem Pistill verreibt, und die homogene klebrige

Masse mit Aether behandelt, wodurch sie sich in ein weisses Pulver verwandelt, welches sich leicht trocken lässt. Die Dinatriumverbindung setzt sich mit Alkyljodiden leicht zu Dialkyldicarboxylglutarsäureestern  $(C_2H_5CO_2)_2CR \cdot CH_2 \cdot CR(CO_2C_2H_5)_2$  um; doch bedarf man zu dieser Reaction nicht der festen Metallverbindung, sondern kann sich einer alkoholischen Lösung bedienen, indem man Natrium in circa 20 Theilen Alkohol löst, die berechnete Menge Ester zusetzt, nach dem Umschütteln Alkyljodid in geringem Ueberschuss zugiebt und bis zur Neutralität erwärmt. Auf diese Weise reagiren leicht Methyl-, sowie Aethyljodid und Benzylchlorid, schwieriger die höheren Alkyljodide, so dass bei letzteren die Behandlung mit Natriumäthylat und Alkyljodid zweckmässig noch einmal wiederholt wird. Die derart bereiteten Dialkylproducte sind: 1) Dimethyldicarboxylglutarsäureester  $[(C_2H_5 \cdot CO_2)_2 : C(CH_3) \cdot ]_2CH_2$ , ein Oel, siedet bei  $191^\circ$  und 12 mm Druck, liefert bei der Verseifung mit alkoholisch-wässrigem Kali die freie Säure  $C_9H_{12}O_3$  als weisse, krystallinische Masse, welche bei  $164^\circ$  schmilzt und dabei in  $2CO_2$  und Dimethylglutarsäure  $[CO_2H \cdot CH(CH_3)]_2CH_2$  vom Schmelzpunkt  $90^\circ$  zerfällt. 2) Diäthyldicarboxylglutarsäureester <sup>1)</sup>  $C_{19}H_{32}O_8$  schmilzt bei  $61^\circ$ , siedet bei  $195^\circ$  und 12 mm Druck, liefert bei der Verseifung die freie Säure als strahlig krystallinische Masse, welche gegen  $163^\circ$  in Kohlensäure und Diäthylglutarsäure  $[CO_2H \cdot CH(C_2H_5)]_2CH_2$  zerfällt; letztere schmilzt unscharf bei  $63^\circ$  (erst bei ca.  $100^\circ$  völlig klar werdend). 3) Dipropyldicarboxylglutarsäureester  $C_{21}H_{36}O_8$  schmilzt bei  $42^\circ$  und siedet bei  $207-208^\circ$  unter 12 mm Druck; die freie Säure schmilzt bei  $167^\circ$  unter Zerfall in Kohlensäure und Dipropylglutarsäure  $C_{11}H_{20}O_4$  (Nadeln vom Schmp. ca.  $89^\circ$ ). 4) Der Diallyldicarboxylglutarsäureester,  $C_{21}H_{32}O_8$ , schmilzt bei  $30-31^\circ$  und destillirt bei  $213-215^\circ$  und 20 mm Druck; 5) Der Dibenzoyldicarboxylglutarsäureester,  $C_{29}H_{36}O_8$ , siedet nicht ganz unzersetzt im Vacuum zwischen  $230-250^\circ$ ; derselbe Ester scheint sich auch aus 2 Molekülen Benzylmalonester, 2 Natriumäthylat und 1 Molekül Methylenjodid zu bilden, während eine analoge Darstellung des diäthylirten Esters aus Aethylmalonester jedenfalls nicht gelingt. — Synthesen von Kohlenstoffringen mittelst Dicarboxylglutarsäureesters. Trimethylen-tetracarbonsäureester (1, 1, 2, 2)  $(C_2H_5 \cdot CO_2)_2 : C \cdot CH_2 \cdot C : (CO_2C_2H_5)_2$  ist bereits von Perkin (*diese Berichte* XIX, 1056) aus Brom und der oben erwähnten Dinatriumverbindung dargestellt, aber nicht rein erhalten worden: der Ester bildet Nadeln vom

<sup>1)</sup> Der Monoäthyldicarboxylglutarsäureester (= Monoäthylmethendimalonester von Kleber (*diese Berichte* XXI, Ref. 640) scheint ein Gemisch von Dicarboxylglutarsäureester und dessen Diäthylverbindung zu sein.

Schmp. 43°, siedet bei 187° und 12 mm Druck und giebt bei der Verseifung die freie Säure  $C_7H_6O_8$ , welche beim Verdunsten der wässrigen Lösung in glasglänzenden Krystallen anschießt und beim schnellen Erhitzen bei 200° unter Kohlensäureentwicklung schmilzt. Wenn man die Säure einige Zeit auf 200—230° erhitzt und dann bei 15 mm Druck destillirt, so geht zwischen 170—180° Trimethylen-dicarbonsäureanhydrid  $CH_2 \begin{matrix} \diagup CH \cdot CO \\ | \\ \diagdown CH \cdot CO \end{matrix} O$  über, welches aus viel Aether in Nadeln vom Schmp. 56—57° anschießt und sich durch Wasser bei 140° in Trimethylen-dicarbon-säure vom Schmp. 137° verwandelt. — Tetramethylen-tetra-carbonsäureester (1,1,3,3)  $(C_2H_5 \cdot CO_2)_2 : C \begin{matrix} \diagup CH_2 \\ | \\ \diagdown CH_2 \end{matrix} : C : (CO_2 C_2H_5)_2$ , ein bei 15 mm Druck und 220—250° nicht unzersetzt siedendes Oel, wird aus Methylenjodid und der oben erwähnten Dinatriumverbindung erhalten. Bei der Verseifung des Esters sollte die entsprechende Tetracarbon-säure und aus dieser die Tetrylendicarbon-säure (Schm. 170°) von Markownikoff und Krestownikoff (*diese Berichte* XII, 1489) entstehen: es wurde jedoch eine bei 115° schmelzende Tetramethylen-dicarbon-säure, und zwar in nicht reinem Zustande und in geringer Ausbeute erhalten.

Gabriel.

Ueber Alkyloxyl-Quartenylsäureäther, von Ernst Enke (*Lieb. Ann.* 256, 201—218). Im Anschluss an die Untersuchung von Koll (*diese Berichte* XXII, Ref. 138) hat Verfasser einige Ester der  $\beta$ -Chlorquartenylsäure,  $CH_2 : CCl \cdot CH_2 \cdot COOH$  dargestellt und aus diesen durch Einwirkung von Natriumalkoholaten eine Reihe von Alkoxyl-Quartenylsäureestern,  $CH_2 : C(OR) \cdot CH_2 \cdot COOR'$ , bereitet. Die Siedepunkte, Dichten und event. die Schmelzpunkte der erhaltenen Verbindungen sind in folgender Tabelle angegeben:

Quartenyl-säure-	$\beta$ -Chlor-	$\beta$ -Meth-oxyl-	$\beta$ -Aeth-oxyl-	$\beta$ -Prop-oxyl-	$\beta$ -i-But-oxyl-	$\beta$ -i-Amyl-oxyl-
methyläther	139—141°	175.8°	195.7°	230.4°	253.7°	—
	—	1.0235 [15°]	0.999	0.961	0.930	—
	—	—	Schmp. 12°	—	—	—
äthyläther	155—157°	178.4°	195°	228.6°	247.3°	254—260°
	—	1.039 [15°]	Schmp. 29.5°	0.938 [15°]	0.933 [15°]	—
propyläther	175—177°	180—182°	205.3°	229.7°	251.4°	—
	1.053	—	0.985 [16°]	0.971	0.962 [15°]	—
	—	—	Schmp. 13°	—	—	—
i-butyläther	187°	184.5°	206.4°	228.5°	249.8°	—
	1.036	—	0.975 [15°]	0.955 [15°]	0.927 [15°]	—
	—	—	Schmp. 11°	—	—	—

Gabriel.

**Ueber die Einwirkung des Benzylamins auf das Methylenchlorid**, von Karl Kempff (*Lieb. Ann.* 256, 219—232). 2 Th. Methylenchlorid und 5 Th. Benzylamin werden im Rohr 18 Stunden lang im Wasserbade erhitzt, das Product mit Wasser behandelt, wobei die entstandenen Krystalle sich lösen; die vom ungelösten Oel durch Ausschütteln mit Aether befreite Lösung enthält etwa die Hälfte des angewandten Benzylamins. Der Aetherauszug hinterlässt nach dem Verdunsten ein Oel (A), aus welchem sich allmählich, besonders in der Kälte, Krystalle von Methylendibenzylamin,  $\text{CH}_2 \cdot (\text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2$ , absetzen. Diese Base krystallisirt aus 80 procentigem Alkohol in rhombischen Säuren, schmilzt bei  $45-46^\circ$ , destillirt unter Kohleabscheidung bei  $225-230^\circ$  und bildet folgende Salze, welche sich leicht in Wasser und heissem Alkohol, nicht in Aether lösen:  $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{N}_2 \cdot 2\text{HCl}$ , Schmp.  $240-242^\circ$ ;  $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{N}_2 \cdot 2\text{HBr}$  und  $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{N}_2 \cdot 2\text{HI}$ , sämmtlich in Blättchen;  $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ , Prismen;  $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{N}_2 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$ , Nadeln vom Schmp.  $228-233^\circ$ ;  $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{PtCl}_6$ , Blättchen;  $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{AuCl}_5$ , Nadeln;  $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{N}_2 \cdot (\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)_2$ , Schmp.  $133-136^\circ$ ;  $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{N}_2 \cdot [\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{OH}]_2$ , Nadeln. Durch Einwirkung von Kaliumnitrit auf die salzsaure Base scheint das Nitrit der Base zu entstehen, doch konnte aus letzterem durch Destillation mit Wasser die Nitrosoverbindung nicht erhalten werden, vielmehr fand hierbei eine Zersetzung statt, bei welcher u. A. Benzylamin und Methylendibenzylamin auftraten. Der nicht krystallisirende Antheil des Oeles (A) besitzt basische Eigenschaften, nähert sich in der Zusammensetzung dem Methylendibenzylamin, und ist ein nicht unzersetzt destillirbares Gemisch; er verdankt seine Entstehung einer zu lange währenden Einwirkung des Benzylamins auf Methylenchlorid: denn, als man das Gemisch dieser beiden Körper nur 12 Stunden lang erhitzte, wurde die krystallisirte Base in theoretischer Menge ohne Nebenproduct erhalten.

Gabriel.

**Ueber Dioxy- und Oxyphosphinsäuren**, von J. Ville (*Compt. rend.* 110, 348—350). Im Anschluss an seine früheren Untersuchungen (*diese Berichte* XXII, Ref. 576) hat Verfasser gefunden, dass bei der Einwirkung von Aldehyden auf Unterphosphorigsäure neben den Dioxyphosphinsäuren  $[\text{R} \cdot \text{CH}(\text{OH})_2]_2 \cdot \text{PO} \cdot \text{OH}$  auch Oxyphosphinsäuren  $\text{R} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \overset{\text{v}}{\text{P}}\text{H} < \overset{\text{O}}{\text{O}}\text{H}$  entstehen und zwar wächst die Menge der letzteren mit der relativen Menge der angewandten Unterphosphorigsäure. Aus der Mutterlauge der Dioxybenzylphosphinsäure z. B. wird die Monoxysäure durch neutrales Bleiacetat gefällt und aus dem Bleisalz durch Schwefelwasserstoff in wasserlöslichen Blättchen gewonnen, welche gegen  $90^\circ$  schmelzen, bei  $140^\circ$  unter Abgabe von Benzaldehyd zu zerfallen beginnen, bei stärkerer Hitze Phosphor-

wasserstoff entwickeln, die reducirenden Eigenschaften der Phosphorigsäure gegen Kupfer-, Silber- und Quecksilbersalz zeigen, und ein Barytsalz  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OH})\text{HPOO}]_2\text{Ba} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  (Warzen), sowie ein Acetylproduct  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}.\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})\text{HPOOH}$  (harzig, gelblich) liefern.

Gabriel.

**Ueber Dibromcarballylsäure**, von E. Guinochet (*Compt. rend.* 110, 350—353). Aus der wässrigen Mutterlauge der sogenannten Tribromcarballylsäure (*diese Berichte* XXII, Ref. 267 und XXIII, Ref. 25; sie ist in Wirklichkeit Dibrombernsteinsäure, vergl. Demuth und V. Meyer *diese Berichte* XXIII, 529) setzen sich nach dem Einengen und längeren Verweilen über Schwefelsäure sehr leicht lösliche Krystalle von Dibromcarballylsäure  $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6\text{Br}_2 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  ab, welche die Salze  $\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_6\text{Br}_2\text{K}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$  (Pulver),  $\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_6\text{Br}_2\text{Ca}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$  (glasig),  $\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_6\text{Br}_2\text{Ba}_3 + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  (Pulver) bildet, unterhalb  $100^\circ$  unter Bromwasserstoffabgabe schmilzt und durch Natriumamalgam zur gewöhnlichen Carballylsäure reducirt wird.

Gabriel.

**Bestimmung der Harnsäure im Harn mit Natriumhypobromitlösung in der Wärme**, von Bayrac (*Compt. rend.* 110, 352—353). 50 ccm Urin werden auf dem Wasserbade verdunstet, die Harnsäure mit 5—10 ccm Salzsäure (1:5) niedergeschlagen und durch Auswaschen mit Alkohol von Kreatinin und Harnstoff befreit, dann in Natronlauge gelöst und bei  $90\text{--}100^\circ$  mit 15 ccm concentrirter Natriumhypobromitlösung zerlegt.

Gabriel.

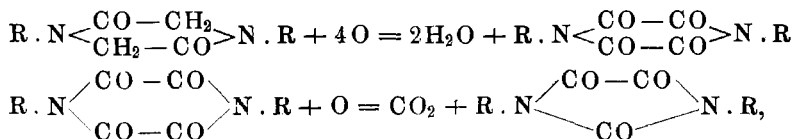
**Arabinon, das Saccharon der Arabinose**, von C. O'Sullivan (*Chem. Soc.* 1890, I, 59—63). Durch die Einwirkung einer ganz verdünnten Schwefelsäure auf die Säuren sowohl der linksdrehenden Gummiarten, wie des rechtsdrehenden Geddagummi hat Verfasser ein neues Saccharon erhalten, bisher allerdings nur im amorphen Zustand, das Arabinon,  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_9$ ;  $[\alpha]_{\text{D}} = 198.5$ ; Reductionsvermögen  $a_k = 58.8$ , d. i. 100 Th. Arabinon reduciren soviel Kupferoxyd, wie 58.8 Th. Dextrose. Bei halbstündigem Kochen mit 2 procentiger Schwefelsäure geht das Arabinon in Arabinose über; es verhält sich mithin zu dieser, wie die Maltose zu Dextrose.

Schotten.

**Ueber einige Piazinabkömmlinge**, von P. W. Abenius (*Journ. für prakt. Chem.* 40, 425—444; 41, 79—86). Die Abhandlung ist zum grösseren Theil schon in *diesen Berichten* XXI, 1662—1669 mitgetheilt worden. In den Namen ist die loc. cit. gewählte Bezeichnung -diketopiperazin überall durch -diacidihydropiazin ersetzt (vergl. auch *diese Berichte* XXI, Ref. 830). Die Einwirkung der Chrom-



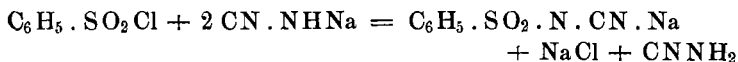
säure auf eine heisse Lösung eines Diacidihydropiazinderivates in Eisessig verläuft im Allgemeinen in folgenden zwei Phasen:



es entsteht also zunächst eine Dioxalylverbindung und dann eine substituirte Parabansäure. Der letztere Vorgang hat eine Analogie in dem Verhalten des Carbostyrils bei der Oxydation (*diese Ber.* XIV, 1921). Aus Diphenyldiacidihydropiazin wird in der angegebenen Weise das in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, auch in heissem Eisessig, kaum lösliche, in dünnen sechsseitigen Schuppen krystallisierende Dioxanilid,  $[\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{CO})_2]_2$ , dargestellt. Siedendes Anilin verwandelt den Körper in Oxanilid. Chromsäure in heisser Eisessiglösung oxydirt ihn weiter zu Diphenylparabansäure. Auf demselben Wege wurden Dioxal-*p*-toluid und Di-*p*-tolylparabansäure dargestellt. Bei der Oxydation des Di-*o*-tolylpiazins wurde sofort Di-*o*-tolylparabansäure erhalten. Die Einwirkung von Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid auf Diphenyldiacidihydropiazin verläuft analog wie auf die Ditolylverbindung (*diese Berichte* XXI, Ref. 831) unter Bildung von Diphenyldichlordiacipiazin,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} \begin{array}{c} \text{CO} - \text{CCl} \\ \text{CCl} - \text{CO} \end{array} \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ . Diese Substanz krystallisirt aus Alkohol mit Krystallalkohol in Nadeln und Prismen, Schmp. 247°. Jodwasserstoff und Phosphor scheinen das Chlor durch Wasserstoff zu ersetzen. In entsprechender Weise wurden dargestellt: Phenyl-*o*-tolyl-dichlordiacipiazin, Schmp. 174—175°, und *o*-Tolyl-*p*-tolyl-dichlordiacipiazin, Schmp. 146°.

Schotten.

**Untersuchungen über Sulfonsäurecyamide**, von P. Hebenstreit (*Journ. f. pract. Chem.* 41, 97—120). Zur Herstellung von Benzolsulfonnatriumcyamid nach der Gleichung:



wurden 27 Th. Benzolsulfonchlorid allmählich zu 19.5 Th. trockenem Natriumcyamid gefügt, welches in 400 Th. siedendem Aether suspendirt war. Aus dem mit Aether ausgewaschenen Reaktionsgemisch wurde das Benzolsulfonnatriumcyamid mit Aceton extrahirt und mit Aether gefällt. Mit noch besserem Erfolg (88 pCt. Ausbeute) wurde das Natriumcyamid in der 7—8 fachen Menge wasserfreien Acetons suspendirt, in welchem Fall sich die Reaction ohne Wärmezufuhr vollzieht. 77 pCt. der berechneten Ausbeute erhält man endlich nach folgendem Verfahren: 12.4 g reines Aetznatron, in Wasser gelöst,

werden in der Kälte mit 6.5 g Cyanamid und nach gehöriger Verdünnung allmählich und unter Umschütteln mit 27.3 g Benzolsulfonchlorid versetzt. Der durch Abdampfen auf dem Wasserbade erhaltene Rückstand wird wieder mit Aceton extrahirt. Das Benzolsulfonatriumcyanamid krystallisirt in farblosen Nadeln, leicht löslich in Wasser und Alkohol. Aus der wässrigen Lösung wird durch Silbernitrat Benzolsulfonsilbercyanamid gefällt, welches sich aus heissem Wasser umkrystallisiren lässt. Die Silberverbindung lässt sich durch Chlorbaryum bezw. Chlorblei in die Baryum- bezw. Bleiverbindung überführen; ferner durch die berechnete Menge Salzsäure in die gegen Wasser und Säuren beständige, in kaltem Wasser schwer lösliche, in Alkohol leicht, in Aether nicht lösliche, in Nadeln krystallisirte, wasserhaltige Benzolsulfoncyanaminsäure,  $C_6H_5SO_2.NH.CN$ . Sie schmilzt unter Zersetzung bei  $158^{\circ}$ . — In derselben Weise wurden die entsprechenden  $\alpha$ - und  $\beta$ -Verbindungen des Naphtalins dargestellt und sämmtlich im krystallisirten Zustand erhalten. Die  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphtalinsulfoncyanaminsäure krystallisiren mit je 1 Mol. Krystallwasser, welches sie, wie die Benzolsulfoncyanaminsäure, nur schwierig abgeben. Aethylsulfonnatriumcyanamid wird zweckmässig unter Verdünnung mit Aceton und Alkohol dargestellt und aus der alkoholhaltigen Lösung durch Aether gefällt. Die Aethylsulfoncyanaminsäure,  $C_2H_5.SO_2.NH.CN$ , krystallisirt in Nadeln, Schmp.  $134^{\circ}$ , schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, nicht in Aether. — Bei der Sublimation der Benzolsulfoncyanaminsäure bezw.  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphtalinsulfoncyanaminsäure im Vacuum sublimiren Benzolsulfonamid bezw.  $\alpha$ -,  $\beta$ -Naphtalinsulfonamid. Die Sublimationsrückstände bestehen aus unzersetzter Säure und wenig Cyanursäure.

Schotten.

**Ueber die Sulfosäuren des normalen Propylbenzols**, von A. Claus und O. Welzel (*Journ. f. pract. Chem.* 41, 152—158). Wenn man das Sulfoniren des normalen Propylbenzols unter Erwärmen auf dem Wasserbade vornimmt und das Gemisch nach scheinbarer Beendigung der Reaction noch mehrere Tage auf dem warmen Wasserbade stehen lässt, so erhält man neben der wohlbekanntten  $\alpha$ - oder  $o$ -Sulfosäure in einer Ausbeute von immerhin weniger als 10 pCt. eine schon von Paternò und Spica (*Jahresber.* 1877, 374) erwähnte Propylbenzol- $p$ -sulfosäure. Die Salze der  $\alpha$ -Säure sind sämmtlich schwerer löslich in Wasser, als diejenigen der  $p$ -Säure. Zur Trennung wurde das Nickelsalz benutzt, obwohl der Löslichkeitsunterschied hier viel kleiner ist, als z. B. bei den Baryumsalzen, weil die Nickelsalze weniger leicht zusammenkrystallisirende Gemische bilden. Die Orthostellung der Sulfogruppe in der  $\alpha$ -Säure wurde dadurch festgestellt, dass die Säure unter der Einwirkung des Broms nur zum Theil in ein Gemisch zweier gebromter Sulfosäuren übergeführt wird, zu einem

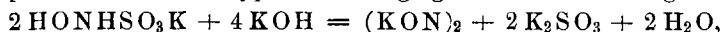
andern Theil aber in *o*-Brompropylbenzol. Die Propylbenzol-*p*-sulfosäure ist in Wasser und Weingeist noch leichter löslich, als die *o*-Säure; krystallisirt in zerfliesslichen Nadeln; liefert ein Chlorid und ein bei 109—110° schmelzendes Amid. Brom erzeugt aus ihr *p*-Brompropylbenzol und *o*-Brompropylbenzol-*p*-sulfosäure. Permanganat oxydirt die Propylbenzol-*p*-sulfosäure zu *p*-Sulfobenzoësäure, verwandelt sie aber nicht in die Oxyisopropylverbindung, eine Umsetzung, die sich bei der Cumol-*p*-sulfosäure und *p*-Cuminsäure so leicht vollzieht.

Schotten.

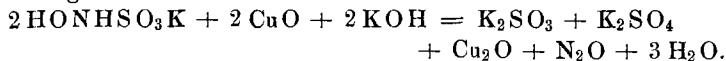
**Ueber *p*-Oxychinolinsulfosäure**, von A. Claus und M. Posselt (*Journ. f. pract. Chem.* 41, 158—160). Beim Sulfoniren des *p*-Oxychinolins entsteht unter verschiedenen Bedingungen immer dieselbe Sulfosäure. Sie krystallisirt aus Wasser und Weingeist in Nadeln mit  $\frac{1}{2}$  Mol. aq.; bildet neutrale und basische Salze. Das neutrale Natrium- und Kaliumsalz krystallisiren mit je 1 Mol. aq.; sie sind beide in Wasser sehr leicht löslich. Eine Bromoxychinolinsulfosäure bildet sich, wenn man 1 kg Brom, in Eisessig gelöst, in die kühl gehaltene wässrige Lösung der Säure eintropft; dagegen entsteht ein neues Dibrom-*p*-oxychinolin, wenn man 2 Mol. Brom direct und ohne Abkühlung in die wässrige Lösung unter Umschütteln zutropft. Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Schotten.

**Oxyamidosulfonate und ihre Umwandlung in Hyponitrite**, von E. Divers und T. Haga (*Chem. Soc.* 1889, I, 760—773). Nach einer theilweisen Wiederholung der von anderer Seite über den vorliegenden Gegenstand ausgeführten Untersuchungen (*diese Berichte* XX, Ref. 625) haben die Autoren das Verhalten der Oxyamidosulfonate gegen Alkalien und gegen Kupferoxyd studirt, beides unter Ausschluss von Luft. Danach werden die Oxyamidosulfonate durch Alkali zu 89 pCt. in Sulfit und Hyponitrit zerlegt gemäss der Gleichung:



während bei der Zerlegung durch Alkali und Kupferoxyd nur die Hälfte des Schwefels (44 pCt.) in Sulfit umgewandelt wird nach der Gleichung:



Aus der directen Umwandlung eines substituirtten Hydroxylamins in Hyponitrit geht für letzteres als Constitution die beiderseitige Bindung von Stickstoff und Metall durch den zwischen ihnen stehenden Sauerstoff hervor, so dass die Untersalpetersäure  $\text{HO} \cdot \text{N}_2 \cdot \text{OH}$  oder  $(\text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{H})_2$  zu schreiben wäre.

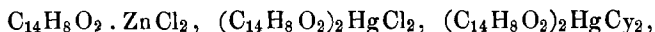
Schotten.

**Beiträge zur Chemie der Cellulose**, von C. F. Cross und E. J. Bevan (*Chem. Soc.* 1890, I, 1—4). Während man bisher aus der Cellulose als höchstes nur ein Triacetylderivat hat darstellen

können und aus diesen und anderen Gründen gefolgert hat, dass die Cellulose sich aus einer Anzahl von Glucosegruppen unter Verlust von Wasser zusammensetzt (vergl. Franchimont, *diese Berichte* XII, 2059 und XVII, Ref. 18), ist es den Verfassern gelungen, durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Chlorzink auf Cellulose ein Penta-Acetylderivat derselben herzustellen. Auf Grund dieses und früherer einschlägiger Versuche bestreiten die Verfasser die Anwesenheit von Aldehyd- und Ketonsauerstoff in der Cellulose und sind geneigt, eine ringförmige Structur derselben anzunehmen. Die Lignose, welche mit der Cellulose in der Holzfaser verbunden ist, setzt sich aus Aldehyd- und Ketongruppen zusammen (vergl. *diese Berichte* XXII, Ref. 348).

Schotten.

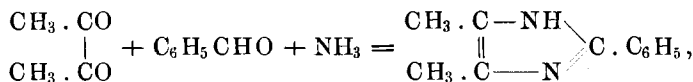
**Verbindungen von Phenanthrenchinon mit Metallsalzen**, von F. Japp und A. Turner (*Chem. Soc.* 1890, I, 4—7). Phenanthrenchinon vereinigt sich mit Chlorzink, Quecksilberchlorid und Quecksilbereyanid zu molecularen, in rothbraunen Nadeln oder Prismen krystallisirten Verbindungen,



wenn die Componenten in essigsaurer Lösung zusammengebracht werden. Mit Benzochinon,  $\alpha$ -Naphtochinon, Anthrachinon, Diacetyl und Benzil konnten analoge Verbindungen nicht erhalten werden;  $\beta$ -Naphtochinon lieferte eine (nicht analysirte) Verbindung mit Quecksilberchlorid. Es scheint demnach, dass das Zustandekommen derartiger gefärbter Verbindungen davon abhängig ist, dass die zwei Carbonylgruppen direct mit einander verbunden sind und einen Theil einer geschlossenen Kette ausmachen.

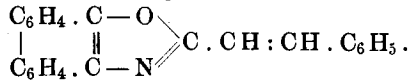
Schotten.

**Ueber die Einwirkung von Aldehyden und Ammoniak auf  $\alpha$ -Diketone**, von G. H. Wadsworth (*Chem. Soc.* 1890, I, 8—12). Benzaldehyd, Salicylaldehyd und Zimmtaldehyd vereinigen sich mit Ammoniak und Diacetyl zu Glyoxalinen, gemäss der Gleichung:



wenn Diacetyl und der betreffende Aldehyd in molecularen Mengen in wenig Alkohol gelöst und mit alkoholischem Ammoniak etwa eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erwärmt werden. Mit Wasser ausgefällt, in verdünnter Salzsäure gelöst, mit Ammoniak wieder gefällt und aus Benzol oder Alkohol umkrystallisirt, bilden die Körper farblose Nadeln, und zwar Phenyl dimethylglyoxalin, Schmp. 230 bis 234°; *o*-Hydroxyphenyl dimethylglyoxalin, Schmp. 218°; Cinnamyl dimethylglyoxalin, Schmp. 201—202°. Aus Aldehyden der fetten Reihe, Ammoniak und Phenanthrenchinon konnten Condensa-

tionsproducte nicht erhalten werden, dagegen lieferte Zimmtaldehyd mit Ammoniak und Phenanthrenchinon ein Oxazol, das Cinnamyl-diphenylenoxazol, Schmelzpunkt 171—172°.



Schotten.

**Ueber die Einwirkung wasserentziehender Mittel auf  $\alpha\omega$ -Diacetylpentan.** Synthese von Methyläthylhexamethylen, von St. Kipping und W. H. Perkin jun. (*Chem. Soc.* 1890, I, 13—28). Kalte concentrirte Schwefelsäure entzieht dem  $\alpha\omega$ -Diacetylpentan (*diese Berichte* XXII, Ref. 571) ein Molekül Wasser und verwandelt es damit in *o*-Methyltetrahydrobenzolzomethylketon,  $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{H}_4 \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ . Dasselbe bildet ein farbloses bewegliches Oel von pfeffermünzartigem Geruch, Sdp. 205—206°, ist leichter als Wasser und darin unlöslich, mit Wasserdämpfen flüchtig. Es verbindet sich nicht mit saurem schwefligsauren Natron, wohl aber mit Hydroxylamin, und zwar unter Austritt von Wasser zu *o*-Methyltetrahydrobenzolketonoxim,  $\text{C}_6\text{H}_8 \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{C} \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{NOH}$ , einem dicken gelblichen Oel; mit Phenylhydrazin zu *o*-Methyltetrahydrobenzolzomethylketonhydrazon,  $\text{C}_6\text{H}_8 \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{C} \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{N}_2\text{HC}_6\text{H}_5$ , ebenfalls einem dicken gelblich-braunen Oel. In wässrig-ätherischer Lösung wird das Keton von überschüssigem Natrium zu Methylhexamethylenmethylcarbinol reducirt,  $\text{C}_6\text{H}_{10} \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ . Dasselbe bildet ein dickes, farbloses, nach Menthol riechendes Oel, Sdp. 195—200°. Die Hydroxylgruppe lässt sich durch  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$  und J ersetzen. Jodwasserstoff reducirt das Carbinol weiter zu *o*-Methyläthylhexamethylen,  $\text{C}_6\text{H}_{10} \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . Farbloses, bewegliches Oel, vom Geruch der flüssigen Paraffine, Sdp. 150—152°. Behandelt man das oben beschriebene Keton nicht mit einem grossen Ueberschuss von Natrium, sondern mit wenig mehr als der berechneten Menge, so erhält man Methyltetrahydrobenzolzomethylcarbinol,  $\text{C}_6\text{H}_8 \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ , Sdp. 141—143°. Beim Verseifen von Diacetylcaprinsäureester mit Kalilauge (*diese Berichte* XXII, Ref. 571) entsteht neben Diacetylpentan und bleibt beim Abdestilliren des letzteren zurück ein unter 35 mm Druck bei 265—275° siedendes Condensationsproduct  $\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{O}_2$  und ein unter demselben Druck bei 320—330° siedendes Oel  $\text{C}_{27}\text{H}_{42}\text{O}_3$ . Ueber die Einwirkung wasserentziehender Mittel auf Dibenzoylpentan wird demnächst Mittheilung gemacht werden.

Schotten.

**Ueber  $\alpha\omega$ -Diacetyl- $\alpha\omega$ -Diäthylpentan,** von St. Kipping und W. H. Perkin jun. (*Chem. Soc.* 1890, I, 29—38). Bei der Behandlung von Aethylacetessigester mit Natriumäthylat und Trimethylenbromid in alkoholischer Lösung entsteht neben anderen Producten

$\alpha\omega$ -Diacetyl- $\alpha\omega$ -diäthylpimelinsäureester, Schmp. 44—45°, welcher durch alkoholische Kalilauge unter Bildung von  $\alpha\omega$ -Diacetyl- $\alpha\omega$ -diäthylpentan und  $\omega$ -Acetyl- $\alpha\omega$ -diäthylcapronsäure verseift wird. Das Diacetyldiäthylpentan,  $C_2H_5O \cdot CH \cdot C_2H_5(CH_2)_3 \cdot CH \cdot C_2H_5 \cdot C_2H_5O$ , ist ein unter 110 mm Druck bei 207—208° siedendes Oel. Es verbindet sich nicht mit Natriumhydrosulfit. Mit Hydroxylamin bildet es ein Dioxim, Schmp. 110—111°. Bei der Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure liefert es kein dem Methyltetrahydrobenzolzomethylketon analoges Product und dieser Umstand ist wesentlich für die Beurtheilung der Constitution des letztgenannten Körpers.  $\omega$ -Acetyl- $\alpha\omega$ -diäthylcapronsäure,  $CH_3CO \cdot CH \cdot C_2H_5(CH_2)_3CH \cdot C_2H_5 \cdot CO_2H$ , bildet eine dicke farblose Flüssigkeit, die in der Kälte halb fest wird, aber nicht krystallinisch. Das aus Petroleum krystallisirte Oxim schmilzt bei 102—103°.

Schotten.

Ueber Frangulin, von T. E. Thorpe und H. H. Robinson (*Chem. Soc.* 1890, I, 38—50). Nach den Analysen der Verfasser hat das Frangulin die Zusammensetzung  $C_{22}H_{22}O_9$ . Von dem bei der Zersetzung mit Salzsäure neben dem Emodin auftretenden Kohlenhydrat wurde nur festgestellt, dass es nicht Glucose ist.

Schotten.

Ueber die Einwirkung von Chloroform und alkoholischer Kalilauge auf Hydrazine, III, von S. Ruhemann (*Chem. Soc.* 1890, I, 50—56). Das (*diese Berichte* XXII, Ref. 570 erwähnte *p*-Ditolyltetrazin,  $C_{16}H_{16}N_4$ , verbindet sich mit Jodmethyl zu einer krystallisirten, bei 242° schmelzenden Verbindung. In Eisessiglösung mit rauchender Salpetersäure behandelt, liefert es ein bei 144° schmelzendes Mononitro-*p*-ditolyltetrazin, während das Diphenyltetrazin ausser einem früher (*diese Berichte* XXII, Ref. 99) beschriebenen Nitroderivat noch ein isomeres, bei 145—146° schmelzendes liefert. Bei der Einwirkung von Brom wurde neben einem nicht näher untersuchten Product ein bei 245° schmelzendes Dibrom-*p*-ditolyltetrazin erhalten. Von isomeren und homologen Körpern wurden noch dargestellt: *o*-Ditolyltetrazin, Schmp. 141°; dessen Monosulfosäure und Mononitroderivat; (ein Formyl-*o*-tolylylhydrazin konnte neben dem Tetrazin bei der Einwirkung von Chloroform und Kalilauge nicht dargestellt werden, es bildet sich aber leicht beim Erhitzen von *o*-Tolylylhydrazin mit Formamid im Oelbad); ferner aus Pseudocumylhydrazin Dipseudocumyltetrazin; aus *p*-Bromphenylhydrazin das Formyl-*p*-bromphenylhydrazin; endlich Acetylpsudocumylhydrazin, Schmp. 156—157°; Pseudocumylsemicarbazid, Schmp. 195°, Benzylidenpsudocumylhydrazin; Pseudocumylhydrazinpyrotraubensäure, Schmp. 148°.

Schotten.