

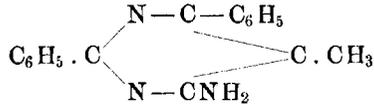
Untersuchungen über die salpetrigsauren Doppelsalze des Rhodiums, von E. Leidié (*Compt. rend.* 111, 106—109). Zur Aufklärung der widersprechenden Angaben über die Einwirkung von Alkalinitriten auf die Chloride der Platinmetalle (Claus, Lang, Gibbs) hat Verfasser die Versuche mit Rhodium wiederholt und dabei Folgendes beobachtet. Das Rhodiumkaliumnitrit $\text{Rh}_2(\text{NO}_2)_6 \cdot 6 \text{KNO}_2$ fällt in mikroskopischen, farblosen Krystallen aus, wenn man eine höchstens 5 pCt. Metall enthaltende siedende, schwach angesäuerte Rhodiumchloridlösung allmählich mit Kaliumnitrit bis zur Entfärbung und beginnenden Trübung versetzt und erkalten lässt. Das Salz wird durch starke Salzsäure in die Verbindung $\text{RhCl}_3 \cdot 3 \text{KCl} \cdot 1\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ übergeführt, welche mit Wasser das beständige $\text{RhCl}_3 \cdot 2 \text{KCl}$ liefert. — Das Natriumsalz $\text{Rh}_2(\text{NO}_2)_6 \cdot 6 \text{NaNO}_2$ wird analog der Kaliumverbindung bereitet, mit 90 procentigem Alkohol gefällt und aus Wasser in ziemlich grossen Krystallen erhalten; es löst sich in $2\frac{1}{2}$ [1] Th. Wasser von 17° [100°] und wird durch Salzsäure in das Salz $\text{RhCl}_3 \cdot 3 \text{NaCl} \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ verwandelt. — Das Ammoniumsalz $\text{Rh}_2(6\text{NO}_2) \cdot 6 \text{NH}_4\text{NO}_2$ ist ein farbloses, mikrokrystallinisches Pulver und giebt mit Salzsäure $\text{RhCl}_3 \cdot 3 \text{NH}_4\text{Cl} \cdot 1\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$. — Barytsalz: $\text{Rh}_2 6 \text{NO}_2 \cdot 3 \text{Ba}(\text{NO}_2)_2 + 12 \text{H}_2\text{O}$, tritt in grossen Krystallen auf und löst sich in 50 [$6\frac{1}{2}$] Th. Wasser von 16° [100°].

Gabriel.

Organische Chemie.

Zur Kenntniss der Entstehung von Kyanalkinen, von R. Schwarze (*Journ. f. pr. Chem.* 42, 1—18). Die Bildung von Kyanalkinen aus Nitrilen und Natriumalkoholaten ist auf die primären Alkylecyanide beschränkt. Sie erfolgt, wenn man Natriumalkoholat (1 Mol.) mit dem Nitril (3 Mol.) im Rohr mehrere Stunden auf 130° erhitzt, und verläuft am günstigsten, wenn Alkoholat und Nitril dasselbe Alkyl enthalten. So entsteht aus Natriumäthylat und Propionitril das Amidomethyldiäthylmiazin (vergl. *diese Berichte* XXII, Ref. 325—328) in 66procentiger Ausbeute. Die analogen Verbindungen wurden mit Hilfe von Acetonitril und Butyronitril dargestellt, weitere aus Natriummethylat und Acetonitril, bzw. Propionitril, und aus Natriumisobutylat und Propionitril. Phenolate sind unfähig, die Umwandlung von Cyaniden in Kyanalkine zu bewirken. Natriummethylat und -äthylat zeigen sich auch fähig zur Polymerisation von Gemischen eines primären und eines tertiären Nitrils; die hierbei ent-

stehenden gemischten Kyanalkine werden indess leichter durch Einwirkung von Natrium auf jene Gemische erhalten. So z. B. entsteht das Amidomethyl-diphenylmiazin



sowohl durch Erhitzen von Natriumäthylat, Propionitril und Benzonnitril im Rohr, als auch durch die Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch von Propionitril und Benzonnitril. Bei der Behandlung des Körpers mit salpetriger Säure oder mit Salzsäure bei hoher Temperatur im Rohr wird das Amid durch Hydroxyl ersetzt unter Bildung von Oxymethyl-diphenylmiazin (*diese Berichte* XXII, Ref. 745). Dieselbe Oxyverbindung wurde synthetisch aus Benzamidin, Methylbenzoylessigsäureäthylester und Kalilauge dargestellt. Letztere ist zu allgemeiner Anwendung geeignet. Schotten.

Bemerkungen zu der Abhandlung von Goldschmidt und Meissler über Versuche zur Constitutionsbestimmung tautomerer Verbindungen (*diese Berichte* XXIII, 253), von A. Michaël (*Journ. f. pr. Chem.* 42, 19—23). Schotten.

Ueber die Constitution des Naphtalins, von A. Claus (*Journ. f. pr. Chem.* 42, 24—49) bezieht sich auf die Abhandlung von Bamberger (*Lieb. Ann.* 257, 1ff und *diese Berichte* XXIII, Ref. 337). Schotten.

Die Reduktionsstufen der Nitrogruppe bei Reduction von Nitroazokörpern mit alkoholischem Schwefelammonium, von C. Willgerodt (*Journ. f. pr. Chem.* 42, 49—56). Aus *p*-Dinitroazobenzol hat der Verfasser bei der Reduction mit alkoholischem Schwefelammonium die Nitroazobenzolnitrosäure von Janovsky (*diese Berichte* XVIII, 1133 u. Ref. 627) nicht erhalten können, er erhielt vielmehr nur Dihydro-*p*-dinitroazobenzol, welches von Lermontov und von Janovsky irrthümlich für Dinitrohydrazobenzol angesehen wird. Bei der Reduction von *o*- und *p*-Nitroazobenzol hat sich ein Dihydrromonitroazobenzol bisher nicht gewinnen lassen, indem selbst bei vorsichtig geleiteter Operation die Reduction weiter ging. Die Erörterungen über die Natur dieser weiteren Reduktionsproducte mögen im Original nachgesehen werden. Schotten

Ueber die Einwirkung von Phenylhydrazin auf die Anhydride der Pyrocinchonsäure, α -Dichlor-*s*-Dimethylbernsteinsäure und α -Dichlorpropionsäure, sowie auf das Chlorid der Pyrocinchonsäure, von R. Otto und G. Holst (*Journ. f. prakt. Chem.* 42, 65—81). Bei der Einwirkung von 2 Mol. Phenylhydrazin auf

1 Mol. Pyrocinchonsäureanhydrid in Benzollösung entsteht zunächst durch einfache Addition das Phenylhydrazinsalz der Pyrocinchonylhydrazinsäure. Dieses ziemlich unbeständige Salz zerfällt beim Erhitzen auf 110—120° glatt in Wasser, Phenylhydrazin und das bei 129° schmelzende β -Pyrocinchonylphenylhydrazin. Dabei entsteht wahrscheinlich als Zwischenproduct durch bloße Abspaltung von Wasser das nicht beständige Pyrocinchonylphenylhydrazid. Bei der Wechselwirkung zwischen 3 Mol. Phenylhydrazin und 1 Mol. Pyrocinchonchlorid in ätherischer Lösung bildet sich neben 2 Mol. salzsaurem Phenylhydrazin das α -Pyrocinchonylphenylhydrazin, Schmp. 187°. Die α -Dichlor-*s*-dimethylbernsteinsäure setzt sich mit 4 Mol. Phenylhydrazin um unter Bildung von salzsaurem Phenylhydrazin, Stickstoff, Benzol und β -Pyrocinchonylphenylhydrazin; das Anhydrid derselben Säure tritt mit 8 Mol. Hydrazin in Wechselwirkung unter Bildung von 4 Mol. salzsaurem Phenylhydrazin, 1 Mol. Wasser und 2 Mol. eines bei 163° schmelzenden Körpers, der als ein Propionylphenylhydrazin aufgefasst wird, in welchem die beiden Wasserstoffatome der Methylen-Gruppe durch den zweiwerthigen Phenylhydrazinrest ersetzt sind. (Vergl. die einschlägigen Arbeiten *diese Berichte* XX, Ref. 255 u. XXI, 88.)

Schotten.

Ueber die Einwirkung von Chlorbenzoyl auf Natriumcyanid bei Gegenwart von Aethyläther, von W. Buddeus (*Journ. f. prakt. Chem.* 42, 82—109). Benzoylchlorid (1 Mol.) und Natriumcyanid (2 Mol.) liefern in Gegenwart von Aether Chlornatrium, Cyanamid und Natriumbenzoylcyanamid. Aus der wässrigen Lösung des letzteren lässt sich das Benzoylcyanamid durch Mineralsäuren, nicht aber durch organische Säuren, ausfällen. Benzoylcyanamid, aus Aceton rhombische Prismen, Schmp. 126°, polymerisirt sich beim Erhitzen für sich oder in hochsiedenden Flüssigkeiten nicht; es zerfällt beim Erhitzen für sich in Kohlensäure, Benzonitril und Dicyandiamid. Beim Erhitzen mit Alkoholen zersetzt es sich unter Bildung von Cyanamid und den entsprechenden Benzoësäureestern. Lässt man gleichviel Moleküle Benzoylchlorid und Natriumcyanid in Gegenwart von Aether auf einander einwirken, so erhält man als Endproducte der Reaction: Kohlensäure, Cyanwasserstoff, Benzonitril, Cyanamid, Chlornatrium, Dibenzoylcyanamid, unsymmetrischen Dibenzoylharnstoff und zwei isomere Körper von der Formel $(C_7H_4N_2)_x$. Das syropöse Dibenzoylcyanamid entsteht auch durch Umsetzung von Silberbenzoylcyanamid und Benzoylchlorid; beim Kochen mit verdünntem Alkohol geht es leicht unter Aufnahme von 1 Mol. Wasser in den unsymmetrischen Dibenzoylharnstoff, Schmp. 197°, über. Ist das Endproduct von der Reaction molekularer Mengen Benzoylchlorid und Natriumcyanid durch Auskochen mit Alkohol von Benzonitril, Diben-

zoyleamid und Dibenzoylharnstoff befreit, so hat der Rückstand die Zusammensetzung $C_7H_4N_2$, verunreinigt wahrscheinlich mit wenig Tribenzoylmelamin. Aus diesem Rückstand erhält man durch Umkrystallisiren aus Phenol Nadeln und aus den Mutterlaugen durch Fällen mit Alkohol Prismen. Die beiden Isomeren sind vielleicht als Triphenylenmelamine aufzufassen.

Schotten.

Ueber die Ortsbestimmung des durch directe Chlorirung entstehenden (4, 6-) Dichlor-*m*-Xylols und über einige Derivate desselben, von A. Claus und G. Runschke (*Journ. f. prakt. Chem.* 42, 110—126). Während man beim Nitriren des Dichlor-*m*-Xylols in kalter Eisessiglösung vorzugsweise ein Mononitrodichlorxylo (Schmp. 118—119°) erhält, entsteht beim Nitriren mit einem Gemisch von rauchender Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure ein Dinitrodichlor-*m*-xylo (Schmp. 223°). Dass in diesem die beiden Nitrogruppen in der Parastellung zu einander stehen, ergibt sich daraus, dass das zugehörige Diamidodichlorxylo (Schmp. 176°) bei der Behandlung mit salpetriger Säure in ein Dichlor-*m*-xylochinon (Schmp. 178°) übergeht mit allen Eigenschaften eines *p*-Chinons. Da ferner bei einem *m*-Xylo nur eine Parastellung (2, 5) möglich ist, so ist mit ihr auch die Stellung der Chloratome (4, 6) festgestellt. Behandelt man eine Eisessiglösung des 4, 6-Dichlor-*m*-xylo mit Brom in Gegenwart von etwas Eisen, so erhält man 2, 5-Dibrom-4, 6-Dichlor-*m*-xylo (Schmp. 230°); ein Monobromderivat entsteht in diesem Fall nicht. Die oben gegebene Methode der Ortsbestimmung ist, wie es scheint, allgemeiner Anwendung nicht fähig, wenigstens liessen sich *p*-Dinitro-*p*-dibrom-*p*-cymol (*diese Berichte* XXI, Ref. 250) auf keine Weise und das Dinitroderivat des Dichlor-*o*-xylo (*diese Berichte* XVIII, 1367), ebenso wie die analogen Derivate des *o*- und *m*-Cymols, nur äusserst schwierig in Diamidverbindungen überführen.

Schotten.

Ueber Derivate des *o*-*p*-Dinitrophenyl-phenylhydrazins, von C. Willgerodt und B. Hermann (*Journ. f. pr. Chem.* 42, 126—133). Die Molekulargewichtsbestimmung nach der Raoult'schen Methode hat ergeben, dass die *diese Berichte* XXII, Ref. 744, beschriebenen Nitronitroso- und Dinitrosoazobenzole Abkömmlinge des einfachen Azobenzols sind. *p*-Trinitroazobenzol entsteht sowohl durch Nitriren von Dinitrophenylphenylhydrazin (loc. cit.), als auch von Dinitroazobenzol; es krystallisirt in rothen, bei 170° schmelzenden Nadeln (vergl. die Isomeren *Lieb. Ann.* 255, 326 u. 329). Beim Erwärmen mit rauchender Salpetersäure geht es in *o*-*p*-Tetranitroazobenzol, Schmp. 222°, über. Nitronitrosoazobenzol wird von heisser, rauchender Salpetersäure in Trinitro-nitroso-azobenzol, Schmp. 224°, umgewandelt; Dinitrosoazobenzol auf demselben Wege in Dinitro-dinitroso-azo-

benzol, Schmp. 238°. Die bemerkenswerthe Beständigkeit der genannten Nitrosoverbindungen gegen Oxydationsmittel und ihre Unfähigkeit, die Liebermann'sche Reaction einzugehen, lässt sich vielleicht durch die Existenz zweier stereochemisch isomerer Nitrosogruppen erklären. Bei der Behandlung von Dinitrohydrazobenzol mit geringen Mengen Brom in warmer Chloroformlösung entsteht ein im Uebrigen noch nicht vollständig aufgeklärtes Monobromderivat; bei Anwendung von viel Brom ein Dibromderivat; Nitrosoverbindungen aber entstehen nicht. Dinitroazobenzol wird, wie es scheint, von warmer Bromchloroformlösung zu Dinitrodibromazobenzol umgesetzt. Schotten.

Ueber das Dimethylacetylen und dessen Tetrabromid, von Al. Faworsky (*Journ. f. prakt. Chem.* 42, 143—149). In kalter ätherischer Lösung mit Brom behandelt liefert das Dimethylacetylen, $\text{CH}_3\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH}_3$, (vergl. diese Berichte XXI, Ref. 614) zunächst ein öliges Dibromid, welches, für sich weiter mit Brom behandelt, ein zweites Molekül des letzteren aufnimmt unter Bildung des bei 230° schmelzenden Tetrabromides $\text{C}_4\text{H}_6\text{Br}_4$. Dieses tritt in zwei verschiedenen Krystallformen auf, und zwar in solchen des tetragonalen Systems, welche sich in der Kälte abscheiden. Schotten.

Ueber geometrische Isomerie der Bromderivate des Pseudobutylens, von Al. Faworsky und C. Debout (*Journ. f. prakt. Chem.* 42, 149—155). Bei der Einwirkung von Isobutylalkohol auf geschmolzenes Chlorzink wird nicht reines Pseudobutylen gewonnen, sondern ein Gemisch von Pseudobutylen und normalem Butylen. Dies wurde erwiesen durch die Ueberführung des Gemisches in zwei Dibromide, die Zersetzung der letzteren in zwei Monobrombutylene mittels alkoholischer Kalilauge und die Zerlegung der Monobrombutylene mit Hilfe von Natriumalkoholat in Aethylacetylen und Dimethylacetylen. Die Mischung der letzteren beiden Kohlenwasserstoffe lieferte beim Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 170° reines Dimethylacetylen. Aus dem Mitgetheilten leiten die Verfasser ab, dass Wislicenus und Hölz (*Lieb. Ann.* 250, 224), von einer Mischung von Butylenen ausgehend, keine geometrischen Isomeren, sondern gewöhnliche Mischungen in Händen hatten. Schotten.

Zur Kenntniss der Einwirkung schwefliger Säure auf Nitrosoverbindungen, von Max Schmidt (*Journ. f. prakt. Chem.* 42, 156—157). Eine vorläufige Mittheilung über die Einwirkung der schwefligen Säure auf Acetoxim, α -Nitroso- β -naphtol und β -Nitroso- α -naphtol. Die beiden Nitrosonaphtole liefern zwei Amidonaphtolsulfonsäuren, während das Acetoxim unter Bildung von Aceton und Amidosulfonsäure zerfällt. Schotten.

Ueber Abkömmlinge des Salols, von W. Knebel (*Journ. f. prakt. Chem.* 42, 158). Die Wirkung der Salpetersäure erstreckt sich in erster Linie auf Wasserstoffatome des Salicylradikals. Mononitrosalol, Schmp. 150°, bei der Verseifung *m*-Nitrosalicylsäure (Schmp. 222°) liefernd, erhält man durch Zutropfen von Salpetersäure, spec. Gew. 1.52, zu Salol oder dessen Eisessiglösung. Dinitrosalol, Schmp. 183°, beim Verseifen Dinitrosalicylsäure (Schmp. 172°) liefernd, entsteht, wenn man bei dem vorigen Verfahren Wärme anwendet oder wenn man Salol zu Salpetersäure, spec. Gew. 1.4, giebt. Trinitrosalol, Schmp. 100°, mit einer Nitrogruppe im Phenyl, entsteht beim Zusetzen von Salol zu Salpetersäure, spec. Gew. 1.52. Schotten.

Ueber ein Product der Condensation von Cyanessigäther und Benzaldehyd, von J. T. Carriek (*Journ. f. prakt. Chem.* 42, 159—160). Eine Verbindung dieser beiden Körper unter Abspaltung von Wasser entsteht bei Gegenwart geringer Mengen Natriumäthylat in alkoholischer Lösung und beim Erhitzen des Gemisches mit Essigsäureanhydrid. Das Verhalten des Condensationsproductes spricht nicht für die erwartete Constitution als eines α -Cyanzimmtsäureäthers. Die Untersuchung wird fortgesetzt. Schotten.

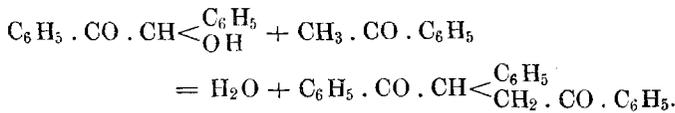
Ein drittes Naphtochinon, von R. Meldola und F. Hughes (*Chem. Soc.* 1890, I, 631—634). Das schon in *diesen Berichten* XXIII, Ref. 502, erwähnte, bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Dibrom- α -naphtol entstehende Naphtochinon bildet, aus Eisessig oder Nitrobenzol umkrystallisirt, dünne schwach gelbe Nadeln, fast unlöslich in den meisten Lösungsmitteln. Beim Erhitzen zersetzt es sich oberhalb 220° ohne vorher zu schmelzen. Das mittelst Eisessig und Zinkstaub hergestellte Hydrochinon krystallisirt aus Eisessig in kleinen farblosen Nadeln; es zersetzt sich bei 205°. Der Schmelzpunkt des Diacetylhydronaphtochinons liegt bei 226—227°. Aus dem Umstand, dass das Hydrochinon bei der Oxydation mit Permanganat eine bei 194—197° schmelzende Säure liefert, welche der Hydroxyphthalsäure von Jacobsen (*diese Berichte* XVI, 1965) gleicht, schliessen die Verfasser, dass hier ein Peri- oder $\alpha'_1\alpha_1$ -Naphtochinon vorliegt. Schotten.

Diäthylphosphorige Säure, von T. E. Thorpe und B. North (*Chem. Soc.* 1890, I, 634—636). Bringt man Aethylalkohol mit phosphoriger Säure unter starker Abkühlung vorsichtig zusammen und destillirt, nachdem die Masse klar geworden ist, so erhält man Diäthylphosphorige Säure, $P(OC_2H_5)_2OH$, als eine farblose, knoblauchähnlich riechende Flüssigkeit, Sdp. 184—185°. Das Einathmen der Dämpfe verursacht Kopfschmerz und Uebelkeit. Mit Wasser zersetzt sich die Säure sofort; ebenso leicht mit Brom, und zwar unter Bildung von Bromäthyl und Metaphosphorsäure. Schotten.

Ueber tertiäres Butylmercaptan, von L. Dobbin (*Chem. Soc.* 1890, I, 639—643). Durch Destillation von tertiärem Butyljodid mit gefälltem und getrocknetem Zinksulfid wurde zunächst eine Flüssigkeit von der Zusammensetzung des Butylmercaptans erhalten. Sie siedet bei 65—67° und erstarrt in einer Kältemischung; sie verbindet sich mit den schweren Metallen zu unlöslichen Salzen. Bei etwa 180° destillierte eine weitere Menge Flüssigkeit, welche der Autor für ein Gemenge von tertiärem Butylsulfid, $(C_4H_9)_2S$, und Tri-isobutylen hält.

Schotten.

Ueber Desylacetophenon, von Alex. Smith (*Chem. Soc.* 1890, I, 643—652). Durch Digestion von 18 g Acetophenon, 31 g Benzoin, 4 g Cyankalium und je 75 g Wasser und Alkohol erhält man das Desylacetophenon, $C_{22}H_{18}O_2$, gemäss folgender Gleichung:



Desylacetophenon krystallisirt aus Alkohol in monoklinen Krystallen, Schmp. 126°. Es ist beständig gegenüber heissen Alkalien und verdünnten Säuren. Von kalter concentrirter Schwefelsäure wird es in Triphenylfurfuran umgewandelt; von alkoholischem Ammoniak bei 150°

in Triphenylpyrrolin, $\begin{array}{c} CH=C \cdot C_6H_5 \\ | \\ C_6H_5=C \cdot C_6H_5 \end{array} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} NH$, Schmp. 140—141°;

von kochendem Anilin in Tetraphenylpyrrolin, Schmp. 196—197°; von fünffach Schwefelphosphor in Triphenylthiophen, Schmp. 127°. Mit dem gleichen Gewicht Phenylhydrazin in Eisessiglösung erwärmt, liefert das Desylacetophenon unter Abgabe von 2 Mol. Wasser Tetraphenyldihydro-oiazin, $C_{28}H_{22}N_2$, Schmp. 149°. Kocht man aber das Gemisch einige Stunden und fügt vor dem Erkalten etwas Wasser hinzu, so resultirt das oben genannte Tetraphenylpyrrolin. Dasselbe bildet sich auch, wenn man in der zu vorletzt angegebenen Reaction das Phenylhydrazin im Ueberschuss anwendet. Erwärmt man 1 Mol. Desylacetophenon, 3 Mol. Hydroxylaminchlorhydrat und 3 Mol. Natriumacetat mit durch wenig Wasser verdünntem Eisessig, so erhält man das Monohydroxim, $C_{22}H_{18}O:NOH$, Schmp. 151°; kocht man aber 1 Mol. Desylacetophenon mit 2.5 Mol. Hydroxylaminchlorhydrat und 6 Mol. Natronhydrat in verdünnter alkoholischer Lösung einige Stunden, so hat sich das Dihydroxim, $C_{22}H_{18}(NOH)_2$, Schmp. 215°, gebildet.

Schotten.

Ueber die Einwirkung von Aethyloxalat auf Campher, von B. Tingle (*Chem. Soc.* 1890, I, 652—655). Bringt man Aethyloxalat und Campher in absolut ätherischer Lösung mit Natrium, letzteres in

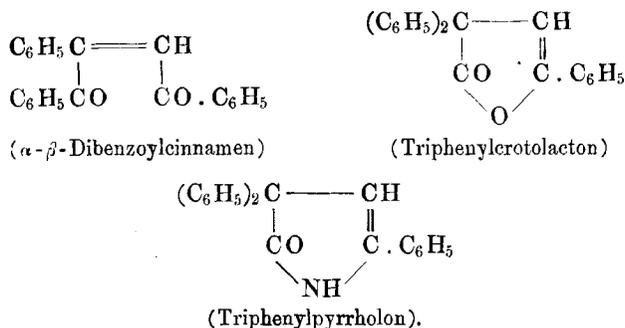
Form von Draht, zusammen, so erhält man durch Abspaltung von Alkohol das Aethylcampheroxalat, C_8H_{14} $\begin{cases} \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5 \\ | \\ \text{CO} \end{cases}$,

als ein dickes, auch unter vermindertem Druck nicht destillirbares Oel. Lässt man dieses mehrere Tage mit kalter Kalilauge in Berührung, säuert dann an und extrahirt mit Aether, so erhält man die Campheroxalsäure, $C_{10}H_{15}O \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{OH}$, in Form rhombischer, bei 88° schmelzender Krystalle. Natriumamalgam reducirt die Säure unter Abspaltung von Wasser und Bildung eines Lactons, $C_{12}H_{18}O_3$, Schmp. $75-76^\circ$. Das oben genannte Aethylcampheroxalat liefert mit Phenylhydrazin ein Hydrazon, $C_{20}H_{26}O_3N_2$, Schmp. 188° ; mit Hydroxylamin ein noch nicht näher untersuchtes krystallisirtes Product; mit Anilin in der Wärme Oxanilid.

Schotten.

Ueber α - β -Dibenzoylcinnamen und die Constitution von Zinin's Lepiden und dessen Derivaten, von F. Japp und F. Klingemann (*Chem. Soc.* 1890, I, 662—713). Zur Darstellung des Dibenzoylcinnamens oder Anhydroacetophenonbenzils (*diese Berichte* XVIII, 180), $C_{22}H_{16}O_2$, aus Benzil und Acetophenon wurde die wässrige Kalilauge mit Vortheil durch alkoholische ersetzt. Bezüglich der aus dem genannten Körper mit Hülfe von Jodwasserstoff, bezw. Chlorwasserstoff dargestellten Substanzen Triphenylfurfuran und Triphenylchlorofurfuran vergl. *diese Berichte* XXI, 2932. Beim Erhitzen auf 310° geht das Dibenzoylcinnamen in das isomere Triphenylcrotonlacton (Schmp. 118°) über, welches durch Reduction mittels Jodwasserstoffs zu Triphenylbutyrolacton, Schmp. 153° , reducirt wird. Das letztere Lacton geht bei der Behandlung mit alkoholischer Kalilauge in Triphenyl- γ -hydroxybuttersäure, das erstere in α -Diphenyl- β -benzoylpropionsäure über, welche mit Phenylhydrazin und Hydroxylamin krystallisirte Derivate liefert. Destillirt man das Dibenzoylcinnamen unter vermindertem Druck, so geht das in erster Linie daraus entstehende Triphenylcrotonlacton zum Theil unzersetzt über, zum Theil zerfällt es in Kohlenoxyd und einen bei $92-93^\circ$ schmelzenden, in monoklinen Prismen krystallisirenden Körper $C_{21}H_{16}O$, welcher durch Natrium und Alkohol zu einem Kohlenwasserstoff, $C_{21}H_{18}$, Schmp. $86-92^\circ$, reducirt wird. Im Anschluss hieran untersuchten die Verfasser das Verhalten des nadelförmigen Oxylepidens von Zinin (*Beilstein's Handbuch*, 2. Aufl., III, 113), welches als Dibenzoylstilben oder Phenylidibenzoylcinnamen, $C_{28}H_{20}O_2$, aufzufassen ist (*diese Berichte* XXII, 853), und fanden, dass es unter vermindertem Druck unverändert destillirt, dass es aber bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck in tafelförmiges Oxylepiden umgewandelt wird, welches gleichzeitig zum grössten Theil in Kohlenoxyd und Isolepiden, $C_{27}H_{20}O$,

zerfällt. Ein dem Zinin'schen octaëdrischen Oxylepiden entsprechendes Isomeres (Schmp. 196⁰) haben die Verfasser neben dem Triphenylcrotonlacton beim Erhitzen von Dibenzoylcinnamen ebenfalls in geringer Menge erhalten. Alkoholisches Ammoniak verwandelt das Dibenzoylcinnamen in Dibenzoylcinnamenimid, C₂₂H₁₇NO (*diese Berichte* XXI, 2936), welches beim Erhitzen in das isomere Triphenylpyrrhulon übergeht; ersteres verhält sich zu letzterem wie Dibenzoylcinnamen zu Triphenylcrotonlacton.



Bei der Reduction mit Natrium und Amylalkohol geht das Triphenylpyrrhulon unter Aufnahme von 2 Atomen Wasserstoff in Triphenylpyrrholidon, C₂₂H₁₉NO, Schmp. 201⁰, über. Bei der Einwirkung von Methylamin auf Dibenzoylcinnamen werden hexagonale, bei 138⁰ schmelzende und trikline, bei 143⁰ schmelzende Krystalle erhalten; die Autoren halten diese aber nicht für isomere Körper, sondern für zwei Formen des dimorphen Methyltriphenylpyrrhulons. Beide Formen liefern auch dieselben Derivate: Monobrommethyltriphenylpyrrhulon, Schmp. 153⁰, das bei derselben Temperatur schmelzende Methyltriphenylpyrrholidon und ein bei 167⁰ schmelzendes Oxydationsproduct, C₂₃H₁₉NO₃. Mit Triphenylcrotonlacton vereinigt sich Methylamin zunächst ohne Wasseraustritt zu dem Methylamid der Diphenylbenzoylpropionsäure, welche erst bei wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol Wasser abgibt und damit in das Pyrrhulon übergeht. Auf analogem Wege wurden hergestellt: Aethyltriphenylpyrrhulon, dimorph, Schmp. 122⁰, bezw. 129⁰; dessen Monobromid, Schmp. 142⁰; Propyltriphenylpyrrhulon, Schmp. 104⁰; Allyltriphenylpyrrhulon, Schmp. 110—112⁰. Bezüglich der Einwirkung des Phenylhydrazins auf Dibenzoylcinnamen haben sich die in *diesen Berichten* XXI, 551, gemachten Mittheilungen als unrichtig erwiesen. Bei genannter Reaction, in alkoholischer Lösung ausgeführt, scheidet sich etwas Anilidotriphenylpyrrhol ab, während die eingedampften Mutterlaugen das Monohydrazon des Dibenzoylcinnamens, Schmp. 173⁰, C₂₈H₂₂N₂O, absetzen und in der Lösung ein Triphenylpyrazol, C₂₁H₁₆N₂, behalten. Hydroxylamin setzt sich mit Diben-

zoylcinnamen unter Ausscheidung von Benzaldehyd und Wasser um und Bildung eines Körpers $C_{15}H_{11}NO$, Schmp. 73—75°. Bei der Einwirkung von Brom auf Dibenzoylcinnamen scheint Tribromtripbenylfurfuran, $C_{22}H_{13}Br_3O$, zu entstehen.

Schotten.

Krystallographische Beziehungen der Derivate des Dibenzoylcinnamens, von A. Tutton (*Chem. Soc.* 1890, I, 714—749). Diese Beziehungen sind in dem vorhergehenden Referat schon angedeutet worden.

Schotten.

Ueber die Einwirkung der Wärme auf die Chloride und Hydroxyde gemischter quartärer Ammoniumverbindungen, von N. Collie und S. B. Schryver (*Chem. Soc.* 1890, I, 767—782). Beim Erhitzen eines gemischten quartären Ammoniumchlorids oder -hydroxyds, dargestellt mit Hülfe von Trimethylamin oder Triäthylamin, entsteht immer ein gemischtes tertiäres Amin; die Menge desselben ist aber je nach der Natur des vierten Alkyls eine sehr wechselnde. Bei dem Zerfall des Trimethyläthylammoniumchlorids entsteht neben dem als Hauptproduct auftretenden Dimethyläthylamin auch Trimethylamin; bei der Destillation des Hydroxyds entsteht nur Trimethylamin neben Aethylen und Wasser (letzteres Resultat in Uebereinstimmung mit Lossen, *Lieb. Ann.* 81, 376). Trimethylpropyl- und -isopropylammoniumchlorid und -hydroxyd zerfallen unter Bildung von ungefähr gleichviel Trimethylamin und Dimethylpropylamin, bzw. Dimethylisopropylamin. Trimethylisobutylammoniumchlorid und -hydroxyd liefern fast nur Dimethylisobutylamin. In demselben Sinne zerfällt Trimethylisomethylammoniumchlorid, während das Hydroxyd in der Hauptsache in Trimethylamin, Amylen und Wasser gespalten wird. Dimethyldiisomethylammoniumchlorid zerfällt in Methyldiamylamin und Methylchlorid. Bei der Destillation des Chlorids und Hydroxyds von Trimethylallylammonium und tertiärem Amyltrimethylammonium wird fast nur Trimethylamin gebildet, während andererseits die Salze des Trimethylphenylammoniums nur Dimethylphenylamin liefern. In letzterem Sinne zerfällt auch das Chlorid des Trimethylbenzylammoniums, während bei der Zersetzung des Hydroxyds auch ziemlich viel Benzylalkohol auftritt. — Triäthylmethylammoniumchlorid zerfällt zu einem kleinen Theil in Triäthylamin und Methylchlorid, während das Hydroxyd neben Aethylen und Wasser nur Diäthylmethylamin liefert. Das bei der Destillation von Dimethyldiäthylammoniumhydroxyd erhaltene Dimethyläthylamin siedet bei 39—41°, während das durch Zerfall von Trimethyläthylammoniumchlorid erhaltene bei 42—43° siedet (vergl. Hantzsch und Werner, *diese Berichte* XXIII, 11). Chlorid und Hydroxyd des Triäthylbenzylammoniums zerfallen fast vollständig unter Bildung von Triäthylamin und Benzylchlorid, bzw. Benzylalkohol.

Schotten.

Notiz über eine Verbindung von Benzoïn und Aceton, von F. Japp und J. Raschen (*Chem. Soc.* 1890, I, 783—784). Verfasser nehmen an, dass die mit Hülfe von alkoholischer Kalilauge hergestellte Verbindung Sauerstoff aus der Luft aufgenommen hat, entsprechend der Gleichung: $2 C_{14}H_{12}O_2 + 2 C_3H_6O + O = C_{34}H_{28}O_3 + 4 H_2O$. Die neue Verbindung krystallisirt aus Alkohol in feinen Nadeln, Schmp. 249—250°.

Schotten.

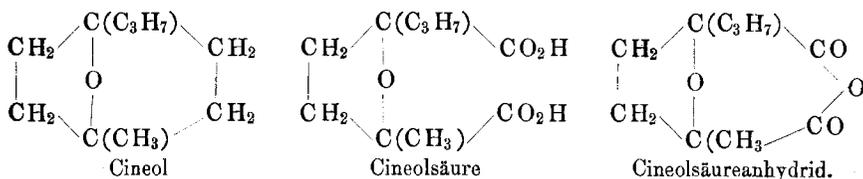
Zur Kenntniss der gemischten fettaromatischen Ketone und ihrer Oxydation durch Kaliumpermanganat, von A. Claus (*Journ. f. prakt. Chemie* 41, 396—414 und 483—514). Wie der Verfasser (*diese Berichte* XIX, 235) gezeigt hat, lassen sich Methylhomophenylketone mit verdünnter kalter Kaliumpermanganatlösung zu α -Ketoncarbonsäuren (mit gleichviel Kohlenstoffatomen wie das Keton) oxydiren, wenn der aromatische Theil des Ketons ein Alkyl in Orthostellung zur Ketonverbindung enthält. Bei der Oxydation von Aethyl- und Propylhomophenylketonen entstehen aber nicht, wie Verfasser (*diese Berichte* XIX, 3183) gefunden zu haben geglaubt hat, β - und γ -Ketoncarbonsäuren, sondern immer nur α -Ketoncarbonsäuren. Es ist gleichgiltig nicht nur, wie viel Kohlenstoffatome der aliphatische Theil des Ketons enthält, sondern auch, ob er primärer oder secundärer Natur ist. Es ist ferner eine Regel, wenigstens soweit als die Erfahrungen jetzt reichen, dass sich von allen den aromatischen Methylketonen, welche sich zu den entsprechenden Ketonsäuren oxydiren lassen, Condensationsproducte nicht erhalten werden, dass dagegen die eine Ketonsäure nicht liefernden Ketone leicht einer Condensation anheimfallen. Methyl-*p*-Tolylketon, Sdp. 222°, ebenso wie Dibrommethyl-*p*-Tolylketon, Schmp. 97°, liefern bei der Oxydation nur Terephtalsäure und *p*-Toluylsäure. Bei der Behandlung des bromirten Ketons mit alkoholischer Kalilauge scheint ein Polymeres des Tolylketonaldehyds zu entstehen. Von Derivaten des Ketons wurden ferner dargestellt: Methyl-*p*-tolylacetoxim, Schmp. 88°; Methyl-*p*-tolylphenylhydrazid, Schmp. 95°; mit Hülfe von Natriumamalgam das Methyl-*p*-tolylpinakon, Schmp. 90°. Beim Erwärmen mit Schwefelsäure auf 70° wird das Methyl-*p*-tolylketon zu seinem Phoron, $C_{27}H_{26}O$, Schmp. 168°, condensirt, bei mehrwöchentlichem Behandeln mit Salzsäuregas zu Tri-*p*-tolylbenzol, $C_6H_3(C_7H_7)_3$, Schmp. 171°. Letzteres liefert ein Tribrom- und ein Trinitroderivat und bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure Benzoltribenzoësäure, $C_6H_3(C_6H_4 \cdot CO_2H)_3$, welche bei 280° sublimirt, ohne zu schmelzen. Sie bildet neutrale und saure Salze. — *o*-Xylyl-*p*-methylketon oder *p*-Aceto-*o*-Xylon ist eine bei 243° siedende Flüssigkeit; es wird von Permanganat zu *m-p*-Dimethylbenzoësäure, der sog. *p*-Xylylsäure, Schmp. 163°, oxydirt; von Zinkstaub in alkoholischer Kalilösung zu

o-Xylylmethylcarbinol, von Jodwasserstoff zu 1-2-Dimethyl-4-äthylbenzol reducirt. Die Condensationsproducte des Xylylmethylketons werden gegenwärtig noch untersucht, ebenso ein neu dargestelltes *o*-Cymylmethylketon. — Das *m*-Xylylmethylketon (*diese Berichte* XIX, 231), welches ebenso wie das Methylketon des *p*-Xylois (*diese Berichte* XVIII, 1856) bei der Reduction mit Natriumamalgam kein Pinakon, sondern ein Carbinol liefert, wird von Kaliumpermanganat zu *o-p*-Dimethylphenylglyoxylsäure oder *m*-Xylyl- α -Ketoncarbonsäure oxydirt. Daneben entsteht Dimethylbenzoesäure. Natriumamalgam reducirt die Ketonensäure zu *o-p*-Dimethylmandelsäure, Schmp. 119°; Jodwasserstoff zu *o-p*-Dimethylphenyllessigsäure, Schmp. 102°. Von Derivaten der Ketonensäure werden ferner die Dinitroso-Xylylglyoxylsäure, die Nitronitroso- und die Dinitroxilylglyoxylsäure beschrieben. 5-Nitro-2, 4-*m*-xylylmethylketon, Schmp. 67°, liefert bei der Oxydation mit Permanganat Nitrodimethylbenzoesäure und 5-Nitro-2, 4-dimethylphenylglyoxylsäure. Die analogen Derivate liefert das isomere 3-Nitro-2, 4-dimethylphenylketon, Schmp. 72°. Aus dem 3, 5-Dinitro-2, 4-dimethylphenylmethylketon wurde bei der Oxydation nur Dinitrodimethylbenzoesäure erhalten. Die Untersuchung eines Dinitronitrosoxylylmethylketons ist noch nicht abgeschlossen. — Mesitylmethylketon, Sdp. 235°, liefert bei der Oxydation 2, 4, 6-Trimethylphenylglyoxylsäure neben Trimethylbenzoesäure (β -Isodurylsäure) und bei weiterer Oxydation 2, 6-Dimethylterephthalsäure. Durch Reduction der Ketonensäure entsteht die 2, 4, 6-Trimethylphenyllessigsäure. — Als Oxydationsproducte des Pseudocumylmethylketons wurden die 2, 4, 5-Trimethylphenylglyoxylsäure, die 2, 4, 5-Trimethylbenzoesäure und die 2, 5-Dimethylterephthalsäure (Cumidinsäure) erhalten.

Schotten.

Zur Kenntniss der Terpene und der ätherischen Oele [XIV. Abhandlung], von O. Wallach (*Lieb. Ann.* 258, 319—347). [XIII. Abhandlung siehe *diese Berichte* XXII, Ref. 802.] — I. Ueberführung von Verbindungen der Terpenreihe in Hydro-*m*-xylois. Cineolsäure (*diese Berichte* XXI, Ref. 625), $C_{10}H_{16}O_5$, aus dem in den ätherischen Oelen so ungemein verbreiteten Cineol erhältlich, liefert einen Dimethylester, $C_8H_{14}O(CO_2CH_3)_2$, vom Schmp. 31° und ein Anhydrid, $C_{10}H_{14}O_4$ (Schmp. 77—78°, Sdp. 157° bei 12—13 mm Druck). Die Säure zerfällt bei der trockenen Destillation theils in Wasser und Anhydrid, resp. dessen Zersetzungsproducte (s. unten), theils in CO_2 und eine einbasische Säure, $C_9H_{16}O_3$, welche mit Wasserdampf flüchtig ist und ein bei 11 mm Druck um 135° siedendes Oel darstellt. Das Anhydrid zerlegt sich bei der Destillation quantitativ nach der Gleichung: $C_{10}H_{14}O_4 = CO + CO_2$

+ $C_8H_{14}O$; der Körper $C_8H_{14}O$ siedet bei $173-174^\circ$, riecht sehr ähnlich dem Amylacetat, hat $d_{20} = 0.8530$, $n_D = 1.44003$, entfärbt in Eisessiglösung Brom, ist also ungesättigt, erwärmt sich und verharzt mit festem Kali, reagiert mit Phenylhydrazin unter Wasseraustritt; er enthält demnach Aethylenbindung und ein an Kohlenstoff doppelt gebundenes Sauerstoffatom. Wird der Körper $C_8H_{14}O$ mit Chlorzink auf $90-95^\circ$ erwärmt, so findet lebhaftere Reaction statt, welche man durch ein $\frac{1}{3}$ stündiges Erhitzen auf $140-145^\circ$ vollendet; das entstandene Product wird durch Fractioniren geschieden in *m*-Hydroxylol, Sdp. $132-134^\circ$, $d_{20} = 0.8275$, $n_D = 1.4675$, welches wie Xylol riecht, und in ein polymeres Hydroxylol, $C_{16}H_{24}$, vom Sdp. $280-285^\circ$, $d_{20} = 0.832^\circ$. Der Nachweis, dass dem obigen Hydroxylol das *m*-Xylol zu Grunde liegt, liegt darin, dass man den Hydrokörper durch Salpetersäure in Mono-, Di- und Trinitroproducte überführen konnte, welche an sich und in ihren Derivaten mit den aus *m*-Xylol gewonnenen völlig übereinstimmten. — Unter Benutzung der durch die bisherigen Kenntnisse wahrscheinlichsten Constitutionsformel des Cineols stellt sich der Uebergang in Hydroxylol wie folgt dar:



Die aus letzterem durch Austritt von $\text{CO} + \text{CO}_2$ zunächst entstehende Verbindung:

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \cdot \text{C} - \text{C}_3\text{H}_7 \\ | \quad \diagdown \\ \text{O} \\ | \quad \diagup \\ \text{CH}_2 \cdot \text{C} - \text{C}_3\text{H}_3 \end{array}$$

lagert sich nach einem Process, welcher der Bildung von Pinakolin, $(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{C} \cdot \text{COCH}_3$ aus $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C} - \text{C}(\text{CH}_3)_2$ entspricht, in $\begin{array}{c} \text{CH}_3^6 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array} > \text{CH}_2^5 \cdot \text{CH}^4 : \text{CH}^3 \cdot \text{CH}_2^2 \cdot \text{C}^1\text{O}$ um, aus welchem durch Wasseraustritt und Doppelbindung zwischen C^1 und C^6 Hydrometaxylole entsteht.

II. Ueber das sogenannte Massoyen. Das von E. F. R. Woy (*Arch. Pharm.* 228, 22) aus dem ätherischen Oel der Massoyrinde dargestellte, angeblich neue Terpen ist nach vorliegender Untersuchung ein Gemenge; Verfasser konnte nämlich in dem bei $160-165^\circ$ siedenden Antheil deutlich Pinen nachweisen und erhielt aus den höher siedenden Antheilen ($170-175^\circ$), welche das »Massoyen« enthalten mussten, durch Bromiren Dipententetrabromid vom Schmp. 123° und unreinere Producte (Schmp. $97-104^\circ$), welche sich wie Gemische von Limonen- und Dipententetrabromid verhielten.

und Natriumäthylat 1 Mol. Harnstoff bringt, nach einiger Zeit blendend weisse Nadelchen von $C_{13}H_{22}N_2O_7Na_2$; dieselben lösen sich leicht in Wasser unter Zerfall, krystallisiren aus Alkohol, schmelzen bei 165° und bräunen sich schon bei 60° .
Gabriel.

Untersuchungen über Verbindungen des Benzidins, von Hugo Schiff und A. Vanni (*Lieb. Ann.* 258, 363—380). Aus Phtalanhydrid und Diäthylbenzidin erhält man durch Erhitzen auf 150 — 160° Phtalyldiäthylbenzidin, $C_{24}H_{22}N_2O_2$, welches aus Alkohol in gelblichen Krystallen anschießt, bei 250° unter Zerfall schmilzt und durch alkoholisches Kali in Diäthylbenzidinphthalsäure (weisses Pulver) übergeht. Die Teträthylbenzidinphthalsäure stellt ein weisses Pulver dar. — Durch wenig Bromwasser wird Di- resp. Tetraäthylbenzidin indigblau resp. blattgrün. — Benzidindiurethan, $C_{12}H_8(NHCO_2C_2H_5)_2$, schießt aus Alkohol in platten Nadeln vom Schmp. 230° an und geht beim Erhitzen mit Benzidin auf 180° in ein farbloses Pulver über, welches $C_{12}H_8(NH)_2CO$ oder ein Isomeres desselben darstellt. — Benzidinsemiurethan, $C_{12}H_8(NH_2)NHCO_2C_2H_5$, krystallisirt aus Aether in Nadeln vom Schmp. 90 — 91° und verbindet sich mit Salicylaldehyd zu $C_{12}H_8(NHCO_2C_2H_5)N:CHC_6H_4OH$ (gelbe Kryställchen, bei 155° erweichend, bei 170° völlig schmelzend) und mit Glyoxal in $(.CH.(OH).NHC_{12}H_8.NHCO_2C_2H_5)_2$ [gelbes Pulver]. — Salicylobenzidin, $C_{12}H_8N_2(C_7H_5OH)_2$, farblose, allmählich goldgelb werdende Nadeln vom Schmp. 260° . — Benzylidenbenzidin, Blätter, Schmp. 231 — 232° ; *m*-Nitrobenzylidenbenzidin, orangerothes Krystallpulver vom Schmp. 234° ; Cumylidenbenzidin, Blättchen vom Schmp. 268° . — Der Körper $C_{12}H_8N_2(C_2H_4)_2$ aus Benzidin und Aldehyd (*diese Berichte* XI, Ref. 832) ist wohl Amidophenylenchinaldin. — Isobutylidenbenzidin, gelbliches Pulver, schmilzt bei 230° unter Zerfall. — Oenanthylidenbenzidin, Warzen vom Schmp. 112 — 115° . Die aus Tololidin und Salicylaldehyd erhältlichen Nadeln $C_{14}H_{12}N_2(CHC_6H_4OH)_2$ schmelzen bei 202° ; Cumylidentolidin, Nadeln vom Schmp. 152° ; Cinnamylidentolidin, Schmp. 213 — 214° ; Furotolidin, goldgelbe Blättchen vom Schmp. 192° . Löslichkeit des Benzidins: 1 Th. Base löst sich in 106.5 Th. kochendem Wasser.

Gabriel.

Ueber die Einwirkung von Brom auf die Angelicasäure und Maleinsäure, von Rudolph Fittig (*Lieb. Ann.* 259, 1—40). Veranlasst durch die Angaben von Wislicenus und Pückert (*Lieb. Ann.* 250, 224 ff.; vergl. *diese Berichte* XXII, Ref. 184) hat Verfasser seine gemeinsam mit Pagenstecher ausgeführte Untersuchung (*Lieb. Ann.* 195, 108) wiederholt und seine Angaben durchaus bestätigt gefunden, denen zufolge aus Angelicasäure und Brom als Hauptproduct

Tiglinsäuredibromid entsteht. — Verfasser verwirft die Erklärungen Wislicenus' von der Entstehung der Fumarsäure bei der Einwirkung von Brom auf Maleinsäure (*diese Berichte* XXI, Ref. 501). Gabriel.

Ueber einige Benzylderivate des Piperidins, Tetrahydrochinolins und Pyridins, sowie über eine neue Bildungsweise der Benzylenimide, von Eugen Lellmann und Hans Pekrun (*Lieb. Ann.* 259, 40—61). *p*-Nitrobenzylpiperidin, $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{N C}_5\text{H}_{10}$, entsteht aus *p*-Nitrobenzylchlorid und Piperidin in alkoholischer Lösung, ist mit Dampf flüchtig, bildet gelbe Schuppen vom Schmp. 34° , liefert ein Chlorhydrat (Schmp. 236°) und ein Platinsalz, und wird durch Zinn(chlorür) und Salzsäure zu *p*-Amidobenzylpiperidin (aus Ligoïn in Schüppchen vom Schmp. 87°) reducirt, wobei aus den Ligoïnmutterlaugen als Nebenproduct *p*-Amidochlorbenzylpiperidin, $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{ClCH}_2\text{N C}_5\text{H}_{10}$, isolirt werden konnte, welches nach Reinigung durch das krystallisirte Chlorhydrat Prismen vom Schmp. $76\text{—}76.5^\circ$ darstellt. — *o*-Nitrobenzylpiperidin ist ein mit Dampf flüchtiges gelbes Oel, bildet ein Chlorhydrat (bei 124° erweichend, bei 209° schmelzend) und wird zu *o*-Amidobenzylpiperidin (aus Ligoïn in Tafeln vom Schmp. 82.5°) reducirt. — *m*-Nitrobenzylpiperidin (aus Alkohol gelbe Rhomben) wird reducirt zum *m*-Amidobenzylpiperidin (aus Petroläther in Nadeln vom Schmp. 112°).

Nitrobenzyltetrahydrochinoline, $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{N C}_9\text{H}_{10}$, *p*-: aus Alkohol in hellrothen Säulen vom Schmp. 102° ; *o*-: braunrothe Tafeln vom Schmp. 111° ; *m*-: feurigrothe Prismen vom Schmp. 99° ; alle drei sind schwache Basen; von den daraus erhältlichen Amidokörpern sind *o*- und *p*- flüssig, *m*- tritt in flachen Nadeln vom Schmp. 82° auf.

Nitrobenzylpyridinchloride, $(\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)\text{N Cl}(\text{C}_5\text{H}_5)$.

1) *p*-: bildet gelbe Prismen, sintert gegen 90° , schmilzt bei ca. 103° , giebt ein Platinsalz in Blättchen vom Schmp. $220\text{—}223^\circ$ (unter Zerfall) und wird reducirt zu *p*-Amidobenzylpyridinchloridchlorhydrat, $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{N Cl}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2\text{HCl})$, einer gelblichen, leicht löslichen Krystallmasse vom Schmp. $183\text{—}185^\circ$, welche bei $210\text{—}220^\circ$ salzsaures Pyridin entweichen lässt, während der braune

Rückstand salzsaures *p*-Benzylenimid, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{NH} \\ | \\ \text{CH}_2 \end{array} \text{HCl}$ (*diese*

Berichte XIX, 1611) enthält; das freie *p*-Benzylenimid ist frisch gefällt schleimig, nach dem Trocknen ein gelbes, amorphes Pulver, schmilzt zwischen ca. $168\text{—}178^\circ$, löst sich nicht in starken, sondern in verdünnten Säuren, und liefert ein amorphes Platinsalz, $(\text{C}_7\text{H}_8\text{N})_2\text{Pt Cl}_6$.

2) *o*-: aus Alkohol und Aether in weingelben Prismen, schmilzt grösstentheils bei 76° und wird zum Amidokörper, $(C_5H_5)ClNCH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2 \cdot HCl$ (undeutlich krystallinisch; Schmp. 169°) reducirt, welcher beim Erhitzen (wie oben) *o*-Benzylenimid, ein rothbraunes Pulver (Schmp. noch nicht bei 290°), von ähnlichem Verhalten wie die *p*-Verbindung, liefert.

3) *m*-: aus Alkohol durch Aether gefällt in gelblichen Nadeln; erweicht bei 60—70°, schmilzt bei 100°, wird zum Amidderivat, $(C_5H_5)ClN(CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2 \cdot HCl)$, (weisses Pulver vom Schmp. 220°) reducirt, welches beim Erhitzen auf 230° (wie oben) *m*-Benzylenimid liefert. Letzteres ist ein gelbes, amorphes Pulver, schmilzt bei 120—145° und verhält sich gegen Säuren wie die *p*- und *o*-Verbindung. In den Benzylenimiden liegen offenbar nicht Verbindungen der einfachen Formel C_7H_7N , sondern Polymere und zwar anscheinend Gemische verschiedener Polymeren vor.

Gabriel.

Ueber die beiden Diphenylbernsteinsäuren, von Richard Anschütz und Paul Bendix (*Lieb. Ann.* 259, 61—100). Für die Ermittlung der Constitution der beiden isomeren 3-Diphenylbernsteinsäuren ist es von Wichtigkeit festzustellen, ob beide dasselbe oder 2 verschiedene Anhydride liefern. Verfasser stellten sich deshalb zunächst Diphenylmaleinsäureanhydrid nach Reimer dar, welches bei 236° unter 15mm Druck siedet, in rhombischen Krystallen anschießt und mit Anilin in Diphenylmaleinanil (Nadeln, Sdp. 293° bei 14mm, Schmp. 174—175°) übergeht.

Die beiden Diphenylbernsteinsäuren wurden nach R. durch Reduction des obigen Anhydrids gewonnen. Zur einigermaassen exacten Trennung beider Säuren eignen sich die Baryumsalze, von denen sich das α -Salz in 312 ccm Wasser bei 17—18° und das β -Salz in 4.742 g Wasser löst. Die wesentlichsten Resultate der Versuche über die Anhydridbildung zeigt folgende Zusammenstellung:

No.	Anhydrid dargestellt aus	Schmp.	liefert beim Kochen mit Wasser	
			pCt. α -Säure	pCt. β -Säure
1	α -Säure oder α -saurem Baryum und Acetylchlorid bei gewöhnl. Temp. . . .	115—116°	95.5—97	3—4.5
2	Destillat der Säuren unter vermindertem Druck . . .	112—113°	89.5—90.5	9.5—10.5
3	β -Säure und Acetylchlorid bei 100°	wie sub 1	74—81.5	18.5—26
4	β -saurem Salze und Acetylchlorid, kalt	110—111°	30—45	55—70

Das gemeinsame Entstehen beider Anhydride, verbunden mit ihrer offenbar sehr grossen Aehnlichkeit, liess die Trennung derselben nicht mit Sicherheit gelingen. Jedenfalls spricht die Existenz zweier Anhydride gegen Roser's Annahme, dass die eine Säure das der anderen entsprechende Dioxylacton sei (*diese Berichte* XV, 2347). — Diphenylsuccinanil — aus α - wie aus β -Anhydrid bereitet — schmilzt bei 230—231° und krystallisirt in Nadeln aus Eisessig; Diphenylsuccinanilsäure: aus Alkohol in Nadeln vom Schmp. 220°.

Gabriel.

Ueber die Einwirkung von Phenylhydrazin auf Gerbeextracte, von Carl Böttinger (*Lieb. Ann.* 259, 125—132). Verfasser erhielt aus den echten Gerbstoffen verschiedene Phenylhydrazinderivate, welche nicht krystallisirten und sich kaum völlig isoliren liessen; die Wahrnehmung von Aehnlichkeiten im Verhalten dieser Gerbsäureverbindungen und gewisser Zuckerosazone gegen Säuren hat ihn zu dieser Mittheilung veranlasst.

Gabriel.

Noch einiges über Gallussäure, Tannin und Eichenrindgerbsäure, von C. Böttinger (*Lieb. Ann.* 259, 132—136). Betrifft die Einwirkung von Cyankalium und von Hydroxylamin. Gabriel.

Ueber das Orcein, von Karl Zulkowski und Karl Peters (*Monatsh. für Chem.* 11, 227—245). Nach den Untersuchungen von Liebermann (*diese Berichte* VII, 247, 1009; VIII, 1649) besitzt das aus Orcin, $C_7H_8O_2$, entstehende Orcein nicht die von Gerhardt aufgestellte Formel $C_7H_7NO_3$, sondern besteht aus zwei amorphen Farbstoffen, welche sich aber nicht völlig von einander trennen liessen, so dass die ihnen zugeschriebenen Formeln $C_{14}H_{13}NO_4 (= 2C_7H_8O_2 + NH_3 + O - 3H_2O)$ und $C_{14}H_{12}N_2O_3 (= C_{14}H_{13}NO_4 + NH_3 + O - 2H_2O)$ nur als die wahrscheinlichsten anzusehen sind. Verfasser haben die Versuche wieder aufgenommen und gefunden, dass durch 2 monatliches Stehenlassen einer Lösung von 50 g krystallisirtem Orcin in ca. 200 ccm Wasser und 200 ccm Salmiakgeist ein dicklicher Brei entsteht, in welchem gleichzeitig die folgenden 3 Farbstoffe enthalten sind:

1. Ein rother Farbstoff, d. i. das Orcein, $C_{28}H_{24}N_2O_7 (= 4C_7H_8O_2 + 2NH_3 + O_6 - 7H_2O)$, welches aus wässrigem Alkohol in mikroskopischen Kryställchen anschießt und ein braunes Pulver darstellt; seine alkoholische Lösung ist carminroth und wird durch Ammoniak, fixe und kohlen saure Alkalien blauviolett. Ausbeute 50 pCt. des angewendeten Orcins. Unlöslich in Wasser.

2. Ein gelber, ebenfalls krystallinischer Farbstoff, $C_{21}H_{19}NO_5 (= 3C_7H_8O_2 + NH_3 + O_3 - 4H_2O)$, welcher sich im Gegensatz zum Orcein in Aether, ferner in kochendem Wasser, sowie in Alkohol mit gelber Farbe löst.

3. Ein amorpher, lakmusartiger Farbstoff, welcher sich nicht in Alkohol löst, grünen Metallglanz hat und in alkalischer Lösung dunkelblaue Färbung zeigt, welche durch Säuren zwiebelroth wird.

Ferner ergab sich, dass durch Anwendung von Wasserstoffsperoxyd die nämlichen Farbstoffe, aber viel schneller, entstehen, denn der Process beansprucht nur so viel Stunden, als man im ersten Fall Tage nöthig hat.

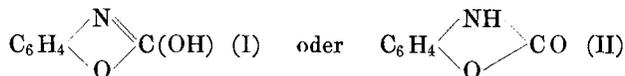
Aus Resorcin liess sich unter denselben Bedingungen kein brauchbarer orceinartiger Farbstoff erzielen. Wohl aber entsteht ein solcher, wenn man Orcin (142 Th.) gemeinschaftlich mit Resorcin (110 Th.), mit 22 procentigem Ammoniak (7,7 Th.) und 3 procentigem Wasserstoffsperoxyd (3400 Th.) mehrere Tage stehen lässt; das Product liefert beim Umkrystallisiren aus Alkohol einen bronzeglänzenden Körper $C_{26}H_{20}N_2O_7$ ($= 2C_7H_8O_2 + 2C_6H_6O_2 + 2NH_3 + 6H_2O_2 - 13H_2O$), dessen weingeistige, fuchsinfarbene Lösung durch ätzendes Alkali oder Ammoniak rein blau wird.

Gabriel.

Ueber die Oxydation von Ketonen vermittelt Kaliumpermanganates in alkalischer Lösung, von C. Glücksmann (*Monatsh. für Chem.* 11, 246—252). Im Anschluss an seine früher (*diese Berichte* XXIII, Ref. 21) gemachten Beobachtungen hat Verfasser gefunden, dass Acetophenon, $C_6H_5 \cdot COCH_3$, (12 g in Wasser suspendirt) durch alkalische Chamäleonlösung (32 g Chamäleon und 12 g Kali in 1 L Wasser) zu Benzoylameisensäure, $C_6H_5 \cdot COCO_2H$ (3.4 g) oxydirt werden kann. Die entgegengesetzten Angaben von Peter (*diese Berichte* XVIII, 539) und von Buchka (ebend. XX, 388) sind wohl so zu erklären, dass diese Forscher die gesammten Flüssigkeiten sofort zusammenbrachten, während bei dem durch Eiskühlung unterstützten Verfahren des Verfassers dadurch, dass das Keton stets im Ueberschusse blieb, die weitere Oxydation der entstandenen Ketonensäure (zu Benzoësäure) bedeutend eingeschränkt wurde.

Gabriel.

Zur Frage über die Constitution des Carbonyl-*o*-amidophenols, von O. Gressly und M. Nencki (*Monatsh. für Chem.* 11, 253—259). Verfasser haben die Frage, ob Carbonyl-*o*-amidophenol (Oxycarbamidophenol, Oxymethenylamidophenol) die Formel



besitzt, auf physiologischem Wege zu entscheiden versucht. Bekanntlich verlassen aromatische Hydroxylverbindungen (besonders carboxylfreie) den Organismus als Aetherschwefelsäuren oder Paarlinge der Glycuronsäure; enthält der Körper dagegen weder Carboxyl noch Hydroxyl und findet keine Oxydation der Seitenkette statt, so wird

ein Wasserstoff im Benzol hydroxylirt. Nach dem Verfüttern der fraglichen Verbindung musste sie also, wenn Formel I zutrifft, lediglich an Schwefelsäure oder Glycuronsäure gepaart ausgeschieden, im anderen

Falle in Carbonyl-*o*-oxyamidophenol, $C_6H_3(OH) \begin{array}{c} \text{NH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array} \text{CO}$

= $C_7H_5NO_3$, verwandelt werden. Die Versuche an Hunden und Kaninchen haben zu Gunsten der Formel II entschieden. Die aus dem Harn gewonnene neue Verbindung $C_7H_5NO_3$ scheidet sich in heissem Wasser in mikroskopischen Nadeln ab, löst sich leicht in Alkohol und wässrigen Alkalien, bräunt sich bei ca. 250° , schwärzt sich bei ca. 265° und giebt — bei Abwesenheit von Mineralsäuren — mit Chlorkalk eine schöne rothe, mit Millon'schem Reagenz eine purpurrothe Färbung, wobei nach kurzer Zeit ein rother Niederschlag entsteht.

Gabriel.

Ueber quantitative Reactionen des Lignins, von Rudolf Benedikt und Max Bamberger (*Monatsh. f. Chem.* 11, 260—267). Als Verfasser Holz der Zeisel'schen Methoxylbestimmungsmethode (Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure, *diese Berichte* XIX, Ref. 798) unterwarfen, beobachteten sie einen reichlichen Jodsilberniederschlag und vermochten in der That Jodmethyl in Substanz zu gewinnen. So fanden sie z. B. für getrocknete Buchenholzspäne die Methylzahl (d. i. das abspaltbare Methyl in $\frac{1}{10}$ Procenten) = 26.2. Da nun reine Cellulose, wie gereinigte Baumwolle und Filtrirpapier, kein Methyljodid liefern und andererseits die verschiedensten Hölzer nach dem Ausziehen mit Wasser, Alkohol und Aether dieselben Methylzahlen geben wie zuvor, so sind letztere unzweifelhaft als ein Maassstab für den Ligningehalt zu benutzen. Verfasser haben deshalb eine grosse Reihe verschiedener Holzarten untersucht und theilen die erhaltenen Methylzahlen, welche insgesamt zwischen 20—31 liegen, mit. (Siehe Tabelle im Original). Die gefundenen Zahlen haben vorläufig nur relativen Werth, weil die Methylzahl des reinen Lignins unbekannt ist; nimmt man aber den von Schulze (*Chem. Centr.-Bl.* 1857, 321) für die Eiche gefundenen Ligningehalt von 54 pCt. als richtig an und berücksichtigt man die Methylzahl des Eichenholzes = 28.6, so wird man dem Lignin die Methylzahl 52.9 zuschreiben.

Gabriel.

Eine einfache Umwandlung von Thioharnstoff in Harnstoff lässt sich nach Richard Maly (*Monatsh. f. Chem.* 11, 277—281) in der Weise vornehmen, dass man eine kalt gehaltene Lösung von Thioharnstoff mit Kaliumpermanganatlösung allmählich versetzt, so lange sie entfärbt wird, dabei findet im Wesentlichen folgende Reaction statt: $CS(NH_2)_2 + O_4 = CO(NH_2)_2 + SO_3$. Allerdings werden nicht

ganz 4, sondern nur etwa 3.5 Atome Sauerstoff verbraucht, da nicht bloß Kaliumsulfat, sondern auch etwas Kaliumhyposulfid entsteht. Bei dieser Reaction tritt Cyanamid als Zwischenproduct nachweislich nicht auf. — Anders ist der Oxydationsverlauf in saurer Lösung: man erhält durch Chamäleon in salpetersaurer Lösung, resp. durch Wasserstoffsuperoxyd, bei Anwesenheit von Oxalsäure das schwerlösliche Nitrat, resp. Oxalat einer zweisäurigen Base $(\text{NH})\text{NH}_2 \cdot \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{S} \cdot \text{C}(\text{NH})\text{NH}_2$.

Gabriel.

Ueber ein Xylylhydrazin, von Alfred Klauber (*Monatsh. f. Chem.* 11, 282—286). In der üblichen Weise hat Verfasser α -*m*-Xylidin ($\text{CH}_3 : \text{CH}_3 : \text{NH}_2 = 1 : 3 : 4$) mittelst Salzsäure, Natriumnitrit und Natriumsulfid in α -*m*-xylylhydrazinsulfosaures Natrium, $\text{C}_8\text{H}_9\text{N}_2\text{H}_2\text{SO}_3\text{Na} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ (Blättchen), übergeführt und daraus α -*m*-Xylylhydrazin bereitet; diese Base bildet feine Nadeln vom Schmp. 85° und zersetzt sich beim Sieden unter Ammoniakentwicklung.

Gabriel.

Ueber Tetramethylphloroglucin, von Alfons Spitzer (*Monatsh. f. Chem.* 11, 287—290). Bei der Zerlegung des Tetramethylphloroglucins mit 40procentiger Salzsäure durch 7stündiges Erhitzen auf 200° wurden erhalten: Essigsäure, *i*-Buttersäure, Kohlensäure und Di-*i*-propylketon. Hieraus ergibt sich die Formel $\text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{OH})$ für das Tetramethyl-

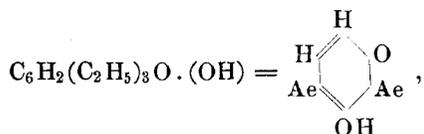
derivat.

Gabriel.

Neue Beobachtungen über den Bindungswechsel bei Phenolen, von J. Herzig und S. Zeisel (*Monatsh. f. Chem.* 11, 291—322). V. u. VI. Mittheilung: Die Aethylirung des Resorcins (291—310). Wie die Verfasser bereits früher (*diese Berichte* XXII, Ref. 404) mitgetheilt haben, bilden sich bei der Aethylirung des Resorcins, Biresorcins etc. alkaliumlösliche Producte, welche durch ihren höheren Kohlenstoff- und geringeren Aethoxylgehalt die Anwesenheit von Homologen der Muttersubstanz, resp. von Aethern derselben verrathen. Die vorliegende Abhandlung geht auf die zwischen Jodäthyl, Kali und Resorcin sich vollziehenden Reactionen näher ein, wobei sich ergeben hat, dass sie grossentheils in demselben Sinne verlaufen, wie die Wechselwirkung zwischen Phloroglucinkalium und Jodäthyl (*diese Berichte* XXI, Ref. 797).

Es konnte nämlich neben anderen nicht genügend untersuchten Producten ein secundär-tertiärer Triäthylresorcinmonoäthyläther, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \cdot (\text{OC}_2\text{H}_5)\text{O}$, isolirt werden. Letzterer siedet bei 160 — 165° [164 — 169°] unter 14 [20] mm Druck, ist ein hellgelbes Oel und wird durch kurzes Erhitzen mit Chlor- oder Bromwasser-

stoffsäure in das einatomige Phenol sec.-tert. Triäthylresorcin,



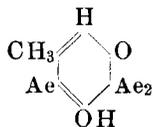
zerlegt, welches aus verdünntem Alkohol in Nadeln vom Schmp. 183 bis 185° anschießt und eine Acetylverbindung $\text{C}_6\text{H}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{O} \cdot (\text{OC}_2\text{H}_5)$ [aus Petroläther in monosymmetrischen Säulen vom Schmp. 63—65°] liefert. — Verfasser gewannen ferner bei diesen Versuchen: 1) grössere Mengen Resorcindiäthyläther, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, aus der bei 135—145° unter 40 mm Druck übergehenden Fraction; derselbe bildet schiefe Prismen vom Schmp. 124°, siedet bei 234.4—235.2° (corr.) und 756 mm Druck, und liefert bei der Bromirung in Eisessig α - und β -Dibromresorcinäther, von denen die erstere schwerer löslich ist und aus Alkohol in Nadeln vom Schmp. 100—101° anschießt, während die β -Verbindung Nadelchen vom Schmp. 75—77° darstellt. — Die Fractionen 146—151° (19 mm) und 145—148° (23 mm), welche von verschiedenen Darstellungen herühren, erwiesen sich als Gemenge von Triäthylresorcinen und zwar anscheinend von $\text{C}_6\text{H}_3(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ und $\text{C}_6\text{H}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{OC}_2\text{H}_5)$.

VI. Mittheilung: Die Aethylirung des sym.-*m*-Orcins (S. 311—322) wurde in ähnlicher Weise wie diejenige des Phloroglucins und Resorcins vorgenommen. Aus dem Reactionsproducte isolirten die Verfasser folgende Verbindungen:

1. Orcindiäthyläther vom Schmp. 16—16.5° und dem Sdp. 250.9°—251.9° bei 747.5 mm Druck wurde aus der Fraction 144—150° [20 mm] durch wiederholtes Ausfrieren gewonnen; er liefert ein Dibromproduct, $\text{C}_7\text{H}_4\text{Br}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, welches aus Alkohol in Nadeln vom Schmp. 142—144° anschießt.

2. Fraction 165—170° [20 mm] scheint ein Gemisch von $\text{C}_7\text{H}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ und $\text{C}_7\text{H}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{O}(\text{OC}_2\text{H}_5)$ zu sein.

3. Sec.-tert. Triäthylresorcinmonoäthyläther, $\text{C}_7\text{H}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \cdot \text{O}(\text{OC}_2\text{H}_5)$, stellt die Fraction 175—180° [20 mm] dar; er geht durch kochende Salzsäure in sec.-tert. Triäthylresorcin:



über, welches aus Alkohol in Krystallen vom Schmp. 142—144° anschießt und ein Monacetylproduct, aus Petroläther in monosymmetrischen Säulen vom Schmp. 71—73°, liefert.

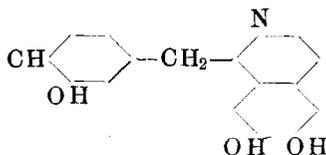
Bezüglich der Bildung von Trialkylorcinen aus Orcin vergl. auch de Luyne und Lionet, *Compt. rend.* 65, 213). Gabriel.

Ueber das *o*-Dibrombenzol und Derivate desselben, von Felix Schiff (*Monatsh. f. Chem.* 11, 329—349). Zur bequemeren Darstellung des *o*-Dibrombenzols verwandelt Verfasser das Brombenzol zunächst in *p*-Nitrobrombenzol vom Schmp. 126—127° (Ausbeute 80 pCt.), führt dieses (20 g) durch 50 stündiges Erhitzen mit der entsprechenden Menge Brom und Eisenchlorid auf 85—90° (Methode von Scheufelen, *diese Berichte* XIX, Ref. 95) in *p-o*-Nitrodibrombenzol vom Schmp. 58—59° (Ausbeute 90 pCt. der Theorie) über und entfernt daraus die Nitrogruppe nach Ueberführung in die Amidogruppe mittelst Aethylnitrits. Das *o*-Dibrombenzol siedet bei 224°, erstarrt schon bei —5°, schmilzt bei —1° (entgegen V. Meyer und Wurster, *diese Berichte* VI, 1492; VII, 1561). — *m*-Dibrombenzol schmilzt bei 1—2°. — Durch Erwärmen mit Salpeterschwefelsäure entstehen aus dem *p-o*-Nitrodibrombenzol 2 Dinitrodibrombenzole (α und β); die α -Verbindung krystallisirt aus Alkohol in Nadeln vom Schmp. 114—115°, die β -Verbindung bildet Nadeln resp. rhombische Tafeln vom Schmp. 71° und ist leichter löslich in Eisessig und Alkohol als erstere. Die α -Verbindung hat die Constitution: Br:Br:NO₂:NO₂ = 1:2:4:5; sie wird nämlich zu Dibromphenylendiamin (aus verdünntem Alkohol in Nadeln vom Schmp. 137° [unter Zerfall]) reducirt, welches mit Phenanthrenchinon ein Diphenyldibromchinoxalin, C₂₀H₁₀N₂Br₂ (aus Chloroform in schwefelgelben Nadeln vom Schmp. 286°) bildet; die beiden NH₂ (resp. NO₂) stehen also in *o*-Stellung; ferner wird die α -Verbindung durch alkoholisches Ammoniak bei 110—120° in ein Dibromnitroanilin (Br:Br:NH₂:NO₂ = 1:2:4:5; aus Alkohol in orangegelben Nadeln vom Schmp. 204—205°) verwandelt, welches durch Elimination von NH₂ in das ursprüngliche *p-o*-Nitrodibrombenzol übergeht und anscheinend identisch ist mit demjenigen Dibromnitroanilin (Schmp. 202°), welches aus Dibromanilin (Br:Br:NH₂ = 1:2:4) durch Acetyliren, Nitriren und Wiederentfernung des Acetyls hervorgeht.

Die β -Verbindung giebt mit alkoholischem Ammoniak ein Dinitrobromanilin (aus Alkohol in schwefelgelben Nadeln vom Schmp. 153°), welches identisch ist mit dem durch Bromiren von *m*-Dinitroanilin (1:3:4; Leymann, *diese Berichte* XV, 1234) gewonnenen; folglich enthält β -Dinitrodibrombenzol vom Schmp. 71° Br:Br:NO₂:NO₂ = 1:2:3:5 und Dinitrobromanilin (Schmp. 153°) Br:NH₂:NO₂:NO₂ = 1:2:3:5.

Aus *o*-Dibromanilin wurde mittelst Kaliumnitrits u. s. w. Dibromphenol (Br:Br:OH = 1:2:4) in sublimirbaren Nadeln vom Schmp. 79—80° (aus Wasser) erhalten. Gabriel.

Zur Kenntniss des Papaverolins, von Karl Krauss (*Monatsh. f. Chem.* 11, 350—362). Wenn man das Jodhydrat des Papaverolins



(*diese Berichte* XIX, Ref. 142) aus Jodwasserstoffsäure, rothem Phosphor und Papaverin bereitet, mit kaltem Wasser von freier Säure völlig befreit, und in heissem Wasser löst, so erhält man auf Zusatz einer mit Kohlensäure gesättigten Natriumbicarbonatlösung Papeverolin als fast weisses, nach dem Trocknen im Vacuum völlig haltbares, krystallinisches Pulver; es enthält 2 Mol. Krystallwasser, wird bei 100° in vacuo wasserfrei, färbt sich bei 150° dunkel und bei steigender Temperatur schwarz, wird in alkoholischer Lösung durch wenig Kalilauge blau, durch mehr Lauge dunkelrothviolett, darnach durch überschüssige Salzsäure braun und durch Kali wieder blau, und liefert folgende Salze: $C_{16}H_{13}NO_4 \cdot HCl + H_2O$, $(C_{16}H_{13}NO_4)_2 H_2SO_4 + 8\frac{1}{2} H_2O$, $(C_{16}H_{13}NO_4)_2 C_2H_2O_4 + 3H_2O$. — Bei der Destillation über Zinkstaub in einem schnellen Strom von Wasserstoff wurde nicht das erwartete α -Benzylisochinolin, $C_{16}H_{13}N$, sondern Dibenzylidisochoinolin, $(C_{16}H_{12}N)_2$, und α -Methylisochinolin, erhalten: ersteres ist unlöslich in verdünnter Salzsäure, fällt aus concentrirter Ligroinlösung hellgelb, krystallinisch und schmilzt nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 234—235°. Letzteres ist ein Oel und liefert ein orange gelbes krystallinisches Platinsalz, $(C_{10}H_9NHCl)_2 PtCl_4 + 1\frac{1}{2} H_2O$, vom Schmp. 229° und ein Pikrat als hellgelbe krystallinische Fällung, welche bei 198° sintert und bei 209—210° schmilzt.

Gabriel.

Das Verhalten der Phenole und Oxysäuren gegen die Hydro-sulfide der Alkaliien [II. Mittheilung], von Fritz Fuchs (*Monatsh. f. Chem.* 11, 363—372). Wie Verfasser früher (*diese Berichte* XXII, Ref. 166) gezeigt hat, wird bei der Einwirkung von Alkalihydrosulfiden auf die Phenole und Oxysäuren der aromatischen Reihe nur der Carboxyl- und nicht der Hydroxyl-Wasserstoff durch Alkali ersetzt, so dass sich auf dieses Verhalten eine Methode zur Bestimmung der Basicität von Säuren gründen liess (l. c.). Weitere Versuche haben nun gezeigt, dass die Oxysäuren der Fettreihe (Aepfel-, Wein-, Citronensäure) sich ebenso verhalten wie diejenigen der aromatischen Reihe. — Es ergab sich ferner, dass durch Anwesenheit einer Carbonylgruppe Phenylwasserstoff Säurecharakter annehmen kann: so verhalten sich Penta- und Tetramethylphloroglucin gegen das Sulfhydrat wie einbasische Säuren. Verfasser hat ferner die Einwirkung von

Halogen- und nitrosubstituirten Phenolen auf das Sulphydrat studirt, um die Wirkung zu erkennen, welche die verschiedenen negativen Gruppen durch Anzahl und Stellung auf den Phenolhydroxylwasserstoff ausüben, und um alsdann umgekehrt aus dem Verhalten einer Substanz Anhaltspunkte zur Beurtheilung ihrer Constitution zu gewinnen. Das vom Verfasser mitgetheilte einschlägliche Beobachtungsmaterial reicht noch nicht für allgemeine Schlüsse aus; immerhin ergaben sich bereits gewisse Regelmässigkeiten (vergl. das Original).

Gabriel.

Ueber die Darstellung von Glycocoll und über einige seiner Derivate, von J. Mauthner und W. Suida (*Monatsh. f. Chem.* 11, 373—382). Zur Darstellung von Glycocoll werden 100 g Chloroessigsäure in ca. 100 ccm Wasser oder Alkohol gelöst und in 1 L 20—22 procentigen Ammoniaks in kleinen Antheilen eingetragen; nach 7 tägigem Stehen wird eingedampft, mit Bleioxyd zur Verjagung des Ammoniaks gekocht, heiss filtrirt und das Filtrat sowie die mit heissem Wasser gemachten Auszüge mit Ammoniumsulfid entbleit, eingedampft, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und mit Kupfercarbonat gekocht. Das Glycocollkupfer beträgt im Mittel 28.5 pCt. Es wird zweckmäfsig mit farblosem Schwefelammonium, nicht mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Neben dem bekannten, nadelförmigen wurde gelegentlich ein blättriges blauvioletttes Glycocollkupfer, ebenfalls von der Formel $(C_2H_4NO_2)_2Cu + H_2O$, erhalten, welches leichter als jenes sein Krystallwasser abgibt. (Vergl. *diese Berichte* XXI, Ref. 791.)

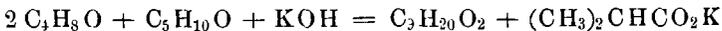
o-Tolylglycocollcalcium, $(C_9H_{10}NO_2)_2Ca + 3H_2O$, krystallisirt aus Wasser in breiten Nadeln und giebt bei der Destillation mit Calciumformiat (vergl. *diese Berichte* XXII, Ref. 579) anscheinend *o*-Tolindol.

α -Naphtylglycocoll liefert die Salze $(C_{12}H_{10}NO_2)_2Cu + 3H_2O$ aus heissem Wasser in Nadelbüscheln und $(C_{12}H_{10}NO_2)Cu$ als dunkelbraunes Pulver. Ersteres giebt mit Calciumformiat destillirt ein dem Schlieper'schen α -Naphindol (*diese Berichte* XX, Ref. 429) sehr ähnliches Product, welches jedoch bei 163° (nicht bei 174—175°) schmilzt.

Phenylglycin-*p*-carbonsäure, $C_9H_9NO_4$, scheidet sich als gelbliches Krystallmehl vom Schmp. 219—221° ab, wenn man 25 g *p*-Amidobenzoësäure, 20.6 g Chloroessigsäure und 32.8 g Soda in 1 L Wasser mehrere Stunden lang kocht und die erkaltete Lösung ansäuert; Salze: $C_9H_7NO_4Ba + 4H_2O$ und $C_9H_7NO_4Cu + 3H_2O$ (krystallinische Pulver), $C_9H_7NO_4Cu$ (dunkelgrün, amorph).

Gabriel.

Zur Kenntniss einiger vom *i*-Butyraldehyd derivirender zweiwerthiger Alkohole, von Edm. Swoboda und W. Fossek (*Monatsh. f. Chem.* 11, 383—398). Wie bereits vorläufig (*diese Berichte* XVII, Ref. 205) mitgetheilt worden ist, hat Verfasser durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf Gemische von *i*-Butyraldehyd mit Acet-, resp. *i*-Valer- resp. Benzaldehyd das Methyl-*i*-propyläthylenglycol, $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ (Sdp. 206—207°), resp. *i*-Butyl-*i*-propyläthylenglycol, $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$ (Schmp. 79—80°, Sdp. 231—232°), resp. Phenyl-*i*-propyläthylenglycol, $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_5$ (Schmp. 81—82°, Sdp. 286—287°), erhalten. Die Bildung des *i*-Butyl-*i*-propyläthylenglycols verläuft nachweislich gemäss der Gleichung:



(*i*-buttersaures Kalium). Die Acetylverbindungen werden aus den drei Glycolen durch 18stündiges Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 200° erhalten, nämlich $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_4$ vom Sdp. 220°, $\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}_4$ vom Sdp. 240—242° und $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_4$ vom Schmp. 55° und Sdp. 295—297°. — Aehnlich den Pinakouen gehen die genannten Glycole unter Wasser- austritt in pinakolinähnliche Körper über (vergl. *diese Berichte* XVI, 2519); so erhält man aus dem *i*-Propyl-*i*-butylglycol durch concentrirte kalte Schwefelsäure das campherähnlich riechende α -Pinakolin $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}$ vom Sdp. 150°, dagegen durch heisse verdünnte Schwefelsäure das geruchlose β -Pinakolin $(\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O})_2$ vom Sdp. 274°; aus dem Methyl-*i*-propylglycol wird durch heisse verdünnte Schwefelsäure ein β -Pinakolin $(\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O})_2$ vom Sdp. 210° gewonnen. In analoger Weise entstehen aus Di-*i*-propylglycol ein α -Pinakolin $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}$, Sdp. 120—122°, und ein β -Pinakolin $\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2$, Sdp. 160—162°. Gabriel.

Ueber die aus der Einwirkung von Blausäure auf ungesättigte Aldehyde hervorgehenden Verbindungen (I. Mittheilung); Einwirkung von Blausäure auf Methyläthylacrolein, von Gustav Johann (Monatsh. f. Chem. 11, 399—412). Versuche über die Anlagerung von Blausäure an ungesättigte Aldehyde sind bisher von Gautier und Crommydis (1876) resp. von Lobry de Bruyn (1884, 1885) mit Acrolein und Crotonaldehyd ausgeführt worden. — Verfasser findet, dass Methyläthylacrolein, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{COH}$, nur äusserst langsam (in 50 Stunden bei 45°) sich mit wasserfreier Blausäure vereinigt. Das entstandene Cyanhydrin, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O} \cdot \text{HCN}$, zerfällt sehr leicht wieder in seine Componenten, so dass er es nur annähernd rein darzustellen vermochte; dagegen ist das acetylrte Cyanhydrin, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CN})(\text{OC}_2\text{H}_5\text{O})$, welches durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid aus dem Cyanhydrin entsteht,

vollkommen beständig und stellt eine bei 110—114° unter 38 mm Druck siedende Flüssigkeit dar. Mit rauchender Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur behandelt, liefert sie neben einem syrupösen Säuregemisch das Amid der α -Oxy- β -propyliden-*n*-buttersäure, $C_2H_5 \cdot CH : C(CH_3)CH(OH) \cdot CONH_2$, aus Alkohol in rhombischen Tafeln vom Schmp. 100—101°, aus welchem durch Kochen mit Kalkmilch das Kalksalz der α -Oxy- β -propyliden-*n*-buttersäure $(C_7H_{11}O_3)_2Ca + 2H_2O$ in Nadeln erhalten wird.

Gabriel.

Neue Beobachtungen über Bindungswechsel bei Phenolen [VII. Mittheilung], von J. Herzig und S. Zeisel (*Monatsh. f. Chem.* 11, 413—421, siehe oben). Durch Acetylierung des Diresorcins erhielten Verfasser als Hauptproduct ein alkalionlösliches, zähes, bräunliches Oel, aus welchem sich nach Vermischen mit etwas Alkohol beim Stehen in der Kälte reichlich Krystalle ausschieden. Aus letzterem konnten durch Alkohol 2 Körper isolirt werden: der eine, in kaltem Alkohol fast unlöslich, ist Diresorcinäthyläther, $C_{12}H_6(O C_2H_5)_4$ vom Schmp. 112—114° (Pukall, *diese Berichte* XX, 1143); der andere ist leichter löslich in Alkohol, stellt einen Aethyldiresorcintetraäther, $C_{12}H_5(C_2H_5)(O C_2H_5)_4$ dar und bildet Blättchen vom Schmp. 90 bis 92°. Das zu letzterem gehörige Phenol (Aethyldiresorcin) konnte seiner leichten Veränderlichkeit halber nicht analysirt werden, wohl aber das zugehörige Tetracetyläthylidiresorcin, $C_{12}H_5(C_2H_5)(O C_2H_5)_4$, welches aus Alkohol in Nadeln vom Schmp. 135—138° anschießt.

Durch dieses Ergebniss ist festgestellt, dass im Diresorcin 2 OH in *m*-Stellung zu einander stehen und ihre Wasserstoffe durch Wanderung denselben Verlauf der Alkylierung veranlassen, wie er auch bei anderen *m*-Phenolen von den Verfassern früher (*diese Berichte* XXII, Ref. 404) beobachtet worden ist.

Gabriel.

Erkennung von Diresorcin, namentlich im synthetischen Phloroglucin, von J. Herzig und S. Zeisel (*Monatsh. f. Chem.* 11, 421—423). Diresorcin (auch sein Tetraäthyläther und sein Tetracetat) löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit citronengelber Farbe, welche auf Zusatz von Essigsäureanhydrid in ein schönes Blauviolett übergeht: letzteres verschwindet durch viel Wasser oder besser durch überschüssiges Alkali. 0.4 pCt. Diresorcin sind auf diese Weise im Resorcin noch so deutlich zu erkennen, dass die Grenze der Empfindlichkeit viel höher liegt.

Gabriel.

Ueber die Verbindungen des Phtalimids mit Phenolen (Vorläufige Mittheilung), von Oscar Ostersetzer (*Monatsh. f. Chem.* 11, 424—428). Verfasser hat nach Reese, (*diese Berichte* XXI, Ref. 811) durch Einwirkung von Schwefelsäure auf ein Gemisch von

1 Mol. Phtalimid und 2 Mol. Resorcin die sogenannte »Resorcinphtalimidsulfosäure« dargestellt. Sie zeigte die Formel $C_{20}H_{13}O_7NS$, liefert ein durch Alkohol abscheidbares Salz $C_{20}H_{12}N.O_7SNa + 7H_2O$ in dunkelgefärbten Krystallen und ein Diacetylderivat $C_{20}H_{11}O_7NS(C_2H_3O)_2$, welches aus Essigsäure als gelbgrünes krystallinisches Pulver ausfällt. Verfasser hält das Condensationsproduct seinem Verhalten nach nicht für eine Sulfosäure.

Gabriel.

Zur Substitution aromatischer Kohlenwasserstoffe, von O. Srpek (*Monatsh. f. Chem.* 11, 429—432). Um *p*-Brombenzylchlorid zu gewinnen, liess Verfasser Brom auf Benzylchlorid bei Gegenwart von Jod in der Dunkelheit wirken: aus dem Reactionsproduct schieden sich jedoch Krystalle ab, welche schliesslich constant bei 59° schmolzen und ein Gemisch von vorwiegend *p*-Brombenzylbromid (Schmp. 61°) mit einer im Kern und in der Seitenkette chlorirten Verbindung darstellten. Als man umgekehrt Chlor auf *p*-Bromtoluol im Sonnenlicht wirken liess, bildeten sich Krystalle, welche schliesslich constant bei 52° schmolzen und ebenfalls wesentlich aus *p*-Brombenzylbromid bestanden. Die Entstehung des letzteren wird verständlich, wenn gleichzeitig Chlorbenzylchlorid auftritt, dessen Anwesenheit in dem öligen Nebenproduct auch ziemlich wahrscheinlich gemacht werden konnte.

Gabriel.

Ueber einige Verbindungen des Camphers mit Phenolen und deren Derivate, von E. Léger (*Compt. rend.* 111, 109—111). Campher vereinigt sich mit Phenolen zu einfachen Molecularverbindungen, welche meist flüssig sind und welche man, angesichts ihrer leichten Zersetzlichkeit, bisher für Mischungen gehalten hat. Verfasser betrachtet sie aber als Verbindungen aus folgenden Gründen: 1. Beim Gefrieren der Flüssigkeiten scheiden sich Krystalle ab, welche in ihren einzelnen Fractionen dieselbe Zusammensetzung wie die Flüssigkeit zeigen. 2. Durch Zusatz von Phenolen zu alkoholischen Campherlösungen wird die Drehkraft der letzteren etwa um die Hälfte vermindert. 3. Die krystallisirten Verbindungen zersetzen sich eben so leicht wie die analogen flüssigen. Verfasser theilt Schmelzpunkte, Dichten und Drehungsvermögen der Verbindungen des Camphers (1 Molekül) mit 1 und 2 Molekülen Phenol, mit $\frac{1}{2}$ und 1 Mol. Resorcin, mit 1 Mol. α -Naphthol, mit $\frac{3}{5}$ Mol. β -Naphthol und mit $\frac{1}{2}$ Mol. Salicylsäure mit.

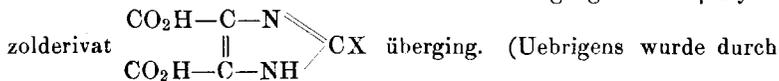
Gabriel.

Ueber das Hexachlorhydrin des Mannits, von Louis Mourgues (*Compt. rend.* 111, 111—113). Bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Mannit hat Verfasser das von Bell (*diese Berichte* XII, 1273) beschriebene Mannitotetrachlorhexin $C_6H_6Cl_4$ nicht beobachtet; letzteres erwies sich vielmehr als ein Gemenge verschiedener

Körper. Als Nebenproduct tritt aber in kleiner Menge Mannit-hexachlorhydrin $C_6H_8Cl_6$ auf, zu dessen Gewinnung man wie folgt verfährt. 300 g Mannit werden mit 2100 g Phosphorpentachlorid (und wenig Oxychlorid) am Rückflusskühler mehrere Stunden lang nicht über 145° erwärmt und dann das entstandene Oxychlorid bei einer 145° nicht übersteigenden Temperatur abdestillirt. Das Product wird allmählich in Eiswasser gegossen und dann mit Dampf destillirt, wobei mit dem ersten Liter Wasser hauptsächlich die entstandenen öligen Producte, mit den folgenden 3 Litern fast lediglich ein bald erstarrendes Oel, das Mannit-hexachlorhydrin $C_6H_8Cl_6$ (Ausbeute: 1—1.5 g) übergeht. Die Substanz löst sich nicht in Wasser, wenig in Alkohol, leicht in Aether, Ligroin u. s. w., krystallisirt aus Petroläther in perlmutterglänzenden Schuppen, schmilzt bei 137.5° , indem es sich grossentheils verflüchtigt, siedet gegen 180 — 185° bei 0.03 m Druck, hat die Dichte 2.060, besitzt in Benzollösung bei 20° die Drehung $[\alpha]_D = +18^{\circ} 32'$, zeigt nach Raoult's Verfahren das Molekül 278 [statt 293] und hat demnach die Formel $CH_2Cl \cdot (CHCl)_4 CH_2Cl$.

Gabriel.

Ueber einige neue Derivate des β -Pyrazols. Beitrag zur Kenntniss der Salpetersäureester, von Maquenne (*Compt. rend.* 111, 113—116). Verfasser sucht die wiederholte Beobachtung, dass bei der Verseifung der Salpetersäureester mit Alkali (besonders in Gegenwart von Alkohol) tiefere Zersetzung unter Bildung von Alkalinitrit eintritt, durch die Annahme zu erklären, die Gruppe $=CH(ONO_2)$ verwandele sich zunächst in den Complex $=C(OH)(ONO)$, aus welchem alsdann bei der Verseifung unter Bildung von Nitrit zunächst $=C(OH)_2$ und dann $=CO + H_2O$ d. h. ein Keton entsteht. In der That gelang es ihm, die gleichzeitige Bildung eines Ketons neben Nitrit nachzuweisen, als er Weinsäuresalpeterester, $CO_2H \cdot CH(ONO_2) \cdot CH(ONO_2) \cdot CO_2H$, mit überschüssigem Ammoniak bei Anwesenheit von Aldehyd verseifte, wobei die entstandene α -Diketonsäure nach Art der α -Diketone unter diesen Bedingungen in ein β -Pyrazolderivat



einen besonderen Versuch erwiesen, dass beim Zusammenbringen von dioxyweinsäurem Natrium, Aldehyd und Ammoniak dasselbe Pyrazolderivat sich bildete.) Verfasser bereitete in der angegebenen Weise mit Methyl- resp. Aethylaldehyd die beiden folgenden Säuren: β -Pyrazo-4.5-dicarbonensäure (Glyoxalindicarbonensäure) $C_5H_4N_2O_4$, ein mikrokrystallinisches, fast unlösliches Pulver; auch ihre Salze sind schwer löslich. Erhitzt giebt sie Glyoxalin. β -Pyrazol-2-methyl-4.5dicarbonensäure $C_6H_6N_2O_4 + H_2O$ ist schwerlöslich,

krystallisirt in Nadeln, ist erst bei 170° wasserfrei, und zerfällt durch Hitze in Kohlensäure und Glyoxaläthylin. Beide Säuren tauschen übrighens, obwohl zweibasisch, nur ein Atom Wasserstoff gegen Metall aus.

Gabriel.

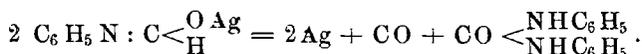
Ueber Silberformanilid, von W. J. Comstock und Felix Kleeberg (*Amer. Chem. Journ.* **12**, 493—502). Natriumformanilid wird in 50 procentigem Alkohol gelöst und unter stetigem Umrühren mit der theoretischen Menge Silbernitrat in kleinen Antheilen versetzt. Der weisse amorphe Niederschlag wird durch Decantiren mit Wasser ausgewaschen. Rascher gelangt man zum Ziele, wenn man Formanilid und Silbernitrat in berechneten Mengen in verdünntem Alkohol löst und zu der Mischung der beiden reines Natriumhydroxyd in gleichfalls berechneter Menge nach und nach hinzugiebt. — Methylisoformanilid. Wird 1 Mol. der Silberverbindung mit 1 Mol. Methyljodid in wenig wasserfreiem Aether behandelt, so vollendet sich die Umsetzung in etwa 24 Stunden. Man giebt mehr Aether hinzu, filtrirt und erhält nach dem Verdunsten des Aethers ein schweres Oel, welches bei wiederholter Destillation bei $196 - 198^{\circ}$ siedet. Wird dasselbe mit gleichen Molekülen Anilin gemischt, so erwärmt sich die Mischung und erstarrt zuletzt. Das Product ist Diphenylform-

amidin. Weil diesem die Structur $\text{CH} \begin{array}{l} \nearrow \text{NHC}_6\text{H}_5 \\ \searrow \text{NC}_6\text{H}_5 \end{array}$ zukommt, so

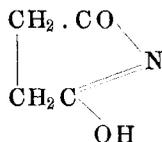
kann auch die Methylverbindung nicht als Formylmonomethylanilin angesehen werden, womit auch der Siedepunkt und der Geruch nicht zu vereinigen wäre, sondern es muss derselben die Constitutionsformel $\text{C}_6\text{H}_5\text{N} : \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{OH} \\ \searrow \text{H} \end{array}$ zukommen; folglich ist auch das Silberformanilid

als $\text{C}_6\text{H}_5\text{N} : \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{OAg} \\ \searrow \text{H} \end{array}$ zu betrachten, obwohl im Natriumformanilid das Metall an Stickstoff gebunden ist. — Wird fein gepulvertes Silberformanilid mit einer Lösung von Jod in Chloroform versetzt, so findet bei gewöhnlicher Temperatur rasche Umsetzung statt. Wird das Silbersalz in geringem Ueberschusse angewendet, so ist die Chloroformlösung gelblich und aus dem Filtrate scheiden sich nach Verdunstung des Chloroforms lichtgelbe Krystalle aus, welche durch trockenen Aether rein gewaschen werden. Die Verbindung giebt beim Aufbewahren Jod frei, ebenso beim Erwärmen und zwar umso mehr, je rascher die Erwärmung geschieht. Die Verfasser betrachten die Verbindung als $\text{C}_6\text{H}_5\text{N} : \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{OJ} \\ \searrow \text{H} \end{array}$ und bezeichnen sie als Jodoisoformanilid. Durch langsames Erwärmen auf 115° geht dasselbe, nachdem es einige Minuten in dieser Temperatur erhalten war, in Parajodoformanilid über. Dieselbe Umwandlung vollzieht sich, wenn Jodo-

isoformanilid einige Minuten mit Ameisensäure erhitzt wird. Die Verbindung krystallisirt aus Wasser in schönen weissen Nadeln, die bei 109—110° schmelzen. Aus *p*-Jodanilin und Ameisensäure erhält man den identischen Körper. — Durch trockene Destillation von Silberformanilid erhält man Diphenylharnstoff (Schmp. 231—233°).



Aus der Silberverbindung des Formparatoluids wurde auf gleiche Weise Diparatolyharnstoff (Schmp. 255°) gewonnen. Die Verfasser werden die Arbeit fortsetzen und auch auf das Silbersuccinimid ausdehnen, welches sie als Abkömmling der Verbindung



ansehen.

Schertel.

Darstellung einiger Selenverbindungen der aromatischen Reihe, von C. Chabrié. (*Ann. Phys. Chim.* [6] 20, 202—286). An die Beschreibung der aus der Reaction des Selenetrachlorides oder des Dichlorhydrins der selenigen Säure auf Benzol hervorgehenden Verbindungen (siehe *diese Berichte* XXII, Ref. 685 u. 751) werden noch folgende Beobachtungen gereiht. Wird Selendioxyd mit unvollständig getrocknetem Benzol zum Sieden erhitzt, so erhält man eine geschmolzene beim Abkühlen krystallisirende Verbindung, das Hydrat SeO_3H_2 . Wird Selenigsäureanhydrid in einer mit sorgfältig getrockneter Luft gefüllten und dann zugeschmolzenen Röhre auf 340° erhitzt, so schmilzt es und erstarrt wieder zu einer harten weissen Masse von krystalliner Structur. Selenigsäureanhydrid wirkt auf Anilin schon in der Kälte lebhaft, auf Aethylamin in der Wärme ein. Das Product der zuletzt genannten Reaction krystallisirt aus Alkohol in farblosen, alkalisch reagirenden Krystallen. Selenigsäure wird in einer mit Hefe versetzten Lösung von Glucose zu Selen reducirt, in einer hefefreien Lösung von Glucose aber nicht. Die Abscheidung des Selen findet zuerst an den Hefenpartikelchen statt; es tritt keine Kohlensäurebildung ein. Versetzt man Fleischaufguss mit 0.2 pCt. seines Gewichtes an Selenigsäure, so tritt keine Fäulniss ein. Geringere Gaben vermögen die Veränderung nicht zu verhindern; man beobachtet dann in der Lösung Kolonien von Mikroben, die durch ausgeschiedenes Selen roth gefärbt sind. Hunde werden getödtet, wenn man ihnen 3 mg Selenigsäure (als selenigsäures Natron) auf je 1 kg Körpergewicht beibringt. Die Eingeweide zeigen dann starke Congestion und in den Bronchien

finden sich reichliche Secrete; dagegen konnte die von Rabuteau in gleichem Falle gemeldete Bildung spiessiger Krystalle im Blute nicht beobachtet werden. Bei der Bestimmung des Selen wurde bemerkt, dass Selen bei 180° an Gewicht zunimmt, bis die Zunahme ungefähr dem Oxyde SeO entspricht. Die Oberflächenspannung der in dieser Arbeit dargestellten flüssigen Verbindungen ändert sich in umgekehrtem Sinne wie die Dichtigkeiten derselben. Wird in Selendiphenyl Chlor oder Sauerstoff eingeführt, so ist die Oberflächenspannung der entstehenden Verbindung schwächer, als diejenige des Selendiphenyls und zwar um so schwächer, je höher das Atomgewicht des eingeführten Elementes ist.

Schertel.

Dichlorsalicylsäure von Josef L. Hecht (*Americ. Chem. J.* 12, 502—506). -Dichlorsalicylsäuren mit verschiedenen Eigenschaften wurden dargestellt von Cahours, (Schmp. ?; siehe *Lieb. Ann.* 52, 340), Rogers, (Schmp. 224°, Baryumsalz mit 5 Mol. H₂O; siehe *Inaug. Diss.*, Göttingen 1875), Edgar J. Smith, (Schmp. 214°, Baryumsalz mit 3½ Mol. H₂O; *diese Berichte* XI, 1225) und W. Pauli, (Schmp. 223 bis 224°, Baryumsalz mit 6 Mol. H₂O; *Inaug.-Diss.* Göttingen 1878). Verf. unternahm die Darstellung von Dichlorsalicylsäure nach den verschiedenen von den Genannten gewählten Methoden und fand, dass die erhaltenen Präparate alle den Schmp. 214° besaßen und dasselbe Baryumsalz mit 4 Mol. H₂O lieferten. Alle vier Präparate gaben mit Kalk und Sand destillirt das bei 43° schmelzende Dichlorphenol, welchem die Constitution $C_6H_3 \cdot \overset{4}{Cl} \cdot \overset{2}{Cl} \cdot \overset{1}{OH}$ zukommt. Sonach muss die Dichlorsalicylsäure die Constitution $C_6H_2 \cdot \overset{5}{Cl} \cdot \overset{3}{Cl} \cdot \overset{2}{OH} \cdot \overset{1}{COOH}$ besitzen. Da auch durch Einwirkung von Antimonpentachlorid auf Salicylsäure eine zweifach chlorirte Säure vom Schmp. 214° erhalten wurde (Lossner, *Journ. f. prakt. Chem.* 13, 431), so ist von den möglichen Dichlorsalicylsäuren bisher nur die eine bekannt.

Schertel.

Ueber einen neuen Kohlenwasserstoff der Biäthylenreihe, das β-Bipropylen, von F. Couturier (*Bull. soc. chim.* [3] 4, 30—31). Wird das Product der Einwirkung von Schwefelsäure oder Phosphorsäureanhydrid auf Pinakon destillirt, so gehen die ersten Antheile zwischen 60° und 70° über. Es lässt sich daraus ein bei 65° siedender Antheil abscheiden, welcher mit Chlorcalcium im geschlossenen Gefäss erhitzt und mehrmals über Natrium rectificirt wurde. Man erhielt eine bei 69.5° siedende Flüssigkeit von der Formel C₆H₁₀, welche sich weder mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung noch mit der Lösung von Silbernitrat in Ammoniak verbindet. Mit Brom bildet es unter Erwärmung eine krystallisirende Verbindung

$C_6H_{10}Br_4$. Die Constitution dieses Körpers ist die des β -Bipropylens

$$\begin{array}{c} C H_3 \\ \diagdown \\ C \\ \diagup \\ C H_2 \end{array} - \begin{array}{c} C H_3 \\ \diagup \\ C \\ \diagdown \\ C H_2 \end{array},$$

welches sich wohl unterscheidet von dem aus Pinakolin erhaltenen Kohlenwasserstoff C_6H_{10} Faworsky's, welcher der Acetylenreihe angehört. Wird eine Mischung von Pinakon mit Essigsäureanhydrid mehrere Tage auf $80-90^\circ$ erhitzt und das Product nach dem Waschen und Trocknen destillirt, so wird eine kleine Menge desselben Bipropylens erhalten, nebst einem in Wasser unlöslichen krystallischen Körper, dem Essigäther des Pinakons $C_6H_{12}(OC_2H_3O)_2$. Derselbe Aether wird in reichlicherer Menge gewonnen, wenn man Pinakon und Essigsäureanhydrid mehrere Monate bei gewöhnlicher Temperatur in Berührung lässt.

Schertel.

Ueber ein neues gechlortes Phenol, das Tetrachlorphenol von Louis Hugouneq (*Bull. soc. chim.* (3) 4, 8—9). Wird Tetrachloranisol (*diese Ber.* XXII, Ref. 764) mit dem vierfachen Gewichte Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. 1.7) zwanzig Stunden in geschlossenem Gefässe auf $145-148^\circ$ erhitzt, so erhält man Tetrachlorphenol. Das Reactionsproduct wird in Natronlauge gelöst, mit Salzsäure gefällt und nach dem Waschen und Trocknen aus Ligroin krystallisirt. Es bildet weisse Nadeln, die bei 152° schmelzen, es ist sublimirbar und siedet unter Zersetzung bei etwa 278° . Der Geruch erregt Niesen. Carbonate werden durch dasselbe zersetzt. Die Ammoniumverbindung $C_6HCl_4ONH_4$ bildet weisse Nadeln, das Silbersalz ist eine amorphe gelbe Masse. Durch die Einwirkung von Essigsäureanhydrid oder von geschmolzenem Natriumacetat erhält man den Essigäther des Tetrachlorphenols, welcher weisse Prismen bildet; durch Salpeterschwefelsäure wird das Tetraphenol in Chlornitrochinone verwandelt.

Schertel.

Physiologische Chemie.

Die Milch der Gamoose [vorl. Notiz], von A. Pappel und D. Richmond (*Chem. Soc.* 1890, I, 754—760). Verfasser finden, dass die Milch der egyptischen Gamoose (*buffalo, bos bubalus*) sich von der Kuhmilch nicht nur durch ihren moschusähnlichen Geruch unterscheidet, sondern dass sie sich auch durch ihren hohen Gehalt an Fett, Eiweiss und Zucker auszeichnet. Welche Kuhrasse die Verfasser zum Vergleich herangezogen haben und ob sie die Fütterung