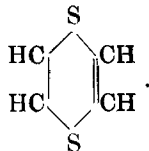


zunächst gelöst und dann sehr bald gespalten, indem sich Rhodankalium abscheidet und Rhodaneisen gelöst bleibt. — $\text{Fe}(\text{SCN})_3 \cdot 3\text{KSCN}$ bildet anscheinend hexagonale, zerfliessliche Prismen und ist heller, mehr orangeroth, als das erstgenannte Doppelsalz, gefärbt. — $\text{Fe}(\text{SCN})_3 \cdot 9\text{NH}_4\text{SCN} + 4\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Fe}(\text{SCN})_3 \cdot 3\text{NH}_4\text{SCN}$ sind den entsprechenden Kaliumsalzen ähnlich, nur hygroskopischer und unbeständiger. — $\text{Fe}(\text{SCN})_3 \cdot 9\text{NaSCN} + 4\text{H}_2\text{O}$ ist dagegen beständiger und weniger hygroskopisch als das entsprechende Kalium- und Ammoniumsalz und stellt Rhomboëder oder hexagonale Prismen dar. — $\text{Fe}(\text{SCN})_3 \cdot 9\text{LiSCN} + 4\text{H}_2\text{O}$ ist dem Kaliumsalze in der Krystallform ähnlich, aber noch zerfliesslicher als dieses.

Gabriel.

Organische Chemie.

Biophen, von Louis E. Levi (*Chem. Soc.* 62, 216—217). Entsprechend der Bildung von Thiophen durch Einwirkung von Phosphortrisulfid auf Bernsteinsäure erhält man durch die Reaction von Phosphortrisulfid auf Thiodiglycolsäure $\text{COOH}-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ eine vom Verfasser Biophen genannte Verbindung

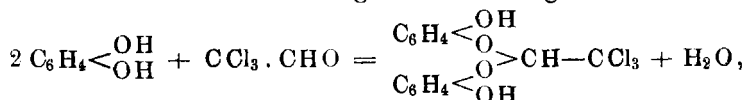


Dieselbe stellt ein bei 165—170° siedendes, widerlich riechendes Oel dar, welches mit Schwefelsäure und Isatin die für Thiophen charakteristische violette Färbung giebt. Die Zusammensetzung, entsprechend der Formel $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}_2$, scheint nur durch die Bestimmung des Schwefels festgestellt worden zu sein. Wird Biophen mit Chloracetyl, Aluminiumchlorid und Petroleumäther gemengt, so findet sofort Einwirkung statt unter Entbindung von Chlorwasserstoff. Das Reactionsproduct, Acetobienon $\text{C}_4\text{H}_3\text{S}_2\text{COCH}_3$, bildet ein leicht gefärbtes, schweres Oel, welches bei 300° siedet, aber zugleich Zersetzung erleidet. Im Lichte färbt es sich dunkelbraun. Mit Phenylhydrazin vereinigt es sich zu der Verbindung $\text{C}_4\text{H}_3\text{S}_2\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{N}_2\text{HC}_6\text{H}_5 \end{array}$, welche in schönen, rothen Nadeln krystallisirt und bei 128° schmilzt. Durch Oxydation des Acetobienons mittels Kaliumpermanganats in alkoholischer Lösung

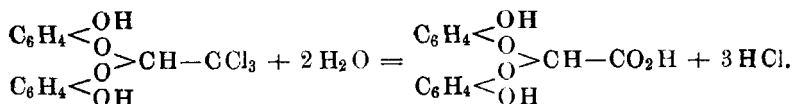
wurde eine krystallisirbare, aber nicht näher untersuchte Säure erhalten. In ähnlicher Weise wie Acetobionon wurde Phenylbiénylketon, $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_4\text{H}_3\text{S}_2 > \text{CO}$, dargestellt. Dasselbe bildet eine Mononitroverbindung $\text{C}_{11}\text{H}_7\text{S}_2\text{O}_3\text{N}$, welche in langen Nadeln krystallisirt, die bei 112° schmelzen.

Schertel.

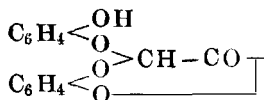
Einwirkung des Chlorals auf Resorcin, von H. Causse (*Bull. soc. chim.* [3] 3, 861—867; s. a. diese Berichte XX, Ref. 326). 100 g Resorcin wurden mit 20 g Natriumbisulfat in einem Liter Wasser gelöst und mit 50 g Chloralhydrat bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen. Es schieden sich farblose, seidenartige Krystalle aus, die von der Mutterlauge getrennt, mit Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaction gewaschen und an der Luft bei Abschluss von Licht getrocknet wurden. Die farblosen Krystalle sind frei von Chlor, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether und alkalischen Laugen; die alkalischen Lösungen nehmen an der Luft eine prachtvolle Fluorescenz an, ähnlich dem Phtalein des Resorcins. Die Zusammensetzung der Krystalle entspricht der Formel $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_6$; bei 250° werden sie gelb und zersetzen sich ohne zu schmelzen. Auch über Schwefelsäure wird die Verbindung gelb unter Verlust eines Moleküls Wasser. Es ist anzunehmen, dass bei der Einwirkung des Chlorals auf Resorcin anfänglich ein Acetal gebildet wird:



welches in Berührung mit Wasser das Chlor abspaltet:



Durch Austritt von Wasser entsteht vermuthlich:



Aus dieser den Phtaleinen ähnlichen Constitution würde sich auch die Eigenschaft der Fluorescenz erklären. — **Einwirkung der Glyoxylsäure auf Resorcin.** Behandelt man Resorcin mit einer Lösung von Glyoxylsäure, so bilden sich weisse Krystalle, welche, bei Abschluss von Luft getrocknet, seideglänzend erscheinen, und deren physikalische Eigenschaften einschliesslich der Fluorescenz mit denen der vorher behandelten Verbindung zusammenfallen. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_6$. Unter dem Einfluss der

i-buttersäure, $C_6H_5SO_2 \cdot CH_2 \cdot C(OH)(CO_2H)CH_3$, oxydirt. Letztere lässt sich der eingedampften Reaktionsmasse mit Chloroform entziehen, krystallisirt aus Benzol, bildet Prismen vom Schmp. $120-121^\circ$ und liefert die Salze $C_{10}H_{11}O_5SK + 2H_2O$ (flache Nadeln), $(C_{10}H_{11}O_5S)_2Ca + H_2O$ (Warzen) und $(C_{10}H_{11}O_5S)_2Ba$ (zäher Syrup). Das Acetylphenylsulfid wird: 1) in Schwefelkohlenstoff durch wässriges Chamäleon oxydirt zu Acetylphenylsulfon, $C_6H_5SO_2 \cdot CH_2 \cdot COCH_3$, vom Schmp. $56-57^\circ$; 2) in Wasser suspendirt, durch Natriumamalgam reducirt zu Phenylmercaptan und *i*-Propylalkohol; 3) durch alkoholisches Kaliumhydrat zerlegt gemäss der Gleichung: $C_6H_5SCH_2 \cdot COCH_3 + KOH = C_6H_5SK + CH_2OH \cdot CO \cdot CH_3$, wobei das auftretende Acetylcarbinol wohl den Stoff zur Bildung der beobachteten schwarzen Schmiere giebt; 4) in Schwefelkohlenstoff mit Brom in ein Oel C_9H_9BrSO verwandelt.

Acetyl-*p*-toluylsulfid, aus *p*-Toluylsulfhydrat und Chloraceton, ist eine bei $150-151^\circ$ [15 mm] siedende Flüssigkeit von $d_{11,5^\circ} = 1.0986$, deren Phenylhydrazinverbindung aus Alkohol in Nadeln vom Schmp. $61-62^\circ$ anschießt; es stimmt in seinem Verhalten mit der Phenylverbindung völlig überein ¹⁾. Gabriel.

Ueber die Ersetzbarkeit der Wasserstoffatome im Methylen, von O. Wallach (*Lieb. Ann.* 259, 300—309). Die Wasserstoffatome des Methylens können bekanntlich leicht durch Metalle ersetzt werden, sobald das Kohlenstoffatom des Methylens sich in directer Bindung mit negativen Bestandtheilen befindet. Verfasser hat nunmehr beobachtet, dass die Wasserstoffatome eines Methylens, welches an basische Radicale gebunden ist, sich leicht gegen negative Elemente, speciell gegen Schwefel, austauschen lassen. Einige der beobachteten Fälle sind die folgenden.

Benzylanilin und Schwefel (1:1 Mol.) werden auf 220° bis zum Aufhören der bald eintretenden lebhaften Schwefelwasserstoffentwicklung erhalten, das Product mit verdünnter Natronlauge ausgezogen und in die Lösung Kohlensäure eingeleitet; es fällt Thiobenzanilid $C_6H_5CSNHC_6H_5$ (Schmp. $98-99^\circ$). Durch stärkeres Erhitzen ($250-260^\circ$) oder bequemer durch Destillation des nach dem Aufhören der Schwefelwasserstoffentwicklung verbliebenen Productes wird

Benzylamidothiophenol, $C_6H_5 \cdot C \begin{array}{l} \diagup S \\ \diagdown N \end{array} C_6H_4$, erhalten.

Tetramethyldiamidodiphenylmethan, $CH_2 \cdot [C_6H_4N(CH_3)_2]_2$ (50 g) wird durch Schwefel (15 g) bei 230° ebenfalls überraschend glatt und schnell in Tetramethyldiamidothiobenzophenon $CS[C_6H_4N(CH_3)_2]_2$ verwandelt, welches man der heissen Schmelze

¹⁾ Vergl. auch Tafel und Mauritz, *diese Berichte* XXIII, 3474.

mit Amylalkohol entzieht und aus Chloroform (mit etwas Alkohol) umkrystallisirt. Das Thioketon erweicht bei 194—196°, und ist völlig geschmolzen gegen 200°. (Vergl. *diese Berichte* XX, 1731, 2857, 3266, 3290).

Benzylamin (2 Mol.) wird durch Schwefel (1 Mol.) bei 180° im Einschlussrohr in Thiobenzamid verwandelt: $C_6H_5CH_2NH_2 + S_2 = H_2S + C_6H_5 \cdot CS \cdot NH_2$.

Tribenzylamin (10 g) in 20 ccm Eisessig giebt mit 3.5 ccm Brom eine rothgelbe, grobkrySTALLINISCHE Fällung von $(C_7H_7)_3NBr_2$, welche aus Benzol unter geringer Bromwasserstoffabgabe in goldgelben Nadeln (Schmp. 156—159°) anschießt, durch wässrige Schwefligsäure in Tribenzylamin und durch Destillation mit Wasserdampf in Benzaldehyd, Di- und Tribenzylamin übergeht.

Benzylamin, in bromwasserstoffsaurer Lösung, giebt auf Zusatz von Brom ein rothes Oel, welches beim Durchschütteln mit Natronlauge hochrothe Krystalle von $C_6H_5CH_2NH_2 \cdot Br_2$ (Schmp. 143°) liefert und durch Erwärmen mit Wasser oder Alkohol, sowie beim Liegen an der Luft in Benzonitril und Benzylaminbromhydrat (Schmp. 215—216°) zerfällt: $2 C_6H_5NH_2 \cdot Br_2 = C_6H_5CN + 3 HBr + C_6H_5CH_2NH_2 \cdot HBr$. Dasselbe Dibromid wird auch in wässrig-alkalischer, sowie in eisessigsaurer Lösung erhalten.

Gabriel.

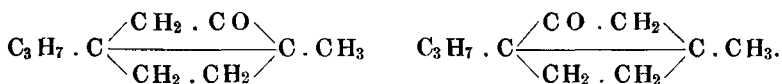
Zur Kenntniss der Terpene und der ätherischen Oele, von O. Wallach [XV. Abhandlung] (*Lieb. Ann.* 259, 309—331).

I. Ueber Pinol (S. 309—324). Bei der fortgesetzten Untersuchung des Pinols $C_{10}H_{16}O$ (vergl. *diese Berichte* XXII, Ref. 802 ff.) wurden folgende Resultate erhalten. Pinolglycoldiacetat $C_{10}H_{16}O(OCOCH_3)_2$ wird neben Pinol und Pinolhydrat durch Einwirkung von Natriumacetat (besser Silberacetat) auf eine Lösung von Pinoldibromid in Eisessig und darauf folgende Destillation im Vacuum erhalten, wobei es unter 13 mm Druck bei 127° übergeht; es krystallisirt aus viel Wasser in Nadeln vom Schmp. 97—98° und geht durch mehrstündiges Kochen mit schwefelsäurehaltigem Wasser in Pinolglycol $C_{10}H_{16}O \cdot (OH)_2$ über, welches sich der Lösung grossentheils mit Chloroform entziehen lässt und aus Wasser in derben Krystallen vom Schmp. 125° anschießt. Dasselbe Pinolglycol entsteht neben Pinol und einer noch nicht erkannten flüssigen Verbindung vom Sdp. 114—116° bei 14 mm Druck, wenn in Wasser suspendirtes Pinoldibromid längere Zeit mit Silberoxyd erwärmt wird. Mit Bromwasserstoff bildet Pinol (auch Rohpinol) in Eisessiglösung ein Additionsproduct $C_{10}H_{16}O, BrH$; dasselbe ist zwar noch nicht isolirt, aber durch sein Umsetzungsproduct, Pinolhydrat $C_{10}H_{16}O \cdot H(OH)$, welches unter dem Einfluss von Alkali bezw. Wasser entsteht, nachgewiesen worden. Dies Hydrat löst sich in circa 30 Th. Wasser

von 15° , leichter in Alkohol, bildet Blättchen oder Nadeln vom Schmp. 131° und zerfällt beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure in Wasser und Pinol. Das Hydrat wird als ein einatomiger Alkohol (s. obige Formel) nicht als ein Glycol $C_{10}H_{16}(OH)_2$ aufgefasst. Aus Essigsäureanhydrid krystallisirt es nach dem Kochen merkwürdigerweise unverändert wieder aus. Mit dem Pinolhydrat hat sich die von Sobrew (*Lieb. Ann.* 80, 106) beobachtete Substanz als identisch erwiesen, welche entsteht, wenn Terpentinöl mit Sauerstoff in Berührung dem Sonnenlicht ausgesetzt wird. Pinol wird bei der Oxydation sehr glatt in Terebinsäure, Pinolhydrat (und anscheinend auch Pinolglycol), dagegen ebenso glatt in Terpenylsäure, $C_8H_{12}O_4$, verwandelt. — Zur Darstellung von reinem Pinol wird Pinoldibromid in Benzol (100 g) mit 2 At. Natrium in Form feinsten Drahtes auf dem Wasserbade bis zum völligen Zerfallen des Natriums (circa 8 Stunden) erwärmt; dann fractionirt man die abfiltrirte Flüssigkeit. Pinoltribromid, $C_{10}H_{15}OBr_3$, welches aus Essigester in Nadeln anschießt und bei 160° unter Schäumen schmilzt, wurde aus den Rückständen von der Darstellung des Dibromids erhalten.

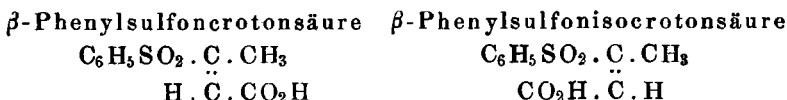
II. Ueber Fenchol, eine neue mit Campher isomere Verbindung, von O. Wallach und F. Hartmann (S. 324 — 331). Fenchol, $C_{10}H_{16}O$, die bei $190-193^{\circ}$ siedende Fraction des Fenchelöls, riecht stark nach Campher, hat die Dichte 0.934 bei 23° , erstarrt nicht, selbst bei starker Abkühlung, giebt in Ligroinlösung ein hochrothes, krystallinisches loses Bromadditionsproduct und liefert ein Oxim $C_{10}H_{16}NOH$, welches aus Alkohol in monosymmetrischen Krystallen (Messung) vom Schmp. $148-149^{\circ}$ anschießt und ein Chlorhydrat vom Schmp. $118-119^{\circ}$ bildet. Das Oxim löst sich in warmer verdünnter Schwefel- oder Salzsäure zunächst klar auf; beim stärkeren Erwärmen der Lösung scheidet sich das Oximanhydrid $C_{10}H_{15}N$ als Oel ab, welches mit Wasserdampf flüchtig ist und bei $217-219^{\circ}$ siedet. Unter gleichen Bedingungen verwandelt sich Campheroxim in das von Goldschmidt und von Leuckart (*diese Berichte* XX, 484 und 110) beobachtete Campheroximanhydrid vom Sdp. $216-217^{\circ}$; letzteres geht, wenn man es mit einer Eisessiglösung von Bromwasserstoff durchschüttelt und dann Eiswasser zusetzt, in ein nicht erstarrendes Oel über, während man aus dem Fencholoximanhydrid unter gleichen Bedingungen eine leicht erstarrende, sehr unbeständige Verbindung $C_{10}H_{15}N \cdot HBr$ erhält. — Wie aus dem Campheroximanhydrid durch alkoholisches Kali ein Isocampheroxim (Schmp. 125°) und Campholensäure $C_{10}H_{16}O_2$ (Sdp. $254-255^{\circ}$) entsteht, so geht bei gleicher Behandlung Fencholoximanhydrid in Isofencholoxim (aus Alkohol in gelblichen Krystallblättchen vom Schmp. $113-114^{\circ}$) und in eine Säure $C_{10}H_{16}O_2$ vom Sdp. $257-260^{\circ}$ über. — Das auffallend ähnliche Verhalten von Campher und Fenchol liess vermuthen,

dass sie sich nur durch die relative Stellung des doppelt gebundenen Sauerstoffatoms von einander unterscheiden:



Gabriel.

Ueber Sulfonderivate der Crotonsäuren, von W. Autenrieth, II. Mittheilung (*Lieb. Ann.* 259, 332—357). Wie Friedrich (*diese Berichte* XVI, 2667f.) bei der β -Aethoxyl- und der Verfasser (*diese Berichte* XXII, Ref. 815) bei der β -Phenoxylicrotonsäure gefunden haben, sind diese Derivate der Crotonsäure nur in einer Form bis jetzt bekannt und vermuthlich nur in dieser existenzfähig, während α - und β -Chlorcrotonsäure, α - und β -Thiophenyl-, sowie die β -Thioäthylcrotonsäure in den beiden möglichen stereometrischen Formen auftreten. Hiernach scheint die Annahme zulässig, dass durch den Eintritt von negativen, speciell dem Halogen ähnlich wirkenden Gruppen in das Molekül der Crotonsäure die Bedingungen für die Existenz zweier Formen günstig werden (vergl. hierzu V. Meyer, *diese Berichte* XXIII, 605, Hantzsch *ebend.* 11). Ist diese Annahme richtig, so werden durch Eintritt der stark sauren Sulfinsäurereste $-\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ und $-\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5$ in das Crotonsäuremolekül wiederum zwei Reihen stereoisomerer Körper entstehen. Diese Voraussicht ist durch die Versuche des Verfassers bestätigt worden, denn er erhielt aus den beiden β -Chlorcrotonsäuren durch Einwirkung von Sulfinsäuresalz zwei β -Phenylsulfoncrotonsäuren. Aus der β -Chlorisocrotonsäure wurde eine β -Aethylsulfonisocrotonsäure gewonnen. Die drei genannten Säuren zeigen folgende Eigenschaften:



| | |
|----------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Bildungstemperatur: bei 160—180° (aus $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2 \cdot \text{Na}$) | I. bei 140—150° (aus $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{Na}$) II. aus Diphenylsulfonbuttersäure- ester ¹⁾ und Kali. |
|----------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|

| | |
|-------------------|-----------|
| Schmilzt bei 158° | 126—127°. |
|-------------------|-----------|

| | |
|-----------------------------------|-------|
| Löst sich in Wasser bei 15° 1:260 | 1:390 |
|-----------------------------------|-------|

| | |
|--------------------|-------|
| » » » » » 100° 1:4 | 1:20. |
|--------------------|-------|

| | |
|----------------------------|---------------------|
| Das Kaliumsalz enthält: | 1½ H ₂ O |
| | 3 H ₂ O. |

| | |
|----------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------|
| schwer krystallisirend, zerfließt an der Luft; löst sich in 3 Th. Alkohol, | Klare Krystalltafeln, welche verwittern; löst sich in 16 Th. Alkohol. |
|----------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------|

¹⁾ Siehe das dritte folgende Referat.

| | |
|-----------------------------------------------|---------------------------------------|
| Das Baryumsalz enthält: $1\text{H}_2\text{O}$ | $2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ |
| nicht so leicht krystallisirend | gut krystallisirend |
| Das Magnesiumsalz: $7\text{H}_2\text{O}$ | $6\text{H}_2\text{O}$. |
| Das Silbersalz: fällt amorph, | fällt krystallinisch, |
| schießt aus Wasser in Nadelchen an, | aus Wasser in Blättchen anschiessend, |
| zerfällt bei $198-200^\circ$ | zerfällt bei $240-245^\circ$. |

Durch zwanzigstündiges Erhitzen auf $200-210^\circ$ geht die β -Phenylsulfoncrotonsäure in die β -Phenylsulfonisocrotonsäure über.

β -Aethylsulfonisocrotonsäure, $\text{CH}_3 \cdot \text{C} \cdot \text{SO}_2 \text{C}_6\text{H}_5$, entsteht,
 $\text{H} \cdot \ddot{\text{C}} \cdot \text{CO}_2\text{H}$

wenn man β -Diäthylsulfonbuttersäure, $(\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2)_3\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ (Baumann, diese Berichte XIX, 2810), mit $2\frac{1}{2}-3$ Aequivalenten stärkerer Kalilauge in der Kälte versetzt oder mit verdünnter Natronlauge einige Minuten kocht oder mit überschüssigem alkoholischem Ammoniak eindampft. Dieselbe Säure entsteht aus einer Lösung von äthylsulfinsaurem und β -chlorisocrotonsäurem Natrium bei $140-150^\circ$. Die neue Säure schmilzt bei 98° , löst sich leicht in Wasser, Alkohol u.s.w., krystallisirt gut, giebt bei längerem Erhitzen mit Alkalien geringe Mengen einer bei $76-77^\circ$ schmelzenden Säure (anscheinend Tetrolsäure), wird durch Zinn und Salzsäure zu Aethylmercaptan reducirt und liefert ein Silbersalz, $\text{C}_6\text{H}_9\text{SO}_4\text{Ag}$, in Tafeln; ihr Aethylester $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_4\text{S}$, wird als ein unter starker Zersetzung siedendes Oel gewonnen, wenn man Diäthylsulfonbuttersäureester mit nicht zu viel alkoholischem Ammoniak zusammenbringt. — Aus β -Chlorcrotonsäure (Schmp. 94°) und äthylsulfinsaurem Natrium liess sich eine mit der vorangehenden stereoisomere β -Aethylsulfoncrotonsäure nicht erhalten.

Gabriel.

Bemerkungen über die Geuther'schen β -Chlorcrotonsäuren, von W. Autenrieth (*Lieb. Ann.* 259, 358—362). 1. Bei der Darstellung der β -Chlorcrotonsäuren (aus Acetessigester und Chlorphosphor) ist es von Wichtigkeit für die Ausbeute und die Trennung, dass die Ester und die β -Chlorisocrotonsäure im Dampfströme, nicht über freiem Feuer, abdestillirt werden; aus dem Kolbenrückstand wird die β -Chlorcrotonsäure gewonnen, indem man mit Soda neutralisirt, vom Harz abfiltrirt, einengt, mit 2—3 Volumen Alkohol das Natriumphosphat und -chlorid theilweise entfernt, den Alkohol verjagt, die Lösung mit Schwefelsäure übersäuert und mit Aether mehrmals auszieht. — 2. Ueber den Einfluss der Wärme auf die Natriumsalze der Geuther'schen Säuren. Während die freie β -Chlorcrotonsäure (Schmp. 94.5°) bei 180° allmählich in β -Chlorisocrotonsäure übergeht (Geuther), zeigte es sich, dass das Natriumsalz der ersteren Säure bei $150-160^\circ$ eine Umlagerung in das Salz der stereoisomeren

Säure nicht erleidet. — Als die Natriumsalze beider Säuren jedes für sich 12 Stunden auf 170–180° erhitzt wurden, trat ein Zerfall in Kohlensäure, Allylen und Chlornatrium ein; während aber von dem β -chlorcrotonsauren Salze 10 pCt. unersetzt geblieben waren, hatte sich das stereoisomere Salz völlig zerlegt, weil in letzterem offenbar die

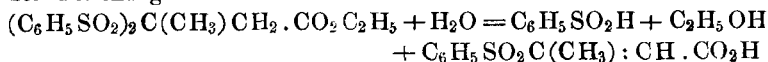
für die Bildung von Chlornatrium bevorzugte Stellung $\begin{array}{l} \text{CH}_3 \cdot \text{C} \cdot \text{Cl} \\ \text{H} \cdot \text{C} \cdot \text{CO}_2 \text{Na} \end{array}$
vorliegt.

Gabriel.

Notiz über die Benzol- und Aethylsulfinssäure, von W. Autenrieth (*Lieb. Ann.* 259, 362–364). Während die gelöste resp. feuchte Benzolsulfinssäure sich leicht freiwillig oxydirt, ist die trockene, reine Säure ziemlich beständig; ihr Natriumsalz kann in wässriger concentrirter Lösung ohne merkliche Zersetzung auf 180° erhitzt werden. — Das völlig trockene äthylsulfinsaure Natrium ist gleichfalls längere Zeit haltbar; zur Darstellung desselben empfiehlt Verfasser das Aethylmercaptan nicht mit Salpetersäure, sondern vortheilhafter mit Chamäleon (4 Mol.) zur Aethylsulfinssäure zu oxydiren, aus dem vom Braunstein entfallenen, zur Trockniss verdampften Filtrate das äthylsulfinsaure Kalium mit Alkohol auszuziehen und mit Pentachlorphosphor in Aethylsulfochlorid (65 g aus 80 g Mercaptan) zu verwandeln und dieses in 4 Th. Alkohol mit Zinkstaub in kleinen Portionen zu äthylsulfinsaurem Zink zu reduciren. Das Zinksalz wird mit wenig Wasser vom Chlorzink befreit, durch Kochen mit Soda in's Natriumsalz verwandelt und letzteres der zur Trockne verdampften Lösung mit Alkohol entzogen.

Gabriel.

Ueber einige schwefelhaltige Derivate des Acetessigesters, Methyl- und Aethylacetessigesters, von W. Autenrieth (*Lieb. Ann.* 259, 365–373). Analog dem β -Diäthylsulfonylbuttersäureester (vergl. das dritte vorangeh. Referat) wird der β -Diphenylsulfonylbuttersäureester schon in der Kälte durch Alkali gelöst und nach der Gleichung:



in β -Phenylsulfonylcrotonensäure verwandelt. Den Diphenylsulfonylbuttersäureester gewinnt man durch Oxydation des β -Dithiophenylbuttersäureesters $(\text{C}_6\text{H}_5\text{S})_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ in benzolischer Lösung mit Chamäleon und Schwefelsäure und Extraction mit Aether als Syrup, welcher beim Verreiben mit Alkohol kleine, bei 97° schmelzende Krystalle des Esters ergibt. —

Die folgenden alkyilirten Disulfonester sind dagegen in kalter Kalilauge fast völlig unlöslich und werden erst beim Kochen gelöst, wobei weitgehende Zersetzungen stattfinden:

α -Aethyl- β -diäthylsulfonbuttersäureester, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, — aus dem entsprechenden Mercaptolester, einem Oel, durch Chamäleon erhältlich, — bildet Blättchen vom Schmp. 87 — 88° , löst sich leicht in Alkohol und ziemlich schwer in kochendem Wasser. α -Methyl- β -diäthylsulfonbuttersäureester, aus dem entsprechenden Mercaptolester (Oel) gewonnen, krystallisirt aus Wasser in Blättchen vom Schmp. 79° . α -Aethyl- β -dithiophenylbuttersäureester, $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{S}_2\text{O}_2$, aus Alkohol in Krystallen vom Schmp. 70 — 71° , wird in Benzollösung durch Chamäleon und Schwefelsäure oxydirt zu α -Aethyl- β -diphenylsulfonbuttersäureester $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{S}_2\text{O}_6$, welcher aus Alkohol krystallisirt und bei 111° schmilzt.

Gabriel.

Ueber Isogallussäurephenylhydrazid, von Carl Böttinger (*Lieb. Ann.* 259, 373—377). Die Umwandlung des Tannins in Gallussäureamid beim Erwärmen mit Blausäure führt den Verfasser zur Annahme, dass der von ihm erhaltene Phenylhydrazinabkömmling des Tannins (*diese Berichte* XXIII, Ref. 399) in naher Beziehung steht zur Gallussäure resp. zu dem Phenylhydrazid desselben; dieser Schluss drängt sich auch beim Vergleiche der Eigenschaften beider Körper auf und wird bestätigt durch die Thatsache, dass die Hydrazide alkalische Kupferlösung gleich stark reduciren, und dass das Tanninderivat durch zweistündiges Erhitzen mit 10procentiger Salzsäure im Rohre auf 120° glatt in Phenylhydrazin und Gallussäure zerfällt. Der Tanninabkömmling wird daher Isogallussäurephenylhydrazid genannt.

Gabriel.

Ueber die γ -Cyanacetessigester und die entsprechenden Chlorimidoester, von A. Haller und A. Held (*Compt. rend.* 111, 647—650). γ -Cyanacetessigester, $\text{CN} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ (*diese Berichte* XXII, Ref. 255), welcher aus Cyankalium und γ -Chloracetessigester bereitet wird, hält hartnäckig etwas Chlorverbindung zurück; er ist farblos, wird gelb am Lichte, siedet bei 135 — 138° unter 40 — 45 mm Druck und zerfällt durch wiederholte Rectifikation. Fügt man zu dem Cyanester (10 g), mit dem gleichen Volumen Alkohol verdünnt, 30 — 40 ccm salzsäure-gesättigten Alkohol unter Kühlung mit Eis, so scheidet sich meist Salmiak aus und die Lösung enthält ein chlorhaltiges Oel und Acetondicarbonsäureester. Scheidet sich kein Salmiak aus, so verdampft man die Flüssigkeit im Vacuum, verreibt den Rückstand mit Sand und zieht mit Aether aus; beim Einengen der ätherischen Lösung schiessen feine Nadeln von salzsaurem Acetondicarbonimidoester, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{NH})\text{OC}_2\text{H}_5$, HCl, an, welche durch Wasser in Salmiak und Acetondicarbonsäureester zerfallen. — Sättigt man eine methylalkoholische Lösung von γ -Cyanacetessigester unter Kühlung mit Salzsäuregas, so

erhält man Nadeln, welche bei 122° unter Zerfall schmelzen und eine Verbindung von salzsaurem Acetondicarbonimidomethylester mit 1 Mol. $\text{HCl} = \text{C}_8\text{H}_{15}\text{Cl}_2\text{NO}_4$ darstellen. — γ -Cyanacetessigmethylester, analog dem Aethylester bereitet, ist ein farbloses Oel, wird schnell gelb, siedet bei 217—218° (resp. bei 127—128° unter 20—30 mm Druck) und hält ebenfalls stets Chlor zurück: in holzgeistiger Lösung liefert er bei der Behandlung mit Salzsäuregas verfilzte Nadeln, welche bei 144° unter Zersetzung schmelzen und entsprechend der Aethylverbindung die Formel $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{Cl}_2\text{NO}_4$ besitzen. Die Entstehung der Körper $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{Cl}_2\text{NO}_4$, resp. $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{Cl}_2\text{NO}_4$, wird durch die Annahme erklärt, dass die Cyanacetessigester unter den gegebenen Verhältnissen wie ungesättigte Verbindungen gemäss folgender Gleichung reagiren: $\text{CN} \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{R}$ oder $\text{CN} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{OH}) : \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{R} + 2\text{HCl} + \text{CH}_3\text{OH} = [(\text{NH}) \cdot (\text{OCH}_3)\text{C} \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{R}]\text{HCl}$ oder $[(\text{NH})(\text{OCH}_3)\text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CO}_2\text{R}]\text{HCl}$ (Chlorimidoester). Mit dieser Annahme harmonirt die Beobachtung, dass diese Chlorverbindungen nur die Hälfte des Halogens an Silbernitrat abgeben und dass sie keinen Acetondicarbonsäureester liefern.

Gabriel.

Ueber die Bedingungen der fortschreitenden Bildung (Progression) *i*-propylirter Ammoniake; Grenze der Progression und Entwicklung von Propylen, von H. und A. Malbot (*Compt. rend.* 111, 650—652). Verfasser haben die Reaction zwischen äquimolecularen Mengen wässrigen Ammoniaks und *i*-Propyljodids bei verschiedenen Temperaturen studirt und Folgendes gefunden: 1) Bei gewöhnlicher Temperatur geht das Jodid langsam, aber fast vollständig in Mono-*i*-Propylaminjodhydrat über, die Progression bleibt also auf der ersten Stufe der Aminbildung stehen. 2) Bei 100° wird ziemlich langsam — erst in 4 Tagen ist die Reaction vollendet — viel Mono- und wenig Di-*i*-propylaminjodhydrat erhalten, also die zweite Stufe erreicht; überdies tritt reichlich Jodammonium gleichzeitig mit Propylen auf. 3) Ueber 100° (155—140° und 130—120°) entsteht hauptsächlich *i*-Propylaminjodhydrat; daneben tritt in merklicher Menge Di-*i*-propylaminsalz auf, dessen Menge bei zunehmender Temperatur constant bleibt, während gleichzeitig die Menge des Propylens wächst. — Die Reaction zwischen *i*-Propylchlorid und wässrigem Ammoniak erreicht gegen 140° die 2. Stufe, ist aber nicht vollständig, weil die entstandenen Amine sich theilweise im ungebundenen Zustande befinden und geringe Verwandtschaft zum Chlorid besitzen. Somit ähnelt das *i*-Propylchlorid dem Propyl-, *i*-Butyl- und *i*-Amylchlorid, aus welchen ebenfalls freie Amine, allerdings tertiäre, entstehen.

Gabriel.

Ueber gechlorte Abkömmlinge des Benzaldehyds, von H. Erdmann und E. Schwechten (*Lieb. Ann.* 260, 53—78). Bei der Fortsetzung der von Erdmann und Kirchhoff (*diese Berichte* XXI,

[2*]

Ref. 733) begonnenen Arbeiten über die Synthese von Naphtalinderivaten aus gechlorten Benzaldehyden wurden Verfasser auf die höchst unzulänglichen Angaben über die chlorirten Benzaldehyde aufmerksam und haben sich deshalb mit deren Reindarstellung und Ueberführung in charakteristische Derivate beschäftigt.

I. Die *Monochlorbenzaldehyde* riechen angenehm bittermandelölähnlich; erhitzt man sie aber mit Wasserdampf, so ist der Geruch stechend und reizt die Schleimhäute. 1) α -Chlorbenzaldehyd (vergl. loc. cit.) vom Sdp. $213 - 214^{\circ}$, schmilzt -4.5 bis -3° , wenn man ihn — am zweckmässigsten durch sein Oxim — gereinigt hat. Das Oxim, C_7H_6ClNO , krystallisirt aus Alkohol in (monosymmetrischen oder asymmetrischen?) Prismen vom Schmp. $75 - 76^{\circ}$, zersetzt sich beim Kochen mit einer Mischung gleicher Volumina Vitriolöl und Wasser wieder in den Aldehyd, liefert in ätherischer Lösung Chlorhydrat als Krystallpulver und geht beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat in ein Acetal über, welches aus Alkohol oder Chloroform in Nadeln vom Schmp. $205 - 206^{\circ}$ anschießt. — 2) *m*-Chlorbenzaldehyd (bisher nur in Patentschriften erwähnt) wird erhalten, indem man 50 Th. *m*-Nitrobenzaldehyd mit 225 g krystallisirtem Zinnchlorür in 300 Th. rauchender Salzsäure unter Kühlung reducirt, dann verdünnt, bei 0° mit 23 g Natron in 90 Th. Wasser langsam versetzt, die entstandene Diazoverbindung in salzsaure Kupferchlorürlösung einlaufen lässt und den gebildeten Chloraldehyd mit Dampf abbläst. Der Körper krystallisirt in Prismen vom Schmp. 17 bis 18° , siedet bei $213 - 214^{\circ}$ und liefert ein α -Oxim (aus Alkohol in Prismen vom Schmp. $70 - 71^{\circ}$), welches in ätherischer Lösung beim Einleiten von Salzsäuregas in das bei $130 - 140^{\circ}$ schmelzende Chlorhydrat des β -Oxims übergeht (vergl. auch Beckmann, *diese Berichte* XXII, 432); das freie β -Oxim krystallisirt aus verdünntem Alkohol in Prismen und schmilzt bei schnellem Erhitzen zwischen $115 - 116^{\circ}$, indem es in das α -Oxim zurückgeht. (Der nach H. Müller's im Jahre 1883 patentirtem Verfahren aus Benzaldehyd, Chlorzink und Chlor erhaltene Chlorbenzaldehyd erwies sich als ein Gemisch des *m*- und *p*-Chlorderivates.) 3) *p*-Chlorbenzaldehyd schmilzt bei 47.5° und siedet bei $213 - 214^{\circ}$ (vergl. Erdmann und Kirchhoff loc. cit.); sein α -Oxim, aus Alkohol in Krystallen vom Schmp. 106 bis 107° , liefert in ätherischer Lösung mit Salzsäuregas salzsaures β -Oxim in Prismen vom Schmp. $100 - 110^{\circ}$; das freie β -Oxim schmilzt, schnell erhitzt, bei 140° und geht dabei in α -Oxim zurück. Beide Oxime werden (analog denen der *o*- und *p*-Reihe) durch verdünnte Schwefelsäure leicht in Hydroxylamin und *p*-Chlorbenzaldehyd zerlegt. — Wenn man den *p*-Chloraldehyd mit Bernsteinsäureanhydrid (und Natriumacetat) condensirt, so entsteht *p*-Chlorphenylparaconsäure (Schmp. $119 - 120^{\circ}$), welche bei der Destillation 2-Chlor-8-naphtol

liefert (vergl. Erdmann und Kirchhoff, *diese Berichte* XXI, Ref. 734); letztere Reaction lässt sich noch in 2 Phasen zerlegen; erwärmt man nämlich die *p*-Chlorphenylparaconsäure im Oelbade so lange, als sich noch Kohlensäure abspaltet, so ist, wenn man nicht zu lange und nicht zu hoch erwärmt hatte, nur wenig Chlornaphtol entstanden; die heisse filtrirte Lösung des Reactionsproductes in Natronlauge scheidet beim Erkalten krystallisirtes *p*-chlorphenylisocrotonsaures Natron, $C_{10}H_8ClO_2Na + 2H_2O$, aus; die daraus erhaltliche freie Säure $C_6H_4Cl \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ krystallisirt aus Schwefelkohlenstoff in Nadelchen vom Schmp. $108-109^{\circ}$ und zerfällt, wenn man sie einige Zeit über ihren Siedepunkt erhitzt, in Wasser und 2, 8-Chlornaphtol.

II. *Dichlorbenzaldehyde* werden bereitet, indem man reine Dichlor-toluole durch Chlor in der Siedehitze in die entsprechenden Dichlorbenzalchloride und diese mit 4 Th. eines Gemisches gleicher Theile rauchender Schwefelsäure (10 pCt. Anhydrid enthaltend) und Vitriolöl in einem mit Steigrohr versehenen Kolben bis zum Aufhören der Salzsäureentwicklung durchschüttelte (*diese Berichte* XVIII, Ref. 470). Diese Reaction vollendete sich bei dem Dichlorbenzalchlorid ($CHCl_2 : Cl : Cl = 1 : 3 : 4$) schon bei $30-40^{\circ}$, während bei dem Isomeren ($1 : 2 : 3$) die Temperatur $40-50^{\circ}$ erforderlich war. Die Säurelösung wird dann auf Eis gegossen, der ausgeschiedene Aldehyd mit Soda von Säuren befreit, dann getrocknet und destillirt.

1. (2, 4)-Dichlorbenzaldehyd ($COH : Cl : Cl = 1 : 2 : 4$) siedet bei $231-245^{\circ}$, schmilzt bei $70-71^{\circ}$, bildet Prismen, liefert ein Oxim in verfilzten Nadeln vom Schmp. $136-137^{\circ}$, welches in ätherischer Lösung ein Chlorhydrat vom Schmp. 133.5° bildet, und giebt mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat ein Acetal in Blättchen vom Schmp. $221-222^{\circ}$.

2. (2, 5)-Dichlorbenzaldehyd vom Schmp. $57-58^{\circ}$ ist die von R. Gnehm (*diese Berichte* XVII, 752) beschriebene Verbindung; die Constitution ist sichergestellt durch die Beobachtungen, dass der Körper zu Dichlorbenzoësäure (Schmp. $152-153^{\circ}$) oxydirt und diese durch Erhitzen mit Schwefelsäure und Wasser ($3 : 1$) bei $180-220^{\circ}$ in *p*-Dichlorbenzol übergeführt wird. Das (2, 5)-Dichlorbenzaldoxim, in weissen Nadeln vom Schmp. $124-125^{\circ}$, giebt ein krystallisirtes Hydrochlorat.

3. (3, 4)-Dichlorbenzaldehyd siedet bei $247-248^{\circ}$ und schmilzt bei $43-44^{\circ}$ (nicht 68° , Beilstein); sein α -Oxim, aus heissem Wasser in Kryställchen vom Schmp. $114-115^{\circ}$, liefert ein bei 150° schmelzendes Chlorhydrat des β -Oxims; das freie β -Oxim (Nadelchen) schmilzt schnell erhitzt über 120° und geht dabei in das α -Oxim zurück. Der Dichloraldehyd lässt sich in *o*-Dichlorbenzol überführen, wodurch seine Constitution bewiesen ist.

III. *Dichlorphenylparaconsäuren*, $C_{11}H_8Cl_2O_2$, werden erhalten, indem man eine moleculare Mischung von betr. Dichlorbenzaldehyd, Bernsteinsäureanhydrid und Kaliumacetat im Kolben mit Steigrohr 4—5 Stunden lang auf $130—140^\circ$ erhitzt, nachdem die Reaction bei 150° eingeleitet war. Die Masse muss tüchtig umgerührt werden. Das Product wird mit heissem Wasser und zuletzt mit dünner Natronlauge ausgezogen und dann die Säure mit Salzsäure gefällt. Den Rohproducten werden die Verunreinigungen mit Schwefelkohlenstoff entzogen und die in letzterem unlösliche Säure mittelst Barytlösung (vgl. hierzu Erdmann, *diese Berichte* XVIII, 2742) völlig gereinigt.

1. (2,4)-Dichlorphenylparaconsäure, $C_{11}H_8Cl_2O_4$, Blättchen vom Schmp. $164.5^\circ—165.5^\circ$, schmeckt wie die anderen Phenylparaconsäuren bitter.

2. (2,5)-Dichlorphenylparaconsäure, $C_{11}H_8Cl_2O_4 + H_2O$, Blättchen vom Schmp. $197—198^\circ$; giebt bei 212° Kohlensäure ab.

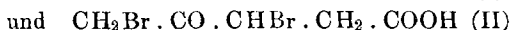
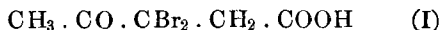
3. (3,4)-Dichlorphenylparaconsäure, Nadeln vom Schmp. $136—137^\circ$, beginnt bei ca. 170° Kohlensäure zu verlieren. — Alle drei Säuren krystallisiren aus Wasser.

IV. *Dichlorphenylisocrotonsäuren*, $C_6H_3Cl_2 \cdot CH : CH \cdot CH_2CO_2H$, entstehen aus den drei vorangehenden Paraconsäuren durch geeignetes Fractioniren unter Abgabe von Kohlensäure: 1. (2,4)-Säure, aus Schwefelkohlenstoff in Prismen vom Schmp. $120—121^\circ$, geht beim Sieden allmählich in (2,4)-Dichlor-8-naphtol (Schmp. 132°) über. 2. (2,5)-Säure, aus Schwefelkohlenstoff in Prismen vom Schmp. $148—149^\circ$, liefert beim Erhitzen (1,4)-Dichlor-8-naphtol (Schmp. $114—115^\circ$). 3. (3,4)-Säure, in Nadelchen vom Schmp. $63—64^\circ$, ist schwer darstellbar und giebt bei der Destillation ein Gemisch von (1,2)- und (2,3)-Dichlor-8-naphtol.

Gabriel.

Ueber Glyoxalpropionsäure und einige Abkömmlinge derselben, von Ludwig Wolff (*Lieb. Ann.* 260, 79—136). Durch Bromirung der Lävulinsäure werden je nach den Versuchsbedingungen entweder β -Bromlävulinsäure, $CH_3CO \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (*diese Berichte* XX, Ref. 425) oder Dibromlävulinsäure in monosymmetrischen Krystallen vom Schmp. $114—115^\circ$ erhalten. Verfasser hat sich damit beschäftigt, die Constitution der letzteren aufzuklären.

Da die fragliche Säure auch durch Bromirung der β -Bromlävulinsäure darstellbar und von der α - β -Dibromlävulinsäure verschieden ist, kommen nur die Formeln



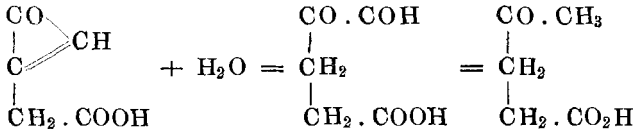
in Betracht.

Nun hat Verfasser beobachtet, dass diese Säure (20 g) beim Kochen mit Wasser (in 5—6 Stunden) in Bromwasserstoff, eine firniss-

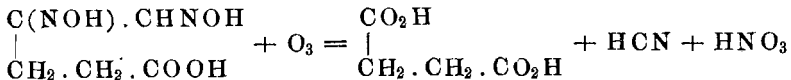
artige Säure, welche höchst wahrscheinlich $\text{COH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ (Glyoxylpropionsäure; s. unten) ist, und kleine Mengen Diacetyl und Kohlensäure zerfällt; nach diesem Ergebniss bleiben beide Formeln (I und II) bestehen, und es lässt sich eine Erklärung des Zerfalls nur durch die Voraussetzung geben, dass durch Austritt von 2 HBr sowohl aus I wie aus II zunächst eine Art Trimethylderivat

$$\begin{array}{c} \text{CO} \\ | \\ \text{C} \\ / \quad \backslash \\ \text{CH} \quad \text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H} \end{array}$$

entsteht und aus diesem alsdann durch Wasseraufnahme nach der Gleichung



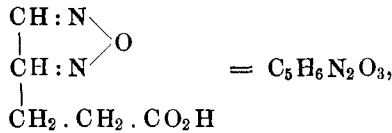
sowohl Glyoxylpropionsäure wie Diacetylcarbonsäure (welche in CO_2 und Diacetyl zerfallen würde) hervorgeht. — Die Glyoxylpropionsäure kann aus der braunrothen Flüssigkeit, welche nach dem Abdestilliren des Diacetyls verbleibt (s. o.), erhalten werden, indem man den Bromwasserstoff durch Silbercarbonat entfernt, die Lösung mit Schwefelwasserstoff entsilbert und dann eindampft, wobei die neue Säure als leicht in Alkohol und Wasser löslicher Firniss hinterbleibt. Die angegebene Constitution folgt aus der Beobachtung, dass die Säure durch Chamäleon lediglich zu Bernsteinsäure und Kohlensäure oxydirt und durch mehrtägiges gelindes Erwärmen mit salzsaurem Hydroxylamin in ein Dioxim, (γ, δ)-Diisonitrosovaleriansäure, $\text{CH}(\text{NOH}) \cdot \text{C}(\text{NOH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$, verwandelt werden kann. Letztere wird der Lösung durch Aether entzogen, krystallisirt aus Wasser in Prismen vom Schmelzpunkt 136° , giebt ein Barytsalz, $(\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_4)_2\text{Ba} + 3\text{H}_2\text{O}$, in Nadeln, und wird durch Chamäleon nach der Gleichung



zu Bernsteinsäure etc. oxydirt, wodurch die Stellung der Nitrosogruppen ermittelt ist.

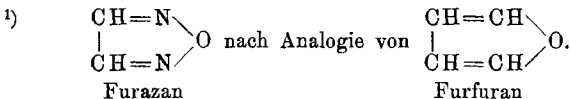
Diisonitrosovaleriansäure und Schwefelsäure: Uebergiesst man die feingepulverte Nitrososäure mit 4 Th. Vitriolöl, wobei man umrührt und die Temperatur nicht über 70° steigen lässt, erhitzt, nachdem alles gelöst ist, noch ca. 20 Minuten im Wasserbade und giesst dann in 3 Volumen Wasser, so kann man der Flüssigkeit mit Aether eine Säure entziehen, welche nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser in Blättern anschießt. Die neue Säure erweicht bei

84°, schmilzt bei 86° und wird Furazanpropionsäure (Furazan-dimethylencarbonsäure) ¹⁾,



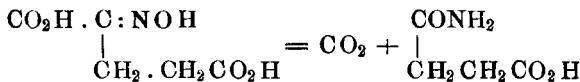
genannt; sie ist demnach durch Austritt der Elemente des Wassers aus der Dinitrosäure entstanden.

Die neue Säure liefert die Salze $(\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_3)_2\text{Ca} + 2\text{H}_2\text{O}$ in Nadeln vom Schmp. 110° und $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_3\text{Ag}$, welches beim Erhitzen verpufft. Sie besitzt nicht etwa die Formel $\text{CN} \cdot \text{C}(\text{NOH}) \cdot \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$, da sich weder eine Cyan- noch eine Isonitrosogruppe durch das Verhalten gegen Mineralsäuren, Hydroxylamin, nascenten Wasserstoff und Essigsäureanhydrid nachweisen liess: sie wird nämlich 1) durch Schwefel- oder Salpetersäure bei 100° und durch Salzsäure bei 130° nicht wesentlich zersetzt, 2) durch freies Hydroxylamin bei gewöhnlicher Temperatur ²⁾ nicht verändert, 3) von Zinn und Salzsäure nicht angegriffen, 4) von kochendem Essigsäureanhydrid nicht in ein Acetylderivat, sondern in ihr Anhydrid, $(\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_2)_2\text{O}$, (aus Chloroform in Blättchen vom Schmp. 67°) verwandelt. Lässt man die Lösung der Furazanpropionsäure in Natronlauge oder Ammoniak einige Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen, säuert dann mit Schwefelsäure an und extrahirt mit Aether, so hinterbleibt beim Verdunsten desselben ein allmählich zu Nadeln erstarrendes Oel; diese Krystalle sind Cyannitrosobuttersäure, $\text{CN} \cdot \text{C}(\text{NOH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ (also aus der Furazanpropionsäure durch Umlagerung entstanden), krystallisiren aus Aether-Benzol in benzolhaltigen Prismen, welche an der Luft unter Abgabe von Benzol zu Pulver (Schmp. 87°) zerfallen, und liefern das Salz $(\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_3)_2\text{Ca} + 2\text{H}_2\text{O}$, in Nadelchen, welche bei 110° noch nicht schmelzen. Cyannitrosobuttersäure wird beim Erwärmen mit Anilin auf 100° in eine Verbindung (Anilid?) verwandelt, welche bei 137° schmilzt; erhält man die geschmolzene Masse kurze Zeit auf dieser Temperatur, so scheiden sich Krystalle ab, welche erst bei 184° unter Zerfall schmelzen. Die Cyannitrosobuttersäure giebt mit Vitriolöl bei 60° eine gelbe Lösung; versetzt man



²⁾ Bei 50—60° wird sie dagegen in Cyannitrosobuttersäure umgelagert, und es entsteht das Amidoxim dieser letzteren. (Siehe weiter unten.)

diese vorsichtig mit Wasser, so erscheint die Berührungsfläche beider Schichten und dann die obere Schicht blau; beim Umschütteln entsteht eine kirschrothe Flüssigkeit. Durch weiteren Zusatz von Wasser wiederholen sich dieselben Erscheinungen, bis die Lösung intensiv blau erscheint; dann wird sie missfarbig und fallen blauschwarze, mikroskopische Nadelchen aus, welche mit Alkali eine blaue, beim Kochen roth werdende Lösung geben. Eine wässerige Lösung des cyannitrosobuttersauren Natriums und freien Hydroxylamins scheidet, wenn man sie einen Tag stehen lässt, dann auf 50° einige Stunden lang erwärmt und schliesslich Essigsäure zugiebt, das Amidoxim, $\text{NH}_2 \cdot \text{C}(\text{NOH}) \cdot \text{C}(\text{NOH}) \cdot \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H}$, in Nadeln ab, welche bei 158° unter Gasabgabe schmelzen; das Amidoxim löst sich in verdünnter heisser Salzsäure mit tiefrother Farbe, und es entsteht dabei derselbe Körper, welcher aus concentrirter Schwefelsäure und Nitrosocyanbuttersäure erhalten und als Nebenproduct bei der Darstellung der Furazanpropionsäure beobachtet worden ist. Durch Kochen mit Kali- oder Barytlauge wird die Cyannitrosobuttersäure übergeführt in α -Nitrosoglutarsäure, $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{C}(\text{NOH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$, welche aus Wasser von 60° in Prismen anschießt, bei 152° unter Kohlensäureabgabe schmilzt und ein schwerlösliches Barytsalz $\text{C}_5\text{H}_5\text{NO}_5\text{Ba} + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ (Nadeln) bildet. Durch Kochen mit 2 Th. Essigsäureanhydrid zerfällt die Nitrosoglutarsäure nach der Gleichung:



in Kohlensäure und Succinaminsäure¹⁾, welche aus warmem Wasser in Nadeln vom Schmp. 155° anschießt. (Teuchert's Succinaminsäure vom Schmp. über 300° war offenbar sehr unrein; *Lieb. Ann.* 134, 146.)

Die Reduction der Nitrosoglutarsäure mittelst Salzsäure und Zinn liefert das Chlorhydrat der inactiven Glutaminsäure $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$, welches spitze Nadeln darstellt, gegen 193° unter Zerfall schmilzt und optisch inactiv ist, aber mit dem rechtsdrehenden Glutaminsäurechlorhydrat (aus Eiweissstoffen in saurer Lösung erhalten) in krystallographischer Beziehung (rhombisch) völlig übereinstimmt. Die freie inactive Glutaminsäure löst sich in 66.7 Th. Wasser von 20°, schmilzt bei 198° unter Schäumen, stimmt in krystallographischer Beziehung (rhombisch) mit der rechtsdrehenden Säure (vergl. *diese Berichte* XVII, 1725) nicht überein, giebt ein Salz, $\text{C}_5\text{H}_7\text{NO}_4\text{Cu} + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, in blauen Nadelchen und verwan-

¹⁾ Aehnliche Umwandlungen von Nitrosokörpern siehe diese Berichte XX, 500, 1507; XIX, 988.

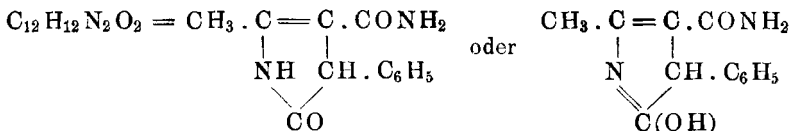
delt sich durch Erhitzen unter Abgabe von Wasser in Pyrrolidon-carbonsäure $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H} \\ | \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \end{array}$, welche aus heissem Wasser in

Prismen vom Schmp. 182—183° anschießt. Durch Einwirkung von Kaliumnitrit auf inactive salzsaure Amidoglutarsäure entsteht γ -Hydroxyglutarsäure $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$, welche als Zinksalz, $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_5\text{Zn} + 3\text{H}_2\text{O}$ (aus siedendem Wasser in Nadeln), isolirt wurde; sie zerfällt sehr leicht quantitativ in Wasser und Butyrolacton- γ -carbonsäure (s. u.), ist bei gewöhnlicher Temperatur aber immerhin beständig, wenn auch nicht rein isolirbar: sie zerlegt sich nämlich in wässriger Lösung theilweise in Butyrolactoncarbonsäure, während andererseits die Lactonsäure beim Zusammenstehen oder Kochen mit Wasser zum Theil Hydroxyglutarsäure regenerirt, so dass stets Gemische beider Säuren entstehen (die angebliche γ -Hydroxyglutarsäure von Ritthausen, Dittmar, Markownikoff ist wahrscheinlich ein solches Gemisch gewesen). Butyrolacton- γ -carbonsäure $\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{COOH}$ bildet

hygroskopische Nadeln vom Schmp. 49—50° und liefert beim Kochen ihrer wässrigen Lösung mit Carbonaten (z. B. Zinkcarbonat) neutrale γ -hydroxyglutarsäure Salze, während beim Sättigen der kalten Lösung mit Carbonaten Salze der Formel $(\text{C}_5\text{H}_5\text{O}_4)_2\text{Ca} + 2\text{H}_2\text{O}$ (Nadeln), $(\text{C}_5\text{H}_5\text{O}_4)_2\text{Zn} + 2\text{H}_2\text{O}$ (amorph, glasig) und $(\text{C}_5\text{H}_5\text{O}_4)_2\text{Ba}$ (amorph, glasig) entstehen: von diesen 3 Salzen geben die beiden ersten oberhalb 100° 2 Mol. Wasser ab und stellen also dann zweifellos Salze der Lactonsäure dar, während die wasserhaltigen Salze sich auch als saure Salze der Hydroxyglutarsäure auffassen lassen. — Die Lactonsäure wird durch kochende Jodwasserstoffsäure (Sdp. 127°) zu Glutarsäure $\text{CO}_2\text{H}(\text{CH}_2)_3\text{CO}_2\text{H}$ reducirt.

Gabriel.

Ueber die Einwirkung von Ammoniak und Aminbasen auf Acetbernsteinsäureester und substituirte Acetbernsteinsäureester, von William O. Emery (*Lieb. Ann.* 260, 137—160). Durch Einwirkung von Ammoniak auf Phenylacetbernsteinsäureester $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{R}) \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{R}) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ hat Weltner (*diese Berichte* XVIII, 793) unter Anderem eine Verbindung



erhalten. Verfasser hat es unternommen, eine Entscheidung zwischen den beiden Formeln (Lactam, resp. Lactim) herbeizuführen und die

Reaction zu verallgemeinern. — Zu den nachfolgenden Versuchen diene ein bei 0° gesättigtes alkoholisches Ammoniak:

I. Acetbernsteinsäureester wurde mit 2 Mol. Ammoniak in Alkohol 24 Stunden stehen gelassen; nach freiwilliger Verdunstung der Lösung blieben rhombische, bei 62° schmelzende Krystalle der Substanz $C_{10}H_{17}NO_4$ (vergl. Conrad und Epstein, *diese Berichte* XX, 3058), welche Verfasser α -Amidoäthylidenbernsteinsäureester $CH_3 \cdot C(NH_2) : C(CO_2R)CH_2 \cdot CO_2R^1$ nennt; der Körper liefert, mit Essigsäureanhydrid mehrere Stunden lang auf 155—160° erhitzt, ein Monacetylproduct $C_{12}H_{19}NO_5$ als dicke, hellgelbe Flüssigkeit, welche nach der Destillation bei 175—176° unter 11 mm Druck die Dichte $d_4^{20} = 1.12873$ zeigt. Der Amidoäthylidenbernsteinester geht, wenn man ihn einige Zeit auf 145—150° erhitzt oder wenn man ihn nicht zu schnell unter vermindertem Druck destillirt, unter Abspaltung von Alkohol in das Lactam $C_8H_{11}NO_3 = CH_3 \cdot \overset{\cdot}{C} \text{---} \overset{\cdot}{C} \cdot CO_2R$
 $NH \cdot CO \cdot \overset{\cdot}{C}H_2$

über, welches bei 195° unter 12 mm Druck destillirt, aus Aether in Nadelchen vom Schmp. 133—134° anschießt und sich durch Essigsäureanhydrid bei 155—160° theilweise in das Acetylproduct $C_8H_{10}NO_3(C_2H_5O)$ (aus Aether ein Krystallpulver vom Schmp. 141 bis 142°) verwandelt.

II. Acetessigester und Methylamin geben nach 24stündigem Stehen in alkoholischer Lösung und darauf folgende freiwillige Verdunstung und Destillation bei 160° unter 11 mm Druck ein Oel, welches bald zu Krystallen vom Schmp. 42° erstarrt, aus dem Lactam des α -Methylamidoäthylidenbernsteinsäureesters $C_8H_{10}O_3 \cdot NCH_3$ bestand und kein Acetylproduct liefert.

III—VI. Acetessigester und Aethyl- resp. Propyl- resp. *i*-Butyl- resp. Amylamin geben unter analogen Bedingungen die Lactame: $C_8H_{10}O_3 \cdot NC_2H_5$, in Nadeln vom Schmp. 75—76° und vom Sdp. 165° bei 14 mm; $C_8H_{10}O_3 \cdot NC_3H_7$, Nadeln, Schmp. 50°, Sdp. 172° [14—15 mm]; $C_8H_{10}O_3 \cdot NC_4H_9$, Nadeln, Schmp. 68°, Sdp. 175° [15 mm]; $C_8H_{10}O_3 \cdot NC_5H_{11}$, Blättchen, Schmp. 51—52°, Sdp. 180° [16 mm].

VII. Aus Methylacetbernsteinester und Ammoniak entsteht nach 2tägigem Stehen und freiwilliger Verdunstung das Lactam des α -Amidoäthylidenmethylbernsteinesters $C_9H_{12}O_3 \cdot NH$, welches aus Essigester in Prismen vom Schmp. 127° anschießt.

VIII. Phenylacetbernsteinsäureester und Ammoniak geben unter analogen Bedingungen eine bei 126—127°, nach dem Umkrystallisiren aus Essigester bei 147—149° schmelzende, nicht

¹⁾ R = C_2H_5 .

einheitliche Verbindung, welche nach dem Erhitzen auf 160° glatt in das gewünschte Lactam $C_{14}H_{14}O_3 \cdot NH$ vom Schmp. $127-128^{\circ}$ übergeht. — Auf Grund der Beobachtung, dass aus dem Condensationsproduct des Amidoäthylidenbernsteinesters, nicht aber aus demjenigen des Methylamidoäthylidenbernsteinesters (s. o.) ein Acetylproduct gewinnbar ist, sind die im Vorhergehenden beschriebenen Körper als Lactame bezeichnet worden.

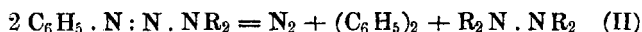
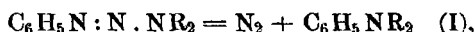
Gabriel.

Ueber Isocinchonin, von O. Hesse (*Lieb. Ann.* 260, 213—226). Zur Darstellung des Isocinchonins (vergl. Hesse, *diese Berichte* XXI, Ref. 90; ferner Comstock und Königs, *diese Berichte* XX, 510), wird eine Lösung von 30 g Cinchoninsulfat in 150 g concentrirter Schwefelsäure nach 24-stündigem Stehen in Wasser gegossen, mit Natron neutralisirt, dann gekühlt, mit Natron übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt. Aus der Aetherlösung scheiden sich zunächst Nadeln (A) und dann nach weiterem Verdunsten eine ölige, bald erstarrende Masse ab, welche nach dem Umkrystallisiren aus Aether Isocinchonin, $C_{19}H_{22}N_2O$, in Prismen vom Schmp. 125° darstellt und alsdann in absolut alkoholischer Lösung von 15° für $p = 1$ resp. $= 3$ die Drehung $[\alpha]_D = -53^{\circ} 7'$ resp. $-55^{\circ} 7'$ aufweist. Es liefert neutrale und saure Salze, z. B.: $C_{19}H_{22}N_2O \cdot HCl + H_2O$, Prismen, wird bei $140-150^{\circ}$ völlig wasserfrei, schmilzt dann bei 201° , und zeigt in wässriger Lösung bei $t = 15^{\circ}$ und $p = 1$ resp. $= 2$ die Drehung $[\alpha]_D = -68^{\circ} 7'$ resp. $= -71^{\circ} 2'$; $(C_{19}H_{22}N_2O)_2H_2PtCl_6 + 3H_2O$ ist blassgelb, flockig; $C_{19}H_{22}N_2O \cdot H_2PtCl_6 + 2 aq.$ ist flockig, $+ 1 aq.$ bildet Nadeln; $C_{19}H_{22}N_2O \cdot 2 AuHCl_4$, flockig; $C_{19}H_{22}N_2O \cdot HCl + HgCl_2$, Nadeln; $C_{19}H_{22}N_2O \cdot 2HCl + ZnCl_2$, Nadeln vom Schmp. 260° ; $C_{19}H_{22}N_2O$, $HJ + H_2O$, Nadeln; $C_{19}H_{22}N_2O \cdot HSCN$, flache Nadeln; $(C_{19}H_{22}N_2O)_2H_2SO_4 + 6H_2O$, rhombische Prismen; $C_{19}H_{22}N_2O \cdot H_2SO_4 + 4H_2O$, zarte Nadeln; $(C_{19}H_{22}N_2O)_2C_2H_2O_4$, derbe Nadeln.

Die Krystalle A (s. o.) bestehen wesentlich aus Hydrocinchonin (welches im käuflichen Cinchoninsulfat stets enthalten ist) und aus Apocinchonin, welches bei diesem Process stets entsteht und nicht in Isocinchonin übergeht. Als Verfasser Cinchoninbisulfat nach Jungfleisch und Léger (*diese Berichte* XXI, Ref. 89 u. s. w.) mit wässriger Schwefelsäure kochte, konnte er weder die beiden Oxycinchonine noch Cinchoninbin, sondern nur Apocinchonin und Cinchonigin erhalten; er hält das Cinchonitin und Cinchonilin für Hydrocinchonin und Apocinchonin; Cinchonigin ist identisch mit Isocinchonin. — Bei Wiederholung der Versuche von Caventou und Girard (Erhitzen von Cinchonin(sulfat) mit Oxalsäure und Schwefelsäure; *diese Berichte* XXI, Ref. 90), erhielt er Hydrocinchonin, Isocinchonin und eine Base, welche anscheinend mit den beim Erhitzen von oxalsaurem Cinchonin mit Schwefelsäure erhaltlichen identisch ist.

Gabriel.

Ueber die trockene Zersetzung von Diazoamidverbindungen, von Fr. Heusler (*Lieb. Ann.* 260, 227—250). Nachdem Verfasser bei einer früheren Arbeit (*diese Berichte* XXI, Ref. 96) die Beobachtung gemacht hatte, dass Anisol-*o*-Diazopiperidid im Vacuum theilweise unzersetzt destillirt, ist es ihm nunmehr gelungen, die Zersetzung sowohl der sogen. gemischten Diazoamidverbindungen wie der explosiblen aromatischen Diazoamidokörper auch im Grossen völlig gefahrlos auszuführen. Uebergiesst man nämlich Diazoamidobenzol oder seine Homologen mit 8—10 Th. flüssigen Paraffins, so tritt beim Erwärmen Lösung und bei weiterem Erhitzen gleichmässige Stickstoffentwicklung ein. Die entwickelte Stickstoffmenge beträgt beim Diazoamidobenzol, Benzoldiazobenzylanilid und Benzoldiazopiperidid $\frac{2}{3}$ des Gesamtstickstoffs. Ueber die übrigen Producte der Reaction, deren Verlauf man im Sinne der Gleichungen



verwerthen könnte, ergaben die Versuche Folgendes:

1. Diazoamidobenzol zerfällt theilweise nach Gleichung I, doch ist keine der beiden entstehenden Basen $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{N}$ Diphenylamin, sondern sie sind *p*-Amidodiphenyl vom Schmp. 53° (Acetylproduct Schmp. 171°) und *o*-Amidodiphenyl vom Schmp. 49° (Acetylproduct Schmp. 119°). Ferner tritt gemäss Gleichung II Diphenyl auf, dagegen liess sich ein Hydrazin nicht nachweisen; letzteres scheint überhaupt nicht aufzutreten. Ueberdies scheint (auch bei den anderen Diazoamidokörpern, siehe weiter unten) ein Reducionsprocess stattzufinden, welcher gemäss der Gleichung $\text{C}_6\text{H}_5.\text{N}:\text{N}.\text{NR}_2 + \text{H}_2 = \text{N}_2 + \text{C}_6\text{H}_6 + \text{HNR}_2$ zu den Generatoren der Diazoamidoverbindung, im vorliegenden Fall zu Benzol und Anilin, führt.

2. Benzoldiazobenzylanilid, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}:\text{N}.\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{C}_7\text{H}_7$, giebt bei der Zerlegung Benzol, Benzylanilin und Benzylidenanilin, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}:\text{NC}_6\text{H}_5$, welches letzteres an seinen Spaltungsproducten Anilin und Benzaldehyd erkannt wurde.

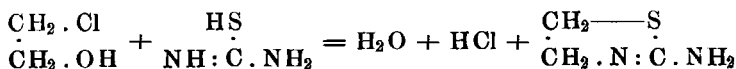
3. Benzoldiazopiperidid, $\text{C}_6\text{H}_5.\text{N}:\text{N}.\text{NC}_5\text{H}_{10}$, destillirt für sich erhitzt aus einem mit seitlichem Ansatzrohr versehenen Kolben grossentheils unzersetzt; seine Zerlegung geht gefahrlos von Statten, wenn man es in einem Kolben erhitzt, der einen Linnemann'schen Dephlegmatoraufsatz trägt, an welchen sich ein absteigender Kühler anschliesst; die Zersetzungstemperatur liegt bei 225—230°, doch muss zur völligen Zersetzung schliesslich auf 250° erhitzt werden. Die Producte sind Stickstoff, ein dunkeler, dickflüssiger Rückstand und ein Destillat; aus letzterem wurden isolirt Diphenyl (10 pCt. der

theoretischen Menge), Benzol¹⁾, ferner Piperidin, Anilin und eine zwischen 260—290° siedende Base, C₅H₉N oder C₁₀H₁₈N₂, welche Isopiperidein genannt wird, weil sie die gleiche Zusammensetzung und ähnliche Eigenschaften (z. B. keinen festen Siedepunkt) wie das Dipiperidein von Lellmann und Schwaderer (*diese Berichte* XXI, 1924, XXII, 1318, 1328) besitzt. Die neue Base ist dickflüssig, klebrig, von narkotischem Geruche, löslich in Wasser, bildet anscheinend sehr hygroskopische Salze und Doppelsalze, liefert mit Schwefelkohlenstoff einen gelben Niederschlag von (C₁₀H₁₈N₂)₂CS₂ und enthält den Stickstoff theilweise als Amidogruppe, da sie die Isonitrilreaction giebt und als salzsaures Salz mit Natriumnitrit Stickstoff entwickelt. Die Base ist leicht oxydirbar; sie giebt mit Silbernitrat einen Silberspiegel, reducirt Fehling'sche Lösung und ist empfindlich gegen Quecksilberoxyd etc. Wahrscheinlich ist sie kein einheitlicher Körper.

4. Benzoldiazodimethylamid, C₆H₅N₂N(CH₃)₂, ist nach dem Trocknen und Destilliren im Vacuum ein gelbes Oel vom Sdp. 113—114° [12 mm] und vom spec. Gewicht 1.032 bei 18°; da es auch unter gewöhnlichem Druck bei ca. 240° unzersetzt destillirt, so wurde die Zersetzung durch Auftropfen auf Sand, welcher auf 250° erhalten wurde, bewirkt, wobei sich ausser Benzol, Diphenyl und Dimethylamin eine anscheinend flüssige Base erhalten liess.

Gabriel.

Untersuchungen über Azole, Fortsetzung (vergl. *diese Berichte* XXIII, Ref. 736); 12. Zur Kenntniss der Thiazole, von Paul Schatzmann (*Lieb. Ann.* 261, 1—21). I. Versuche zur Darstellung hydrürter Thiazole. Versuche vom Thioharnstoff und Glycolchlorhydrin gemäss der Gleichung:



zum Amidothiazolin zu gelangen, führten nicht zum Ziele, sondern ergaben salzsauren Oxyäthylthioharnstoff, HO . C₂H₄ . S . C(NH)NH₂, HCl, in hygroskopischen Prismen. Auch aus Thioharnstoff und Aethylenbromid entstand kein Thiazolinderivat, sondern das Bromhydrat des Aethylenedithioharnstoffs [.CH₂.S.C(NH)NH₂]₂ 2HBr (Andreasin), woraus Verfasser die freie Base (aus Aether in wasserlöslichen Schüppchen) isolirte. Ebenso wenig liess sich aus Aethylenbromid oder Glycolchlorhydrin und Thiacetamid Methylthia-

¹⁾ Die Ausbeute an Benzol betrug 52 pCt der möglichen Menge. »Man wird sich also der trockenen Zersetzung der Diazopiperidide unter Umständen bedienen können, wenn es sich darum handelt, die Amidogruppe einer aromatischen Gruppe durch Wasserstoff zu ersetzen.«

zolin bereiten, während aus Thiobenzamid nach Gabriel und Heymann (*diese Berichte* XXIII, 158) das erwartete Phenylthiazolin sich bildet. (Ueber die Darstellung von Thiazolin-, Oxazolin-, Selenazolin- u. s. w. derivaten vergl. die Arbeiten von Gabriel und seinen Mitarbeitern in *diesen Berichten* XXII, 1140, 2220, 2984, 2991; XXIII, 87, 157, 964, 1003, 2493). Endlich blieben auch Versuche, Thiazoline durch directe Reduction von Thiazolen in alkoholischer Lösung mittelst Natriums zu erzeugen, erfolglos; es wurde nämlich unter diesen Umständen Dimethylthiazol (aus Chloraceton und Thiacetamid) in Aethylamin und Phenylmercaptan gespalten, und Phenylmethylthiazol (aus Bromacetophenon) überhaupt nicht angegriffen.

II. Ueber Diazothiazolhydrate und Halogenthiazole aus Amidothiazolen. Verfasser hat die von Wohmann (*diese Berichte* XXIII, Ref. 739) am Amidothiazolcarbonsäureester studirte Umwandlung eines Amidothiazolkörpers in ein Diazo- und dann Halogenthiazolderivat nunmehr auf verwandte Substanzen der Thiazolreihe ausgedehnt. Amidothiazol geht in concentrirter, mit Salzsäure schwach angesäuertes, stark gekühlter Lösung durch Natriumnitrit in orange-gelbe Flocken über, welche anscheinend Diazothiazolhydrat oder Ni-

trosoimidothiazolin $C_2H_2 \begin{matrix} \diagup S \\ \diagdown NH \end{matrix} C:N.NO$ darstellen. Kocht man

nämlich die Flüssigkeit, ohne die Flocken erst abzufiltriren, mit concentrirter Chlor- resp. Bromwasserstoffsäure, so erhält man μ -Chlor- resp. μ -Bromthiazol $C_3H_2NSCl[Br]$, welche thiazolartig riechende Oele bilden, mit Dampf flüchtig sind, bei 144.5° resp. 171° siedend, geringe Neigung zur Salzbildung zeigen und in Eisessig durch Zinkstaub zu Thiazol reducirt werden. — Aus Phenylamidothiazol,

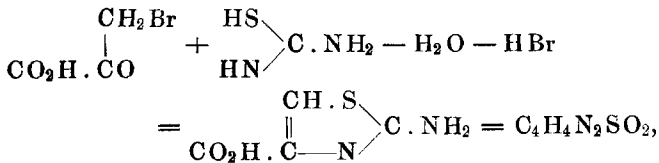
$\begin{matrix} CH-S \\ || \quad | \\ C_6H_5 \cdot C \cdot N : C \cdot NH_2 \end{matrix}$, gewinnt man auf analogem Wege (nicht ganz

rein) die Diazo- bzw. Nitroverbindung $C_9H_7N_3SO$ als hellgelbe Fällung, welche beim Kochen mit Salzsäure jedoch nicht Phenylchlorthiazol, sondern Benzoësäure ergab. Ebenso wenig liess sich die erwartete Chlorbase aus Phosphorpentachlorid und Phenyl-oxithiazol bereiten, sondern es entstanden anders constituirte, chlorhaltige Körper.

Carbaminthioacetophenon, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot S \cdot CO \cdot NH_2$, (vergl. *diese Berichte* XXII, Ref. 18) geht beim Kochen mit 6—7 Th. Wasser und 1 Th. rauchender Salpetersäure in eine um NH_3 ärmere Verbindung $C_9H_6SO_2$ über, welche gelbe, bei 75° schmelzende Schuppen darstellt, sich in Schwefelsäure mit carminrother Farbe löst und anscheinend die Constitution $C_6H_5 \cdot C : CH \cdot S \cdot CO \cdot O$ besitzt.

13. Ueber Thiazolderivate aus Brombrenztraubensäuren und Bromacetessigester, von M. Stende (*Lieb. Ann.* 261, 22—47).

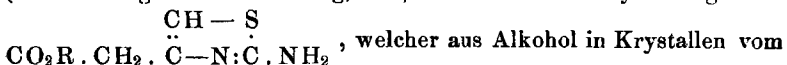
I. Thiazolderivate aus bromirten Brenztraubensäuren. Constitution der Sulfvinursäure. Bei der Condensation von 2 Mol. Thioharnstoff mit 1 Mol. Dibrombrenztraubensäure $\text{CHBr}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ haben Nencki und Sieber (*diese Berichte* XV, 357 f.) Sulfvinursäure, $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{SO}_2$, erhalten. Die der Säure zugeschriebene Constitution $\text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{S} \cdot \text{C}(\text{NH})\text{NH}_2$ ist wenig wahrscheinlich und nicht minder die zur Erklärung ihrer Entstehung gemachten Annahmen; richtig ist wohl soviel, dass das eine Molekül Thioharnstoff lediglich zur Reduction der Dibrombrenztraubensäure in die Monobromsäure benutzt wird, dann aber werden Thioharnstoff und Brombrenztraubensäure nach der allgemeinen Synthese der Amidthiazole reagieren:



Sulfvinursäure wird also μ -Amidothiazol- α -carbonsäure sein. Dies ist in der That der Fall, denn einerseits liess sie sich direct aus Brombrenztraubensäure darstellen und andererseits konnte ihr Aethylester $\text{C}_4\text{H}_3\text{N}_2\text{SO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ (aus heissem Wasser ein gelbliches, krystallinisches Pulver vom Schmp. 173°) durch Condensation von Thioharnstoff mit Brombrenztraubensäureester, $\text{BrCH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ erhalten werden; letzterer, eine röthliche, versetzliche Flüssigkeit, war aus Brom und einer Lösung des Brenztraubensäureesters vom Sdp. 145—146° bei 710 mm (nicht 1300; Böttinger, *diese Berichte* XIV, 317) in Schwefelkohlenstoff bereitet worden.

II. Thiazolderivate aus Bromacetessigester. Constitution des Bromacetessigesters. Den Gedankengang dieses Theiles der Untersuchung hat bereits Hantzsch in *diesen Berichten* XXIII, 2339 f., mitgetheilt. Hier sei nur wiederholt, dass durch vorliegende Arbeit für den gewöhnlichen Bromacetessigester (d. h. das directe Bromirungsproduct des Acetessigesters) die Formel $\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ (nicht $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$) erwiesen ist, weil er sich mit Thioharnstoff und Thiacetamid nicht zu denselben Thiazolderivaten condensirt wie der chlorirte Ester $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, sondern isomere Körper liefert.

a) Bromacetessigester und Thioharnstoff condensiren sich (zweckmässig in Alkohollösung) zu μ -Amidothiazyllessigester



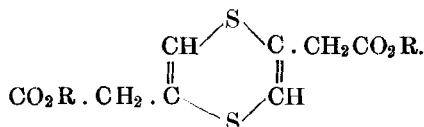
Schmp. 94° anschießt; die freie Säure $C_5H_6O_2N_2S$ krystallisiert meist wasserfrei, zuweilen $+ 2 H_2O$, schmilzt nicht ganz scharf bei 130° und zerfällt dabei in Kohlensäure und μ -Amidothiazol.

b) Bromacetessigester und Thiacetamid geben, wenn man sie in alkoholischer Lösung (A) zusammenbringt, dann das Ganze kühlt und mit einem Glasstabe reibt, ein hygroskopisches Krystallpulver, in welchem anscheinend das Bromhydrat des Thiacetamidacetessigesters, $CH_3 \cdot C(NH) \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2 C_2H_5$, HBr, vorliegt. Aus diesem Salz konnte der freie Ester $C_8H_{13}O_3NS$ in stumpfen Rhomboëdern vom Schmelzpunkt 94° (aus Aether) nicht ganz rein gewonnen werden; der so isolirte Ester liess sich aber auf keine Weise durch Wasserabspaltung zum Methylthiazylessig-



ester $CO_2R \cdot CH_2 \cdot \dot{C} : N : \dot{C} \cdot CH_3 = C_8H_{11}O_2NS$ weiter condensiren.

Die Bildung des letzteren trat aber freiwillig ein, wenn man die ursprüngliche Lösung (A) nicht rieb, sondern ruhig stehen liess¹⁾. Der auf diesem Wege gewonnene, aus dem Bromhydrat abgeschiedene Methylthiazylessigester siedet bei $238 - 240^{\circ}$, giebt ein Platinsalz vom Schmp. 89° und lässt sich zur freien Säure $C_6H_7O_2NS$ (aus Aether in dicken Nadeln) verseifen, welche bei 121° schmilzt und bei stärkerem Erhitzen in Kohlensäure und α, μ -Dimethylthiazol (*diese Berichte* XXII, Ref. 257) zerfällt. — Erwärmt man die wässrige Lösung des oben erwähnten bromwasserstoffsäuren Thiacetamidoacetessigesters, so scheidet sich unter Bildung von Bromammonium γ -Thiacetsäureacetessigester, $CH_3 \cdot CO \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2 C_2H_5$, als Oel ab, welches bei 155° und 15 mm Druck unzersetzt siedet. Letzterer Ester liefert, wenn man ihn tropfenweise mit dem gleichen Volumen Vitriolöl versetzt, dann reibt oder einige Tropfen Wasser zugeibt, Krystalle, welche nach dem Abpressen und Umkrystallisiren aus Alkohol feine Nadeln vom Schmp. 168° darstellen und die Formel $[C_6H_8O_2S]_2 (= 2C_8H_{12}O_4S - 2CH_3 \cdot CO_2H)$ besitzen; dieselbe Substanz entsteht, aber in noch schlechterer Ausbeute, bei Einwirkung von Bromacetessigester auf Alkalihydrosulfid; sie besitzt vielleicht die Constitution:



Gabriel.

1) Unter diesen Umständen scheidet sich bisweilen gar kein Thiacetamidacetessigesterbromhydrat aus; sollte es sich dennoch abscheiden, so löst es sich allmählich wieder auf und geht fast völlig in das Thiazolderivat über.

Ueber Alkylverbindungen des Cadmiums und des Magnesiums, von Philipp Löhr (*Lieb. Ann.* 261, 48—87). (Aeltere Litteratur über vorliegendes Thema s. Schüler 1853, Sonnenschein 1856, Wanklyn 1856, Hallwachs und Schafarik 1858, Cahours 1859.) Die Untersuchung lehrt, dass sowohl Cadmium wie Magnesium sich mit den Alkyljodiden (Methyl-, Aethyl-, Propyljodid) umsetzt und zwar um so leichter, je grösser das Alkoholradical ist. Nur das Methyljodid ist gegen Magnesium äusserst indifferent, doch kann man hier die Umsetzung durch Zusatz von Essigester einleiten, der in gleicher Weise wirkt, ob man reines oder mit Natrium legirtes Magnesium anwendet. — Die Reactionsproducte sind aber von den mit Zink erhältlichen wesentlich verschieden, da hauptsächlich Metalljodid neben Kohlenwasserstoffen entsteht: aus Jodmethyl bildet sich dabei wesentlich Dimethyl und kein Olefin, während aus Jodäthyl und -propyl geringe Mengen höherer Kohlenwasserstoffe und hauptsächlich Aethan und Propan neben den entsprechenden wasserstoffärmeren Kohlenwasserstoffen hervorgehen. Daneben entstehen auch die Metallalkyle, aber in so geringer Menge, dass sie sich meist nicht isoliren liessen: diese Metallalkyle scheinen unmittelbar aus dem Metall und Alkyljodid hervorzugehen und nicht, wie beim Zink, aus zunächst entstandenem Metallalkyljodid: denn dieses zerfällt beim Erhitzen nicht wie die Zinkverbindung in Jodid und Alkylverbindung.

I. Cadmium. Aus Cadmium wurde nur das flüssige Cadmiumdimethyl in einiger Menge erhalten und zwar durch 20—25 stündige Digestion mit Jodmethyl bei 110° ; die Metallverbindung liess sich nur annähernd reinigen durch Abdestilliren im Kohlensäurestrom; sie gleicht im Verhalten mehr dem Zink- als dem Quecksilberdimethyl, siedet aber höher als beide, nämlich bei 104.5° unter 738 mm Druck. Die Substanz ist wasserhell, stark lichtbrechend und riecht knoblauchartig, dumpf und betäubend; ihr Dampf greift die Respirationsorgane heftig an, ist bei gewöhnlicher Temperatur nicht selbstentzündlich, wohl aber, wenn er etwas erwärmt wird. Der Körper oxydirt sich an der Luft zu weissem Cadmiummethylat $\text{Cd}(\text{OCH}_3)_2$, reagirt mit Wasser heftig unter Bildung von Methan, verbrennt, wenn man es an einer Flamme entzündet, mit leuchtender russender Flamme unter Ausstossung grüner Dämpfe event. braunrother Wolken und erstarrt in Eis-Kochsalzmischung zu einer weissen Krystallmasse¹⁾.

Aus Cadmium und Jodäthyl entsteht bei 90° neben Gasen (s. oben) eine weisse, an der Luft fast augenblicklich sich unter Er-

¹⁾ Auch andere Organometalle werden fest: so erstarrte in flüssiger Kohlensäure Zinkmethyl fast augenblicklich krystallinisch, Zinkäthyl und Quecksilberdimethyl schon nach kurzer Zeit, während Quecksilberäthyl nur allmählich in eine dicke, zähflüssige Masse überging.

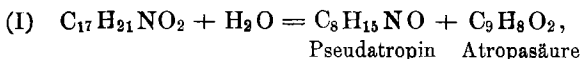
wärmung gelb färbende, angenehm süßlich riechende Substanz, welche sich mit Wasser stark erwärmt und dabei ein mit leuchtender Flamme brennbares Gas liefert und der Analyse zufolge als Gemisch von Jodcadmium mit Cadmiumäthyljodid erscheint; letzteres zerfällt bei 194° in Cadmiumjodid, Cadmium, viel Aethan und wasserstoffärmere Kohlenwasserstoffe. — Cadmium und Propyljodid geben durch 100stündiges Erwärmen auf 70° eine weisse Masse; sie erglüht an der Luft unter Ausstossung von Dämpfen, welche Cadmiumoxyd abscheiden, und stellt der Analyse zufolge ein Gemisch von Cadmiumjodid und Cadmiumpropyljodid dar. — Versuche, die Cadmiumalkyle aus den entsprechenden Quecksilberverbindungen durch das Metall oder aus den Zinkalkylen durch Cadmiumjodid zu gewinnen, hatten keinen nennenswerthen Erfolg; dagegen setzt sich

II. Magnesium (als Feilpulver) mit der Methyl- und Aethylverbindung sowohl des Quecksilbers wie des Zinks um unter Abscheidung dieser Metalle und Bildung derselben Alkylverbindungen, welche auch aus den Jodiden, aber gemischt oder verbunden mit Jodmagnesium, erhältlich sind. Diese organischen Magnesiumverbindungen sind feste, nicht flüchtige Stoffe. Das aus Quecksilberdimethyl und Magnesium durch 36stündiges Erhitzen auf 130° erhältliche Magnesiumdimethyl ist eine graugelbe (von ausgeschiedenem Quecksilber durchsetzte), voluminöse Masse, welche, gleich dem Magnesium, nicht blos in Luft und Sauerstoff, sondern auch in Kohlen säure brennt. Das gleiche Verhalten und Aussehen zeigt das Magnesiumdiäthyl. Die Magnesiumalkyle zerfallen gegen 300° in Metall und Gas. — Aus Magnesium und Propyljodid wurde bei 75 bis 80° ein weisses, sehr bald sich gelb färbendes Gemisch von Jodmagnesium und Magnesiumpropyljodid erhalten, welches dem mittelst Jodäthyls gewinnbaren darin sehr ähnlich war, dass es an der Luft unter Dampfentwicklung leicht verglomm, sich mit Wasser unter Bildung weisser, widrig riechender Nebel stark erhitzte und diese Fähigkeit, sich mit Wasser stark zu erwärmen, selbst nach andauern dem Erhitzen beibehielt.

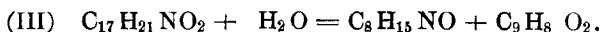
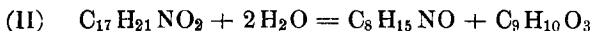
Gabriel.

Zur Kenntniss der Alkaloide der Belladonna, von O. Hesse (*Lieb. Ann.* 261, 87—107). Um das vom Verfasser aufgefundene neue Alkaloïd, Atropamin $C_{17}H_{21}NO_2$, zu gewinnen, löst man die in der Mutterlauge des Atropins enthaltenen Alkaloide in Essigsäure und mischt alsdann Kochsalz bis zur entstehenden milchigen Trübung zu, wonach salzsaures Atropamin auskrystallisirt. Die Base wird aus dem umkrystallisirten Salze nach Zusatz von Ammoniak mit Aether ausgezogen und verbleibt nach dem Verdunsten desselben im Exsiccator als farbloser Firniss, welcher bei 60° eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit darstellt. Die Base löst sich leicht in Alkohol, Aether

etc., wenig in Wasser und Petroläther; in alkoholischer Lösung schmeckt sie bitter und röthet Lakmus, färbt sich mit Vitriolöl beim Erwärmen gelblich und liefert folgende Salze: $C_{17}H_{21}NO_2 \cdot HCl$ (Blättchen vom Schmp. 236°), $(C_{17}H_{21}NO_2)_2H_2PtCl_6$ (röthlichgelbe Nadeln), $C_{17}H_{21}NO_2 \cdot HAuCl_4$ (Blättchen vom Schmp. 112°), $C_{17}H_{21}NO_2 \cdot HBr$ (Blättchen vom Schmp. 230°) etc. — Die Base wirkt im Gegensatz zu den drei Belladonnaalkaloïden Atropin, Hyoscyamin und Hyoscin nicht mydriatisch. Atropamin verwandelt sich in Belladonnin $C_{17}H_{21}NO_2$ (Merting, *diese Berichte* XIII, 165), wenn man das salzsaure Salz mit etwas Salzsäure befeuchtet am Sonnenlichte stehen lässt, ferner beim Verdunsten einer Sulfatlösung, sowie beim Auflösen des Alkaloïds in kalter, concentrirter Schwefelsäure, beim Kochen mit Barytwasser, Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure; die Salze des Belladonnins sind amorph, das Platinsalz ist $(C_{17}H_{21}NO_2)_2H_2PtCl_6 + 3H_2O$, das Goldsalz anscheinend ein Gemisch von $C_{17}H_{21}NO_2 \cdot HAuCl_4$ mit einem basischen Salz. — Die Zersetzung des Atropamins (und Belladonnins) beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure erfolgt hauptsächlich gemäss der Gleichung



während bei Anwendung von Barythydrat oder einer schwächeren Salzsäure die Zersetzung offenbar in folgendem Sinne verläuft:

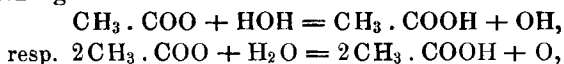


Die nach II und III entstehenden Säuren sind amorph und daher nicht identisch mit Tropa- resp. Atropasäure; nebenher scheint aber auch die Zersetzung I stattzufinden, da spärliche Krystallbildungen auf Atropasäure hindeuten. Das Atropamin ist kein ständiger Bestandtheil der Belladonna und scheint nur in den Wurzeln vorzukommen.

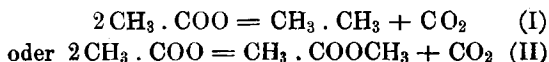
Gabriel.

Elektrolytische Synthese zweibasischer Säuren, von Alex. Crum Brown und James Walker (*Lieb. Ann.* 261, 107—128). Wie Kolbe (1849) gezeigt hat, wird bei der Elektrolyse des Kaliumacetates in concentrirter Lösung an der Anode wesentlich Kohlensäure und Aethan, an der Kathode Kaliumhydroxyd und Wasserstoff erhalten, während in verdünnter Lösung unter sonst gleichen Umständen an der Anode statt der vorher genannten Körper Sauerstoff und Essigsäure auftreten. Der Unterschied zwischen beiden Fällen ist nach den jetzigen Anschauungen über das Wesen der Elektrolyse dem Einflusse secundärer Reactionen zuzuschreiben: Durch den primären Vorgang wird das Ion K nach der Kathode, das Ion CH_3COO nach der Anode geführt; nach vollzogener Entladung liefert K mit dem Lösungs-

wasser H und KOH, während das Anion in verdünnter Lösung nach der Gleichung:



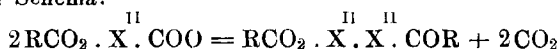
dagegen in concentrirter Lösung auf ein zweites Acetonmolekül:



reagirt. Bei höheren Fettsäuren tritt nach H. Jahn (1880) zu den beiden letzteren Umsetzungsweisen noch eine dritte:



Verfasser haben nun die Vermuthung, dass Aetherkaliumsalze der Bernsteinsäurereihe $\text{KCO}_2 \cdot \overset{\text{II}}{\text{X}} \cdot \text{COOR}$ sich bei der Elektrolyse wie Salze einbasischer Säuren verhalten, also entsprechend der Gleichung I nach dem Schema:



zu den Estern höherer homologer Säuren führen würde, geprüft und bestätigt gefunden. Die Elektrolyse wurde in einem Platintiegel (4.8 cm hoch, 4.3 cm weit) vorgenommen, der als Kathode diente, unter Anwendung eines schneckenförmig gewundenen Platindrahtes als Anode, dessen geringe Oberfläche (= $\frac{1}{300}$ derjenigen der Tiegeloberfläche) eine grosse Stromdichte und dadurch einen Reactionsverlauf wesentlich im Sinne der Gleichungen I—III bewirkte. Die elektromotorische Kraft betrug 12 Volt, die Stromintensität 3—5 Ampère, die Concentration 1.5—2 Th. Salz in 1 Th. Wasser. Die Reaction war beendet, wenn der Schaum von der mittleren Flüssigkeitsoberfläche verschwand. Der entstandene Ester wurde nach Verdünnen der Reactionsmasse mit Wasser abgehoben bezw. mit Aether ausgeschüttelt. Auf diese Weise erhielten die Verfasser:

1. aus Aethylkaliummalonat: 60 pCt. der Theorie Bernsteinsäureester; 2. aus dem Estersalz der Bernsteinsäure: 35 pCt. der Theorie an Adipinsäureester, $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \cdot (\text{CH}_2)_4 \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$;
3. aus dem Aetherkaliumsalz der Glutarsäure: 28 pCt. der Theorie an Korksäureester, $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \cdot (\text{CH}_2)_6 \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, vom Sdp. 265 bis 275°;
4. aus dem Estersalz der Adipinsäure: ca. 20 pCt. der Theorie an Sebacinsäureester, $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \cdot (\text{CH}_2)_8 \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, vom Sdp. 305°;
5. aus dem Aetherkaliumsalz der Korksäure den *n*-Dodekandicarbonsäureester $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \cdot (\text{CH}_2)_{12} \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ (Ausbeute 25 pCt. der Theorie), eine fettglänzende, bei 27° schmelzende Krystallmasse; die aus dem Ester gewonnene freie Säure $(\text{CH}_2)_{12}(\text{CO}_2\text{H})_2$ krystallisirt aus Wasser in Blättchen vom Schmelzpunkt 123° und löst sich in 4000 Theilen Wasser von 100°; ihre Salze sind theils mikrokrySTALLINISCH (Li, Mg), theils voluminöse Fällungen (Erden, Metalle);

6. aus dem Aetherkaliumsalz der Sebacinsäure den *n*-Dekahexandicarbonsäureester $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \cdot (\text{CH}_2)_{16} \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ (etwa 20 pCt. der Theorie), eine wasserunlösliche Krystallmasse vom Schmelzpunkt 43° ; die daraus erhaltliche freie Säure $(\text{CH}_2)_{16}(\text{CO}_2\text{H})_2$ bildet alkohollösliche Platten vom Schmelzpunkt 118° , deren Salze — mit Ausnahme der Alkali- und Lithiumsalze — voluminöse, wasserunlösliche Fällungen darstellen. — Die aus der Leitfähigkeit abgeleiteten Dissoziationsconstanten *K* stimmten bei der synthetischen Bernstein- und Adipinsäure mit den von Ostwald ermittelten Werthen überein, dagegen wurden für synthetische Korksäure bezw. Sebacinsäure $K=0.00296$ resp. 0.00276 d. h. höhere Werthe gefunden, als sie Ostwald an anscheinend weniger reinen Präparaten beobachtet hat.

Gabriel.

Ueber Darstellung und Eigenschaften des Benzoylfluorids, von E. Guenez (*Compt. rend.* 111, 681—682). Fluorsilber wird mit Benzoylchlorid im Rohre 5—6 Stunden lang auf 190° erhitzt; dann öffnet man das Rohr, zieht es in der Mitte aus und biegt es um, damit man das entstandene Fluorid vom Chlorsilber abdestilliren kann. Um das Product völlig chlorfrei zu erhalten, wird es nochmals in derselben Weise mit Fluorsilber erhitzt. Das Fluorid ist flüssig, riecht ähnlich dem Benzoylchlorid, aber noch stechender, siedet bei 145° , verbrennt mit russender, blau gesäumter Flamme, zerfällt langsam mit Wasser, schneller mit Alkalilauge und greift sehr schnell Glas an, wobei folgende Reaction stattfindet: $6\text{C}_6\text{H}_5\text{COF} + \text{K}_2\text{SiO}_3 = \text{SiF}_4 + 2\text{KF} + 3[(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})_2\text{O}]$.

Gabriel.

Synthese der Citronensäure, von A. Haller und A. Held (*Compt. rend.* 111, 682—685). Verfasser haben die von ihnen ausgeführte Synthese der Citronensäure (*diese Berichte* XXII, Ref. 255) genauer studirt. Zur Darstellung des Acetondicarbonsäureesters $\text{CO}(\text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (vergl. *diese Berichte* XXIV, Ref. 18) werden 10 g γ -Cyanacetessigeste, gelöst im gleichen Volumen Alkohol und unter Kühlung mit Kochsalz und Eis tropfenweise mit 20 g salzsäuregesättigtem Alkohol versetzt. Dann tröpfelt man 5 ccm Wasser ein, giesst das Ganze in das gleiche Volumen Alkohol von 90° und erwärmt einige Minuten lang auf dem Wasserbade; erst nun darf die Salmiakabscheidung eintreten. Darnach giesst man das Gemisch in 2—3 Volumen Wasser und schüttelt die Lösung wiederholt mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird nach dem Waschen mit Wasser soweit eingeengt, dass sie den Acetondicarbonsäureester in 2—3 Th. Aether enthält, dann mit Eis und Salz gekühlt und mit 5—6 g fein gepulvertem Cyankalium und mit der dem letzteren äquivalenten Menge concentrirter Salzsäure tropfenweise versetzt. Nach 24 stündigem Stehen wird die Lösung filtrirt und der Aether verdunstet, wobei das betr.

Wasser giesst, filtrirt, mit Baryumcarbonat heiss absättigt und bis zur Krystallisation eindampft. Die Krystalle enthalten das oben genannte Sulfon und das Barytsalz der neuen Säure und werden mit 70° Alkohol ausgekocht, welcher das Sulfon zurücklässt. Das Barytsalz $C_9H_{12}(SO_3ba)(OH)O$ bildet perlmutterglänzende Blättchen und giebt ebenso wie die freie Säure, welche einen bitter und adstringirend schmeckenden Syrup darstellt, mit Eisenchlorid eine Blaufärbung. Aus dem Barytsalz entsteht 1. durch Barytwasser eine Fällung von $C_9H_{12}(SO_3ba)(Oba)O$ und 2. durch kochendes Essigsäureanhydrid ein krystallisirbares Acetylproduct $C_9H_{12}(SO_3ba)(OC_2H_3O)O$.

Gabriel.

Ueber active Amylderivate, von Philippe A. Guye (*Compt. rend.* 111, 745—747). Denkt man sich in dem rechtsdrehenden Amylchlorid $(CH_3)(C_2H_5)CH(CH_2Cl)$ die an dem asymmetrischen Kohlenstoff haftende grösste Gruppe (CH_2Cl) durch andere, noch grössere Complexe ersetzt, so werden nach den vom Verfasser früher (*diese Berichte* XXII, Ref. 383) aufgestellten Regeln Körper entstehen müssen, welche nach derselben Richtung drehen, wie das angewandte Chlorid. Diese Voraussicht hat sich an 40 untersuchten Körpern bestätigt.

Gabriel.

Ueber die Verseifung organischer Halogenverbindungen, von C. Chabrié (*Compt. rend.* 111, 747—748). Verfasser hat aus Aethylenbromid und Fluorsilber bei 200° Aethylenfluorid als ein Gas von der Dichte 2.4 erhalten und dieses durch Kalkwasser in Glycol verwandelt. Er hofft, andere polyatomige Alkohole in ähnlicher Weise zu bereiten. Dasselbe Ziel gedenkt er durch Einwirkung von Borsäure auf Alkylenbromide zu erreichen, da er beobachtet hat, dass Aethylenbromid und Allyltribromid mit Borsäureanhydrid bei 250° Borbromid geben: daneben sollten sich zunächst die Anhydride von mehratomigen Alkoholen bilden.

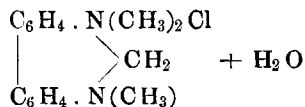
Gabriel.

Ueber Allylfluorid, von H. Meslans (*Compt. rend.* 111, 882—883). In einem auf 35° abgekühlten kupfernen Kolben, welcher mit einer auf 2—3° gekühlten Bleischlange verbunden ist, lässt man auf Fluorsilber Allyljodid tröpfeln; es entweicht Allylfluorid als farbloses, lauchartig riechendes Gas, welches mit russender Flamme brennt und bei 1° unter 760 mm Druck sich verflüssigt. Von Wasser bei 15° werden 2½, von Alkohol bei 16° 60 und von Aether nahezu 100 Volumina verschluckt. Die Dichte bei 16° beträgt 2.11 (berechnet 2.10). Durch den Funkenstrom zerfällt das Gas unter Abscheidung von Kohle, Bildung von Acetylen und Raumvermehrung, während die Glaswandungen angeätzt werden. Beim Erhitzen im Glasgefässe erhält man Kohle, etwas Fluorsilicium und viel Grubengas. Mit Natrium erhitzt liefert es Kohle und wesentlich Gfubengas. Mit krystallisirtem

Silicium geglüht giebt es dieselben Producte wie beim Glühen im Glasgefässe, nur etwas mehr Fluorsilicium. Phosphor ist anscheinend ohne Wirkung, ebenso Kali; alkoholisches Kali, ferner Kalk- und Barytwasser wirken nur langsam ein. Von salzsaurer Kupferchlorür-lösung wird das Gas reichlich aufgenommen, wobei ein gelblichweisser Niederschlag fällt und eine leichtflüchtige Oelschicht (anscheinend Allylchlorid) an die Oberfläche steigt.

Gabriel.

Ueber einige Dimethylanilinderivate, von Charles Lauth (*Compt. rend.* 111, 886—888). 20 Th. Dimethylanilin in 120 Th. Essigsäure von 8° und 160 Th. Wasser werden mit 20—30 Th. Bleisuperoxyd allmählich versetzt, wobei die Temperatur nicht über 30 bis 35° steigen darf. Nach 5—10 Minuten wird das entstandene Tetramethylbenzidin, $C_{16}H_{20}N_2$, mit Wasser ausgekocht und aus Benzol umkrystallisirt. Die Gesamtausbeute, einschliesslich der in der Mutterlauge enthaltenen Menge, beträgt etwa 40 pCt. Eine Lösung der Base (10 g) in 7.5 ccm Salzsäure und 200 ccm Wasser gaben mit 600 ccm einer 45° Eisenchloridlösung, welche mit 540 ccm Wasser verdünnt ist, nach 2—3stündigem Stehen einen grünen, krystallinischen Farbstoff, den man mit Wasser, gewöhnlichem und absolutem Alkohol und schliesslich mit Aether auswäscht. Nach schnellem Trocknen im Vacuum hat der Körper die Formel $C_{16}H_{21}N_2OCl$; er löst sich in Wasser mit grasgrüner Farbe, welche durch Säure in Orange umschlägt; er färbt Seide schön grün, doch verschwindet die Farbe, selbst wenn man sie vor Luft und Licht schützt. Der Farbstoff wird langsam durch kaltes, schnell durch heisses Wasser in eine farblose Substanz (Tetramethylbenzidin) verwandelt, ebenso durch Alkali, wobei gleichzeitig Wasserstoffsuperoxyd entsteht: $C_{16}H_{21}N_2OCl + NaOH = NaCl + C_{16}H_{20}N_2 + H_2O + O$; als Nebenproduct tritt ein wachsartiger Körper auf, welcher anscheinend ein Chlorderivat der Base ist. Dem grünen Salze schreibt Verfasser folgende Constitution zu:



Gabriel.

Ueber die Einwirkung von Phosphorchlorür auf tertiäre aromatische Amine, von A. Michaelis und A. Schenk (*Lieb. Ann.* 260, 1—39). Ebenso wie in aromatische Kohlenwasserstoffe (vergl. diese Berichte XX, 1718; XXI, 1494; XIV, 1449) lässt sich der Rest $(PCl_2)^I$ (»Chlorphosphin«) mit Hilfe des Chloraluminiums auch in tertiäre aromatische Amine einführen. Zum Unterschied von den Chlorphosphinen der Kohlenwasserstoffe ist in den Derivaten der genannten Amine der Rest PCl_2 viel weniger fest gebunden, so dass er durch Salzsäuregas als PCl_3 austritt und auch schon durch Wasser

theilweise Abspaltung des Amins eintritt. Sehr gut charakterisirt sind die Säuren $\text{H}_2\text{O}_2\text{P}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NR}_2$, während die Säuren $(\text{HO})_2\text{PO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NR}_2$ sich schwer darstellen lassen. Sehr beständig sind ferner die Derivate $\text{Y}_2\text{P}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NR}_2$ (in welcher Formel Y_2 Kohlenwasserstoffreste bedeutet).

1) *Derivate des Dimethylanilins.* Ueber Darstellung und Eigenschaften des Dimethylamidophosphorylchlorids $\text{Cl}_2\text{P}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_2$, der Dimethylamidophosphoryligen Säure $\text{O}_2\text{H}_2\text{P}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_2$ und der Dimethylamidophenylphosphinsäure $(\text{OH})_2\text{PO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_2$ haben die Verfasser bereits in dieser Zeitschrift (XXI, 1497) berichtet. Aus der vorliegenden ausführlichen Mittheilung sei noch Folgendes nachgetragen.

Beim Erhitzen von 5 g Dimethylamidophosphoryliger Säure mit 10 g Benzaldehyd und 2 ccm concentrirter Salzsäure in einer Kohlen säureatmosphäre auf 130° und dann 170° erhält man eine ölige Base $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}[\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$, welche mit der Leukomalachitgrünbase entweder isomer oder ein Gemisch zweier Isomeren ist; sie liefert nämlich bei der Behandlung mit Bleisuperoxyd und Chlorzink ein grün färbendes Zinkdoppelsalz, welches etwa doppelt so schwer löslich als dasjenige des gewöhnlichen Malachitgrüns ist.

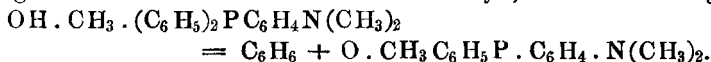
Durch Einwirkung von Zinkalkylen auf Dimethylamidophosphorylchlorid wurden die folgenden tertiären Phosphine $\text{R}_2\text{P}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_2$ bereitet, welche sich von einem dem *p*-Phenylendiamin¹⁾ nahestehenden Amidophosphin $\text{H}_2\text{P}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}_2$ ableiten; sie besitzen den Geruch von Phosphinen, verbinden sich leicht mit Schwefel und Schwefelkohlenstoff und oxydiren sich an der Luft oder schneller durch Quecksilberoxyd zu festen Oxyden.

1. *p*-Phenylendimethylamindimethylphosphin, $(\text{CH}_3)_2\text{P}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_2$, siedet bei 265° , erstarrt beim Abkühlen, schmilzt wieder bei $+10^\circ$, liefert ein Oxyd, $(\text{CH}_3)_3\text{PO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$ (aus Aether in weissen Nadeln vom Schmp. 62°), ein Sulfid, $(\text{CH}_3)_4\text{C}_6\text{H}_4\text{NPS}$ (aus Alkohol in Nadelchen vom Schmp. 155°), mit Schwefelkohlenstoff ein rothes Pulver von $(\text{CH}_3)_4\text{C}_6\text{H}_4\text{NP}\cdot\text{CS}_2$ vom Schmp. 162° , ein Jodmethylat, $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NPJ}$, und ein Jodäthylat vom Schmp. 264 resp. 199° in Nadeln.

2. *p*-Phenylendimethylamindiäthylphosphin, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{P}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_2$, siedet bei 298° , erstarrt, schmilzt wieder bei 12.5° , giebt ein Oxyd (Schmp. 65°), Sulfid (Schmp. 148°), Schwefelkohlenstoffverbindung (Schmp. 107° ; rothe Blättchen), ein Jodmethylat resp. -äthylat vom Schmp. 186 resp. 180° .

1) Ueber den Nachweis der Parastellung vergl. diese Berichte XXI, 1501—1502.

3. *p*-Phenylendimethylamindiphenylphosphin, $(C_6H_5)_2PC_6H_4N(CH_3)_2$ (aus Dimethylamidophosphenylchlorid und Chlorbenzol in Benzollösung durch Zusatz von Natrium entstehend (vergl. *diese Berichte* XXI, 1502), krystallisirt aus Alkohol-Benzol und Alkohol-Aether, schmilzt bei 152° , wird durch Salzsäure bei 230° in Chlormethyl, Benzol, Methylanilin, Diphenylphosphin und Diphenylphosphinsäure gespalten, liefert ein Oxyd (Schmp. 183.5° ; verfilzte Krystalle), ein Sulfid (Schmp. 183° ; gelbe Nadeln) und ein Jodmethylat als gelbes Oel; aus letzterem wird durch Silberoxyd das stark alkalische Hydroxyd als zerfliessliche Krystallmasse erhalten, welche beim Kochen mit Wasser (zweckmässiger unter Zusatz von Kali oder Silberoxyd) zerfällt wie folgt:



Das so entstandene Dimethylamidodiphenylmethylphosphin-oxyd krystallisirt aus Chloroform-Ligroin und schmilzt bei 146° .

Ueber Hexamethylamidotriphenylphosphin, $[C_6H_4N(CH_3)_2]_3P$ (Haniman, *diese Berichte* IX, 845) vergl. *diese Berichte* XXI, 1503.

II. *Derivat des Diäthylanilins*: Das Diäthylamidophosphenylchlorid, $(C_2H_5)_2N \cdot C_6H_4 \cdot PCl_2$, ist ein dickes, etwas röthliches Oel.

III. *Derivate des Methylbenzylanilins* (Sdp. $305-306^\circ$): $C_7H_7(CH_3)N \cdot C_6H_4 \cdot PCl_2$ ist ein hellröthliches Oel, die Säure $C_7H_7(CH_3)N \cdot C_6H_4PO_2H_2$ krystallisirt aus alkoholhaltigem Wasser in Nadelchen vom Schmp. 96° und liefert das Salz $C_7H_7(CH_3)NC_6H_4 \cdot PO_2HNa + 2H_2O$ in Blättchen oder Nadeln vom Schmp. 233° .

IV. *Derivat des Aethylbenzylanilins* (Sdp. 308°): $(C_2H_5)C_7H_7 \cdot N \cdot C_6H_4 \cdot PCl_2$ ist ein Oel.

V. *Derivate des Methyl-diphenylamins*: Das Chlorid $CH_3(C_6H_5)N \cdot C_6H_4 \cdot PCl_2$ ist ein Oel, zerfällt gegen 300° und liefert die Säure $CH_3(C_6H_5)NC_6H_4 \cdot PO_2H_2$, welche aus Alkohol in Blättchen vom Schmp. 150.5° anschießt und ein Natriumsalz (+ 2 aq.) vom Schmelzpunkt 265° bildet.

Gabriel.

Physiologische Chemie.

Ueber Schimmelpilze des Kupfers und der Bronze, von Raphael Dubois (*Compt. rend.* 111, 655—656). Verfasser beobachtete, dass in concentrirten, mit Ammoniak neutralisirten Kupfersulfatlösungen weissliche Flocken von Mycelium sich bildeten und weiter entwickelten. Wird diese Flüssigkeit auf eine gereinigte Bronze-