

Organische Chemie.

Ueber Trithiänyl, von Adolphe Renard (*Compt. rend.* 112, 49—50). Wenn man Schwefeldampf und Benzoldampf durch ein hellroth glühendes Rohr leitet, so erhält man neben Schwefelwasserstoff, Schwefelkohlenstoff und unverändertem Schwefel eine bräunliche Masse, welche bei der Destillation zunächst Benzol und dann ein gelbes, bald erstarrendes Product liefert. Aus letzterem wird durch wiederholtes Umkrystallisiren mit Alkohol Trithiänyl, $C_4H_3S \cdot C_4H_2S \cdot C_4H_3S$, in gelblichen Nadeln gewonnen, welches bei 147° schmilzt, bei 357° kocht, sich ziemlich leicht in Benzol, Aether und Chloroform, weniger in Alkohol, Essigsäure und Petroläther löst, von Schwefelsäure in der Kälte mit rosenrother, in der Wärme mit violetter, dann blauer Farbe gelöst wird und die Dampfdichte 8.6 (statt 8.68) zeigte. Durch rauchende Salpetersäure wird es bei 150 bis 160° und ebenso durch Chromsäure in kochendem Eisessig zu $C_{12}H_8S_2O_4$ (aus Eisessig in Blättern vom Schmp. 312 — 313°) oxydirt und durch Brom in $C_{12}H_8S_3 \cdot Br_6$ (schwarzes, amorphes Pulver) verwandelt. In essigsaurer Lösung liefert es mit Brom $C_{12}H_8Br_3S_3$ (aus Benzol in verfilzten Nadeln vom Schmp. 282°) und geht durch rauchende Schwefelsäure bei 115 — 120° in die Säure $C_{12}H_5(SO_3H)_3S_3$ über, deren Kalksalz ein braunes, sehr leicht lösliches Pulver darstellt.

Gabriel.

Einwirkung des Natriumbenzylates auf Cyancampher, von J. Minguin (*Compt. rend.* 112, 50—53). Aehnlich wie von Haller (*diese Berichte* XXII, Ref. 575) aus Cyancampher, $C_8H_{14} < \begin{matrix} CH \cdot CN \\ CO \end{matrix}$ und

Alkohol bei Anwesenheit von Natrium der Aethylkörper

$C_8H_{14} < \begin{matrix} CH_2 \cdot CN \\ COO C_2H_5 \end{matrix}$ dargestellt worden ist, hat Verfasser aus 10 g Cyancampher, 25—30 ccm Benzylalkohol und 0.5 g Natrium durch eintägiges Erhitzen auf 200° eine Benzylverbindung $C_8H_{14}(CH_2CN)CO_2C_7H_7$ (aus Aether oder Toluol in flachen Nadeln vom Schmp. 70 — 71°) (6 g) erhalten, welche in Toluol $[\alpha]_D = +42.8^\circ$ zeigt und sich zu $C_8H_{14}(CH_2CO_2H)CO_2H$ verseifen lässt. Bei der Darstellung obiger Benzylverbindung tritt als Nebenproduct die Säure $C_8H_{14}(CH_2CN)CO_2H$ (1.5—2 g) auf, welche aus der alkalischen Waschflüssigkeit durch Säure gefällt wird, aus Aether in grossen Krystallen vom Schmp. 164° anschießt, $[\alpha]_D = +64.61^\circ$ zeigt und ebenfalls zu $C_8H_{14}(CH_2CO_2H)CO_2H$ verseift wird. Die nämliche

einbasische Säure entsteht auch bei Anwendung von Natriumäthylat; sie bildet die Salze $C_{11}H_{16}NO_2 + \frac{3}{2}H_2O$ (gummiartig), $(C_{11}H_{16}NO_2)_2Cu + H_2O$ (grünes Pulver), $(C_{11}H_{16}O_2)_2Pb$ und $(C_{11}H_{16}NO_2)_2Ba + 6H_2O$ (Nadeln). (vgl. d. folg. Referat.)

Gabriel.

Die Einwirkung des Phenolnatriums und β -Naphtholnatriums auf Cyancampher verläuft nach J. Minguin (*Compt. rend.* 112, 101—102) analog derjenigen des Natriumbenzylates (vergl. das vorangehende Referat); man erhält nämlich den Phenylester, $C_8H_{14}(CH_2CN)CO_2C_2H_5$, welcher bei $265-267^\circ$ und 4 cm Druck unter theilweisem Zerfall übergeht und in Alkohol die Drehung $\alpha_D = +26^\circ 66'$ zeigt, bezw. den β -Naphthylester, $C_8H_{14}(CH_2CN)CO_2C_{10}H_7$, welcher Krystalle vom Schmp. 117° darstellt und in Toluol die Drehung $\alpha_D = +17^\circ 1'$ aufweist.

Gabriel.

Ueber die Entstehung der höheren Alkohole bei der Gärung, von L. Lindet (*Compt. rend.* 112, 102—104). Entstammen die höheren Alkohole der normalen alkoholischen Gärung des Zuckers, so muss während der verschiedenen Perioden der Gärung ihre Menge zur Alkoholmenge constant bleiben. Dies ist aber nach den Untersuchungen des Verfassers nicht der Fall: er fand vielmehr, dass während der Gärung auf 100 Theile Alkohol in den ersten 14 Stunden 0.36, in den folgenden 6 Stunden 0.54, in den folgenden 18 Stunden 0.88 und in 24 Stunden nach beendeter Gärung 14.07 ccm höhere Alkohole entstehen. Die Bildung der höheren Alkohole scheint wenigstens zum grösseren Theil durch Mikroorganismen bedingt zu sein, welche erst nach vollendeter Alkoholgärung zur vollen Wirkung gelangen.

Gabriel.

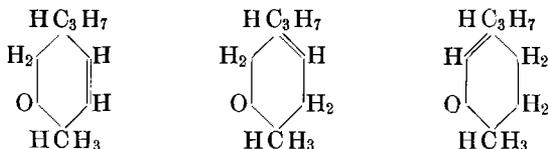
Ueber einige Verbindungen des Pyridins, von Raoul Varet (*Compt. rend.* 112, 390—392). Verfasser hat durch Erwärmen der betreffenden Salze mit Pyridin folgende Verbindungen dargestellt $CdBr_2 \cdot 6C_5H_5N$ (glänzende Kryställchen), $AgCN \cdot C_5H_5N$ (prismatische Nadeln), $Hg(CN)_2 \cdot 2C_5H_5N$ (harte Krystalle), $Cu_2(CN)_2 \cdot 4C_5H_5N$ (gelbe Blätter), $Cu_2J_2 \cdot 4C_5H_5N$ (gelbe Krystalle).

Gabriel.

Untersuchungen in der Campherreihe, von Ernst Beckmann; II. Mitthlg.: Ueber die Hauptbestandtheile des Poleiöls, von Max Pleissner (*Lieb. Ann.* 262, 1—32). Im Anschluss an die Untersuchung über die verschiedenen Pfeffermünzöle von Beckmann (*Pharm. Centralh.* 1887, 509), welcher in ihnen neben Linksmenthol dessen erstes Oxydationsproduct, Linksmenthon, als Hauptbestandtheil nachweisen konnte, hat Verfasser das als billiges Surrogat des Pfeffer-

münzöls verwandte Poleiöl untersucht. Als Hauptbestandtheil des letzteren erwies sich das Pulegon, $C_{10}H_{16}O$, welches bei $130-131^{\circ}$ (60 mm Druck) destillirt, pfeffermünzähnlich riecht und die Dichte 0.9323 bei 20° , $[\alpha] = +22^{\circ} 89'$ und $n_D = 1.47018$ besitzt. Isomer mit dem Campher zeigt das Pulegon auch die Ketonnatur des Camphers: es liefert nämlich mit Hydroxylamin das Pulegonoxim, $C_{10}H_{19}NO_2$, welches allerdings um $1 H_2O$ reicher ist als das Campheroxim. Das Pulegonoxim krystallisirt aus Aether in dünnen Nadeln vom Schmp. 157° , zeigt $[\alpha]_D = -83^{\circ} 44'$ und liefert ein Chlorhydrat, $C_{10}H_{19}NO_2 \cdot HCl$, welches in Krystallen des rhombischen Systems anschießt und bei $117-118^{\circ}$ unter Gasentwicklung schmilzt. Der Benzoyl- bzw. Acetylcster des Pulegonoxims, $C_{17}H_{23}NO_3$ bzw. $C_{12}H_{21}NO_3$, bilden Nadeln vom Schmp. $137-138^{\circ}$ bzw. 149° . Bringt man Pulegonoxim mit Jodwasserstofflösung zusammen, so entsteht zunächst ein festes Jodhydrat des Oxims; beim Erwärmen löst sich dasselbe und bei 100° tritt heftige Reaction unter Wasserstoffabgabe ein, indem sich Pulegonamin, $C_{10}H_{18}ONH$, bildet. Letzteres ist eine Base von aminartigem Geruch und bitterem Geschmack; ihre Zusammensetzung wurde aus der Benzoylverbindung, $C_{10}H_{18}O \cdot N C_7H_5O$ (Nadeln vom Schmp. $100.5-101^{\circ}$; aus Alkohol) und aus dem Harnstoff, $C_{10}H_{18}O \cdot N \cdot CS \cdot NH_2$ (Blättchen vom Schmp. 198° aus Benzol) abgeleitet. Durch Jodmethyl wird Pulegonamin in Methylpulegonamin, $C_{10}H_{18}ONCH_3$ (analysirt als $(C_{11}H_{22}ONCl)_2PtCl_4$, Prismen) übergeführt. Methylpulegonamin und Pulegonamin werden durch Kochen mit concentrirter Kalilauge in Methylamin bzw. Ammoniak und Pulegon gespalten. — Die Molecularrefraction des Pulegons, $M_D = 45^{\circ} 55'$ (45.82 berechnet für $C_{10}H_{16}O'' (=)$) lässt ausser dem aus chemischen Gründen angenommenen Carbonylsauerstoff eine Doppelbindung vermuthen: in der That bildet dann auch Pulegon ein Additionsproduct, $C_{10}H_{16}O \cdot HBr$ (aus verdünntem Alkohol in Krystallen vom Schmp. 40.5° ; $[\alpha]_D = -33^{\circ} 88'$); dasselbe liefert ein Oxim vom Schmp. 38° (Täfelchen), geht durch Behandlung mit Silber- oder Bleihydroxyd in Pulegon zurück und wird (in Alkohol) durch Einwirkung von Zinkstaub in ein Oel verwandelt, welches fast alle Eigenschaften des Menthons besitzt (Beckmann, *diese Berichte* XXII, Ref. 261): der einzige sichere Unterschied vom Linksmenthon besteht darin, dass das Oxim des fraglichen Oeles höher, nämlich bei $84-85^{\circ}$, schmilzt. (Das Oxim zeigt $[\alpha]_D = -35^{\circ} 15'$ und liefert ein Chlorhydrat vom Schmp. $106-107^{\circ}$ und $[\alpha]_D = -83^{\circ} 37'$). Das aus Pulegon gewonnene Menthon geht — gleich dem aus Menthol dargestellten — durch Reduction mit Natrium in ein Gemenge isomerer Menthole über, aus welchen mittelst Benzoësäureanhydrids die Benzoylverbindung des natürlichen Linksmenthols sich gewinnen liess. — Die Unterschiede zwischen den

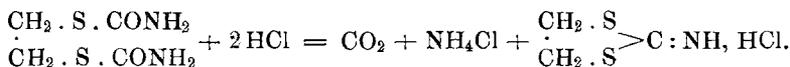
Oximen des Poleimenthons und des Pfeffermünzmenthons beruhen anscheinend auf zarteren Isomerieen. Für das Pulegon ergaben sich folgende Formeln:



Gabriel.

Ueber das sogenannte »Rhodanäthylsulfid«, von A. Miolati (*Lieb. Ann.* 262, 61—81). Nach Glutz (*Lieb. Ann.* 153, 313) geht Aethylenrhodanid, $\text{C}_2\text{H}_4(\text{SCN})_2$, durch concentrirte Jodwasserstoffsäure oder durch Zinn und Salzsäure in Salze des sogenannten Rhodanäthylsulfids, $\text{C}_2\text{H}_4\text{SCN} \left\{ \begin{array}{l} \text{IV} \\ \text{H}_2 \end{array} \right\} \text{SOH}$, über. Verfasser weist nun durch vorliegende Untersuchung nach, dass die fragliche Substanz als Abkömmling des Methylenäthylendisulfids (Fasbender, *diese Berichte* XX, 460, XXI, 1473) oder kürzer des Methenäthendisulfids, $\begin{array}{l} \text{CH}_2 \cdot \text{S} \\ \text{CH}_2 \cdot \text{S} \end{array} > \text{CH}_2$,

nämlich als μ -Imidomethenäthendisulfid, $\begin{array}{l} \text{CH}_2 \cdot \text{S} \\ \text{CH}_2 \cdot \text{S} \end{array} > \text{C} : \text{NH}$, aufzufassen ist, und dass man ihre Entstehung aus dem zunächst gebildeten Carbaminthioäthylen, $\text{C}_2\text{H}_4(\text{SCONH}_2)_2$, demnach folgendermaassen formuliren kann:



Das salzsaure Imidomethenäthendisulfid zeigt nämlich folgendes Verhalten: 1) durch *Salpetersäure* wird es zu Aethylenedisulfonsäure, $\text{C}_2\text{H}_4(\text{SO}_3\text{H})$, oxydirt; 2) durch Neutralisiren mit *Kaliumcarbonat* unter gleichzeitigem Ausschütteln mit Aether liefert es die freie Base als mercaptanartig riechendes Oel, welches allmählich an der Luft, schneller beim Erwärmen mit Alkalilauge unter Bildung von Diäthylentetrasulfid zerfällt; 3) durch concentrirte *Salzsäure* bei 120° wird es wesentlich in Kohlensäure, Mercaptan und Ammoniak neben Diäthylentetrasulfid zerlegt; 4) durch *Jodmethyl* wird es in Methylimidomethenäthendisulfid, $\text{C}_2\text{H}_4\text{S}_2\text{C} : \text{NCH}_3$ (aus Alkohol in Nadeln, welche gegen 180° sich bräunen und zwischen 182 — 184° unter Zerfall schmelzen) verwandelt; 5) durch *Essigsäureanhydrid* in die Acetylverbindung, $\text{C}_2\text{H}_4\text{S}_2\text{C} : \text{NC}_2\text{H}_5\text{O}$ (aus Benzolalkohol in Tafeln vom Schmp. 69°) übergeführt; 6) durch *Hydroxylamin* in das Oxim, $\text{C}_2\text{H}_4\text{S}_2\text{C} : \text{NOH}$ (aus heissem Wasser in Nadeln vom Schmp. 126°), 7) durch *Phenylhydrazin* in das Hydrazon, $\text{C}_2\text{H}_4\text{S}_2\text{C} : \text{N}_2\text{HC}_6\text{H}_5$ (aus Alkohol in Blättern vom Schmp. 88°)

und 8) durch *Aminbasen* in Körper der Formel $C_2H_4S_2 : C : NX$ übergeführt ($X = C_2H_5$, resp. C_3H_5 , resp. $p-C_7H_7$, resp. $p-C_6H_4.OH$) und 9) durch *Schwefelkohlenstoff* unter Zusatz von Alkohol und 1 Mol. Kali in Husemann's Aethylsulfocarbonat, $C_2H_4S_2 : C : S$ (Schmp. 40—41°)

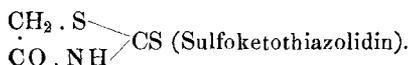
verwandelt. — Das Ketomethenäthendisulfid, $\begin{array}{l} CH_2 \cdot S \\ CO \cdot NH \end{array} > CS$,

welches weder aus der Imidbase, noch aus dem Oxim gewonnen werden konnte, liegt bereits in Husemann's Aethylsulfoxycarbonat vor, welches nicht die ihm von H. zugeschriebene Constitution

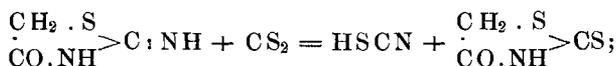
$C_2H_4 \cdot < \begin{array}{l} S \\ O \end{array} > CS$ besitzt, da es durch Salpetersäure zu Aethylendisulfonsäure oxydirt wird. — Aus dem Propylenrhodanid wird auf analogem Wege durch Behandlung mit Zinn und Salzsäure das Zinndoppelsalz des μ -Imidomethenpropendisulfids, $(C_3H_6S_2 : C : NH, HCl)_2SnCl_2$ (dünne Tafeln aus Alkohol), und daraus das Chlorhydrat, $(C_3H_6S_2 : C : NH)HCl$ (aus Alkohol in sechsseitigen Tafeln vom Schmp. 172—175°) gewonnen; das Acetylproduct der Propenbase, $C_6H_9N_2SO$, ist ein alkohollösliches, mikrokristallinisches Pulver vom Schmp. 59.5°. Aus Trimethylenrhodanid entsteht durch Zinn und Salzsäure lediglich Trimethylenmercaptan, keine Imidobase.

Gabriel.

Zur Constitution der Rhodaninsäure, von A. Miolati (*Lieb. Ann.* 262, 82—88). Verfasser beweist durch 3 verschiedene Bildungsweisen der Rhodaninsäure die ihr bereits von Lange und Liebermann (*diese Berichte* XII, 1594) zugeschriebene Constitutionsformel:



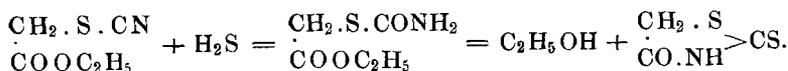
Sie entsteht nämlich 1. aus Thiohydantoïn durch Erhitzen mit Alkohol und Schwefelkohlenstoff auf 160° nach der Gleichung:



2. durch Erhitzen einer alkoholischen Lösung äquimolecularer Mengen Chloressigester und Ammoniumdithiocarbonat:

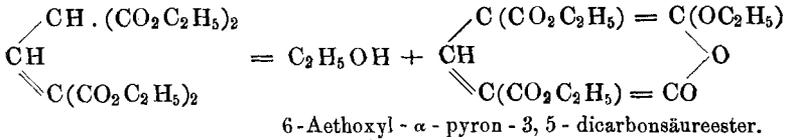


3. wenn man Rhodanessigester mit Schwefelwasserstoff in Alkohol unter Druck längere Zeit stehen lässt:

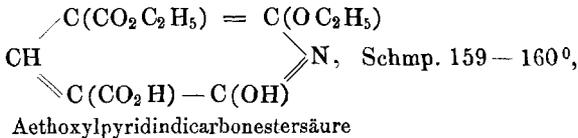


Gabriel.

Theoretische und experimentelle Beiträge zur Synthese von Pyridinderivaten und Abkömmlingen des » α -Pyrons«, von M. Guthzeit und O. Dressel (*Lieb. Ann.* 262, 89—132). Nach früheren Versuchen der Verfasser (*diese Berichte* XXII, 1413, vergl. auch XXIII, 3177) zerfällt Dicarboxylglutaconsäureester beim Erhitzen nach der Gleichung:



Als einen der wichtigsten Beweisgründe für die Constitution des Condensationsproductes führten die Verfasser seinen glatten Uebergang in ein Pyridinderivat



mittelst Ammoniaks an: der strenge Beweis, dass wirklich ein Pyridinderivat vorliegt, wird erst durch die jetzige Untersuchung erbracht, insofern es gelungen ist, die der Estersäure entsprechende Dicarbon säure (Schmp. 181—182^o) (l. c.) mit Pentachlorphosphor bei 240—250^o in $\alpha\alpha$ -Dichlornicotinsäure, $\text{C}_5 \text{HCl}_2 \text{N}(\text{CO}_2 \text{H})_2$, (Schmp. ca. 230^o; Aethylester, $\text{C}_{11} \text{H}_{11} \text{Cl}_2 \text{NO}_4$: Prismen vom Schmp. 75—76^o) überzuführen und letztere mit Jodwasserstoffsäure bei 180^o zur be-

kannten Dinicotinsäure, $\begin{array}{c} \text{C}(\text{CO}_2 \text{H}) = \text{CH} \\ \diagdown \text{CH} \\ \diagup \text{C}(\text{CO}_2 \text{H}) - \text{CH} \\ \text{N} \end{array}$, zu reduciren.

Aus dem experimentellen Theil der Untersuchung sei Folgendes angeführt. Die genannte Estersäure liefert ein Acetylproduct, $\text{C}_{13} \text{H}_{15} \text{O}_7 \text{N}$ (aus Benzol in Krystallen vom Schmp. 99—100^o), einen Diäthylester, $\text{C}_{13} \text{H}_{17} \text{O}_6 \text{N}$ (aus Alkohol in Nadeln vom Schmp. 80—81^o) und zerfällt beim Erhitzen auf 160—180^o in eigenthümlicher Weise, indem Kohlensäure, der genannte Diäthylester (Schmp. 80—81^o) und anscheinend α -Aethoxyl- α -oxy pyridin entsteht, welches indes wegen seiner grossen Oxydirbarkeit und Zersetzlichkeit seiner Salze nicht charakterisirt werden konnte. Die durch Verseifen der Estersäure erhältliche Aethoxyloxydinicotinsäure vom Schmp. 181—182^o zerfällt mit starker Salzsäure bei 180^o in Kohlensäure, Salmiak, Chloräthyl und Glutaconsäure, $\text{CO}_2 \text{H} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO}_2 \text{H}$; auch die der Aethoxyloxydinicotinsäure analog consti-

tuirte Citrazinsäure, $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{CH} = \text{C}(\text{OH}) \\ \diagdown \text{CH} = \text{C}(\text{OH}) \end{array} \text{N}$, (Hofmann und

Behrman, *diese Berichte* XVII, 2681) wurde durch Salzsäure bei 180° unter Bildung von Salmiak (neben Kohlensäure und Aconitsäure, $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CO}_2\text{H}) : \text{CHCO}_2\text{H}$) zerlegt. Wie ferner die Citrazinsäure zu Tricarballysäure, so wird die Aetboxyloxydinicotinsäure durch Zinn und Salzsäure (wenigstens theilweise) zu Glutarsäure, $(\text{CH}_2)_3(\text{CO}_2\text{H})_2$, reducirt.

Aus dem theoretischen Theil der Abhandlung ist Folgendes hervorzuheben: Verfasser erklären den Uebergang der α -Pyronderivate in Pyridinabkömmlinge durch die Annahme, dass ganz allgemein Aufspaltung des Pyronringes durch Anlagerung von Ammoniak und erneute Ringschliessung durch Austritt von Wasser stattfindet (vergl. auch v. Pechman und Welsh, *diese Berichte* XVII, 2389).

Gabriel.

Ueber B-3-Methoxy-py-1, 3-dioxy-2, 3-Dihydrochinolin, von Arthur Eichengrün und Alfred Einhorn (*Lieb. Ann.* 262, 133—181). Ueber die vorliegende Untersuchung haben die Verfasser bereits selber in *diesen Berichten* XXIII, 1489, referirt. Gabriel.

Studien über mehrbasische Säuren, von W. Lossen; **I. Ueber die Verseifung von Estern mehrbasischer Säuren**, von W. Lossen und A. Köhler (*Lieb. Ann.* 262, 196—219). Wenn man gemischte Ester einer mehrbasischen Säure theilweise verseift, so kann der Verlauf der Verseifung sowohl von der Natur der vorhandenen Alkyle als auch von der Bindung derselben abhängen: ersterer Einfluss wird ausschliesslich in Betracht kommen bei gemischten Estern von Säuren symmetrischen Baues (Oxalsäure, Bernsteinsäure), während sich bei Estern unsymmetrischer Säuren (z. B. Brenzweinsäure) beide Einflüsse geltend machen können. Die experimentelle Prüfung dieses Gegenstandes stiess auf manche nicht überwundene Schwierigkeiten.

1. Ester der Bernsteinsäure. Bernsteinsaures Aethylmethyl zerfällt bei der Verseifung mit der zur Bildung von alkylbernsteinsaurem Salz erforderlichen Barytlösung theils in Bernsteinsäure, Aethyl- und Methylalkohol, theils in Aethylbernsteinsäure und Holzgeist und zum kleineren Theil in Methylbernsteinsäure und Alkohol. Bernsteinsaures Aethylpropyl liefert gleichfalls Bernsteinsäure und zwei Alkylbernsteinsäuren.

2. Ester der Oxalsäure. Oxalsaures Aethyl giebt mit Baryt- oder Kalkwasser keine nennenswerthen Mengen Aethyloxalsäure. Wendet man zur Verseifung Kaliummethylat in Methylalkohol an, so bildet sich, (wie bereits Salomon (*diese Berichte* VIII, 1508) fand) methyloxalsaures Kalium; in analoger Weise werden andere Oxalester

durch andere Alkoholate zerlegt; so entsteht z. B. aus Oxalsäurepropylester und Natriummethylat in Methylalkohol methyloxalsaures Kalium; dieser Reactionsverlauf ändert sich mehr oder minder ab, 1. dadurch, dass man die Lösung des Alkoholates mit demjenigen Alkohol verdünnt, dessen Alkyl im zu verseifenden Oxalester enthalten ist; 2. dadurch, dass man den Oxalester mit dem Alkohol verdünnt, dessen Radical er enthält, und 3. dadurch, dass man den Ester im Ueberschuss anwendet, also nur theilweise zersetzt. — Durch Phosphorpentachlorid wird Aethylpropyloxalat so zersetzt, dass nicht ausschliesslich das eine Alkyl, sondern etwa 1 Propyl auf 2 Aethyl abgespalten wird.

3. Kohlensaures Methyl giebt mit alkoholischem Kaliummethylat ein Gemisch von Methyl- und Aethylkohlenensäure. (Vergl. Röse, *diese Berichte* XIII, 2417).

4. Brenzweinsäureester: gemischte Ester liessen sich nicht gewinnen; die einfachen Ester neigen noch mehr als die Bernstein säureester zur völligen Verseifung, selbst wenn die Bedingungen zur Bildung der Alkylbrenzweinsäuren gewählt sind.

5. Phosphorsäureester. Ihre Untersuchung ergab, dass die sauren Ester und besonders ihre Salze viel beständiger sind als die entsprechenden Abkömmlinge der organischen Säuren, und dass die gemischten Phosphorsäureester in besonderer Weise zerfallen. Tribenzylphosphat, $\text{PO}_4(\text{C}_7\text{H}_7)_3$, aus Silberphosphat und Benzylchlorid, krystallisirt in Prismen vom Schmp. 64° und liefert beim Schütteln mit sehr starker heisser Kalilauge Dibenzylphosphorsäure $\text{HPO}_4(\text{C}_7\text{H}_7)_2$, welche sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol löst und in Nadeln vom Schmp. $78\text{--}79^\circ$ anschießt ($\text{Ca}[\text{PO}_4(\text{C}_7\text{H}_7)_2]_2 + 6\text{aq}$). Aethyldimethylester $\text{PO}_4(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{H}_5$ aus $\text{Ag}_2\text{PO}_4\text{C}_2\text{H}_5$ und $2\text{CH}_3\text{J}$ bereitet, hat Sdp. 203.3° und $d_0 = 1.1752$; er wird durch Barytwasser in Holzgeist und Aethylmethylphosphorsäure gespalten. In analoger Weise zerfällt der Methyl-diäthylester $\text{PO}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CH}_3$ (Sdp. 208.2° [759.7 mm] und $d_0 = 1.1282$) durch Barytwasser in Alkohol und Aethylmethylphosphorsäure. Der Methyl-dibenzylester $\text{PO}_4(\text{C}_7\text{H}_7)_2\text{CH}_3$ (aus Silbermethylphosphat und Benzylchlorid oder Silberdibenzylphosphat und Jodmethyl) hat $d_0 = 1.2005$ (1.2172) und giebt mit sehr starker, heisser Kalilauge Dibenzylphosphorsäure.

Gabriel.

II. Ueber die Destillation der sauren Kaliumsalze einiger Säuren der Oxalsäurereihe, von G. Wisbar (*Lieb. Ann.* 262, 219—232). Verfasser findet die Angabe von Claus (*Lieb. Ann.* 191, 48), nach welcher Brenzweinsäure beim Erhitzen in Kohlensäure und Buttersäure zerfallen soll, nicht bestätigt. — Im Anschluss an diese

Versuche hat er das Verhalten der sauren Kaliumsalze der Brenzweinsäure und anderer zweibasischer Säuren beim Erhitzen untersucht.

1. Saures Kaliumoxalat zerfällt, im Amylbenzoatdampf erhitzt, in $C_2O_4K_2 + CO_2 + CO + H_2O$.

2. Saures Kaliummalonat giebt, im Naphthalindampf erhitzt, wesentlich $CO_2 + CH_3CO_2K$ und in weit geringerem Maasse $CH_2(CO_2K)_2 + CO_2 + CH_3CO_2H$.

3. Saures Kaliumsuccinat giebt, im Amylbenzoatdampf erhitzt, Wasser, Kohlensäure, Kaliumsuccinat, eine nichtflüchtige, wasserunlösliche Säure (A) und ein Destillat, welches Propionsäure (?), Bernsteinsäure und wenig eines indifferenten Oeles $C_{10}H_{14}O$ enthält. Die Säure A hat die Formel $C_{26}H_{30}O_5$, bildet ein bräunliches, unkrystallinisches Pulver, liefert ein dem Eisenoxydhydrat ähnliches Salz $C_{26}H_{29}AgO_5$. Daneben tritt eine amorphe Säure $C_{26}H_{32}O_6$ und ein indifferentes braunes Pulver $C_{27}H_{30}O_5$ auf.

4. Saures brenzweinsaures Kalium giebt im Amylbenzoatdampf Kohlensäure, Wasser, Spuren einer flüchtigen Säure und im Rückstand neutrales brenzweinsaures Salz und ein dunkles Condensationsproduct.

Gabriel.

III. Zerlegung von Brenzweinsäure und von Buttersäure durch das Sonnenlicht bei Gegenwart von Uransalz, von G. Wisbar (*Lieb. Ann.* 262, 232—236). Nach Seekamp (*Lieb. Ann.* 133, 254) zerfällt Brenzweinsäure in Buttersäure und Kohlensäure, wenn man ihre Uranylsalz enthaltende, wässrige Lösung dem Sonnenlicht aussetzt. Verfasser fand bei Wiederholung dieser Versuche, dass bei dieser Zersetzung nur Normal-, nicht Isobuttersäure auftritt, dass sich aber neben dem Kohlendioxyd Propan entwickelt, weil Buttersäure unter denselben Bedingungen in Kohlensäure und Propan zerfällt.

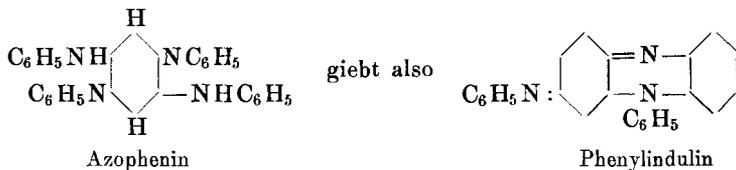
Gabriel.

Studien in der Indulingruppe, II, von Otto Fischer und Eduard Hepp (*Lieb. Ann.* 262, 237—264). [I. Mittheilung: *diese Berichte* XXIII, Ref. 391.] 1. Weitere Beobachtungen über die Rosinduline. Beim Auskochen der Phenylrosindulinschmelze mit Benzol bleibt Anilidoisonaphtylrosindulin, $C_{38}H_{26}N_4$ (aus Xylol in bronceglänzenden Nadelchen) zurück; dasselbe wird durch Salzsäure unter Abspaltung von 2 Mol. Anilin in die zu den Rosindonen gehörige Substanz $C_{26}H_{18}N_2O_2$ zerlegt, welche das Hydroxyderivat des früher (l. c. 393) beschriebenen Isonaphtylrosindons darstellen dürfte. — Auch aus α -Amidoazo- α -naphtylamin lassen sich Rosinduline erhalten: man gewinnt nämlich daraus durch Erhitzen mit freiem und salzsaurem Anilin einerseits Phenylrosindulin, andererseits Isonaphtylrosindulin. — Beim Sulforiren des Phenylrosindulins entsteht eine Monosulfosäure

(schwerlösliches, rothes Pulver), deren Constitution durch ihren Zerfall (mit Wasser bei 200°) in Rosindon und *m*-Amidobenzolsulfosäure gegeben ist. Monobromrosindon krystallisirt aus Benzolalkohol in rothen Prismen. — Die Oxydation des Rosindulins, dessen Sulfosäure oder des Rosindons (in essigsaurer Lösung mit Chromsäure) führt zur einbasischen Rosindonsäure, $C_{22}H_{14}N_2O_3$, welche in Spiessen von 209° anschießt, und sich nicht in Wasser, schwer in Alkohol löst. — Das bei der Oxydation von Trianilidonaphthalin mit Quecksilberoxyd erhaltliche Product ist, wie die Verfasser vermutheten, (l. c.) Anilidonaphtochinodanil, $C_{10}H_5(NC_6H_5)_2(NHC_6H_5)$ (aus Benzol oder Alkohol in orangegelben Prismen vom Schmp. 159°).

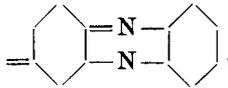
2. Weitere Beobachtungen über die Chinonanilide und Azophenine. Kocht man 1 Th. *o*-Nitrophenol mit 2 Th. Anilin und 20 Th. Essigsäure (50 pCt.) am Rückflusskühler, so scheidet sich nach einigen Stunden reichlich Dianilidochinonanil, $C_6H_3O(NC_6H_5)_2(NHC_6H_5)_2$ (Schmp. 200°), ab. — Das vermeintliche Hydroxyazophenin (*diese Berichte* XXI, 675 und L. Kohler, ebend. 910) hat sich als Dianilidochinonanil erwiesen. — *p*-Toluazophenin, $C_6H_2(NC_7H_7)_2(NHC_7H_7)_2$ (von Kimich, *diese Berichte* VIII, 1031, irrthümlich $C_{40}H_{37}N_5O$ formulirt), zerfällt durch Holzgeist und Schwefelsäure in *p*-Toluidin und Di-*p*-toluidochinon. — Azotolin, $C_7H_4(NC_7H_7)(NHC_7H_7)$ (nach Noeltling und Witt, *diese Berichte* XVII, 82, = $C_{42}H_{41}N_5$), zerfällt unter denselben Bedingungen in Toluidin und Ditolidotoluchinon (aus Alkohol in braunrothen Nadeln vom Schmp. 178°). — Fèvre's Product aus Nitrosoresorcin und Anilin (*Bull.* 39, 594) ist gewiss $C_6H_2O(OH)(NC_6H_5)(NHC_6H_5)$; es liefert mit Holzgeist und Schwefelsäure anscheinend Methoxanilidochinon, $C_6H_2O_2(OCH_3)(NHC_6H_5)$ (braune Nadeln vom Schmp. 189°).

3. Benzolinduline. Ueber das Indulin, $C_{18}H_{13}N_3$, siehe *diese Berichte* XXIII, 838. — Amidophenylindulin (D. R.-P. 50534) schmilzt bei 150 – 152°, nicht bei 255 – 260°, und giebt nach Entfernung der Amidogruppe Phenylindulin, $C_{24}H_{17}N_3$ (aus Benzol-Holzgeist in rothen Tafeln vom Schmp. 230–231°), welches identisch ist mit dem aus Azophenin gewinnbaren, angeblichen Anilidochinodanil (*diese Berichte* XXIII, Ref. 394):



Somit sind auch die Benzolinduline ähnlich den Rosindulinen Para-

chinonderivate, denn sie enthalten den Induliningring

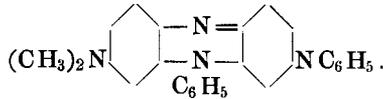


während der Phenazinring



in Orthochinonderivaten (Saffraninen, Eurhodinen) enthalten ist.

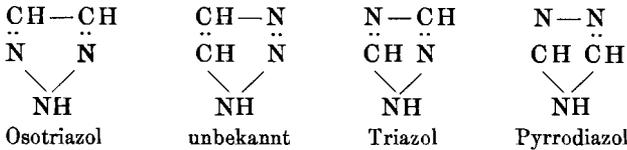
4. Ein blauer Farbstoff, welcher aus Amidoazobenzol und salzsaurem Anilin in neutraler, wässriger Lösung beim Kochen entsteht, erwies sich als sauerstoffhaltig und von den Indulinen verschieden. — Indazin, $C_{26}H_{22}N_4$, aus Nitrosodimethylanilin und Diphenyl-*m*-phenyldiamin, krystallisiert aus Benzol in bronceglänzenden Prismen vom Schmp. 218 — 220° und hat die Constitution:



Gabriel.

Untersuchungen über Osotriazole, von H. von Pechmann.

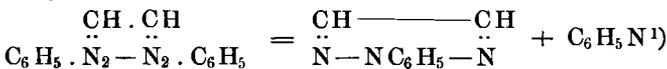
I. Entstehung, allgemeine Eigenschaften und Constitution der Osotriazole, von H. v. Pechmann (*Lieb. Ann.* 262, 265—277). Vom Pyrrol leiten sich ab durch Eintritt von 2 N für 2 (CH):



Derivate der beiden letzten Typen sind von Andreocci (*diese Berichte* XXII, Ref. 737) resp. von Bladin (ebend. XVIII—XXIII) dargestellt worden. Die Abkömmlinge des Osotriazols, welche Verfasser bereits früher (*diese Berichte* XXI, 2756) dargestellt und »Osotriazone« genannt hat, sind also jetzt umzutaufen.

Bildung und Darstellung N-substituierter Osotriazole:

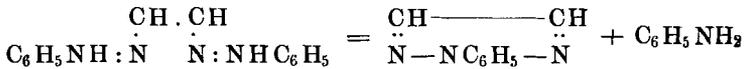
1. Durch Kochen von Osotetrazonen, welche durch Oxydation der Phenylosazone entstehen, mit Säuren; z. B.:



[Ausbeute 20 pCt. der Theorie] (*diese Berichte* XXI, 2751).

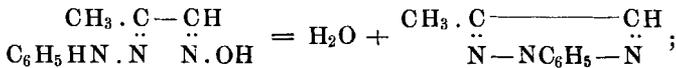
¹⁾ Das Schicksal dieses Complexes ist unaufgeklärt.

2. Aus den Phenylsazonen, indem man durch Kochen mit Säuren oder durch trockene Destillation Anilin abspaltet; z. B.:



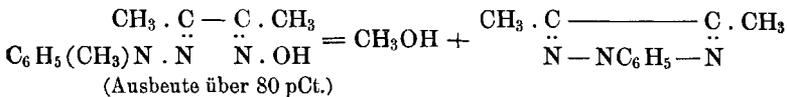
(Ausbeute meist gering); vergl. Auwers und V. Meyer *diese Berichte* XXI, 2806.

3. Aus Hydrazoximen durch Wasseraustritt; z. B.:



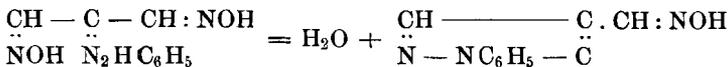
diese Reaction vollzieht sich: a) durch PCl_5 (Ausbeute ca. 20 pCt.); b) durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und folgende Destillation (Ausbeute 25 pCt.); c) durch Kochen der Hydrazoxime (besser ihrer Monacetate) mit Wasser, sehr verdünntem fixen oder kohleisäuren Alkali (Ausbeute bis zu 50 pCt.).

4. Aus Hydrazoximen, welche sich von secundären Hydrazinen mit mindestens einem aliphatischen Rest ableiten, unter Abgabe von Alkohol (durch Kochen mit Essigsäureanhydrid), z. B.:



Allgemeine Eigenschaften der Osotriazole. Sie sind schwach alkaloidartig riechende Oele, erstarren bei niedriger Temperatur und sieden oberhalb 200° unzersetzt. Das Osotriazol selbst ist schwach sauer; seine *n*-substituirten Abkömmlinge sind sehr schwach basisch. Der Triazolring bleibt in den meisten Reactionen intact: ausgenommen, wenn man *n*-Phenyltriazolcarbonsäure mit Natronkalk destillirt oder mit Natriumamalgam kocht¹⁾.

Directe Darstellung sauerstoffhaltiger *n*-Phenylsotriazololderivate. Das acetylrte Phenylhydrazon des Dinitrosoacetons (*diese Berichte* XIX, 2465, XXI, 2992) zerfällt beim Kochen mit sehr verdünnter Sodalösung gemäss der Gleichung:



in Wasser und das Oxim des *n*-Phenylsotriazolaldehyds, welches aber sofort zum grössten Theil unter Wasseraustritt in das zugehörige Nitril übergeht, und dieses wird weiter zu Amid und Säure verseift, sodass das Reactionsproduct schliesslich alle 4 Verbindungen enthält; das Nitril wird ausschliesslich erhalten, wenn man

¹⁾ Die angebliche Reaction der Osotriazole mit Diazosalzen (*diese Berichte* XXI, 2761) bleibt aus bei Anwendung ganz reinen Materials.

das oben genannte Hydrazoxim mit Essigsäureanhydrid kocht und dann destillirt, und wird auch aus dem Osazon des Glyoxylycyanids (*diese Berichte* XXI, 3000) erhalten.

II. Das Methyl-*n*-phenyltriazol und seine Derivate, von A. Jonas und H. v. Pechmann (*Lieb. Ann.* 262, 277—302). Zur Darstellung dieses Osotriazols wird das Methylglyoxalphenylhydrazon (*diese Berichte* XXI, 2755, 2996) in sein Acetylderivat (aus Alkohol in Nadeln vom Schmp. 163°) verwandelt und dann mit Sodalösung 24 Stunden lang gekocht: das Methyl-*n*-phenylosotriazol, $C_9H_9N_3$, siedet bei 242° (resp. bei 149—150° [60 mm]), hat $d_{4}^{17} = 1.1071$, liefert ein Trinitroderivat, $C_9H_6N_3(NO_2)_3$ (aus Alkohol in Nadeln vom Schmp. 138°), und eine Sulfonsäure, und wird durch Oxydation nur schwer in *n*-Phenylosotriazolcarbonsäure (l. c. 2761) übergeführt. Weit bequemer erhält man letztere Säure und die ihr nahestehenden Verbindungen aus dem Phenylhydrazon des Dinitrosoacetons (siehe Abhandlung I):

Die Säure, $C_8H_6N_3 \cdot COOH$ (Schmp. 191—192°), liefert die krystallisirten Salze $C_9H_6KN_3O_2 + H_2O$, $C_9H_6N_3O_2ba + 2H_2O$, $C_9H_6N_3O_2cd + 2H_2O$ und einen Methyl- resp. Aethylester, welche bei 89—90° resp. 59° schmelzen und bei 285—286° resp. 305—307° sieden. Die Säure wird durch Reduction mit Natriumamalgam unter Aufnahme von 4 H in Blausäure und Phenylhydrazidoessigsäure, $C_6H_5NH \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (aus Alkohol in Täfelchen vom Schmp. 159°, *diese Berichte* XVIII, 275) gespalten. Durch Destillation des *n*-phenylosotriazolcarbonsauren Silbers oder

durch Erwärmen des Glyoxalosotetraons, $\begin{matrix} CH : N \cdot N \cdot C_6H_5 \\ CH_2 : N \cdot N \cdot C_6H_5 \end{matrix}$ (*diese Berichte* XXI, 2756), mit Eisenchlorid und Salzsäure entsteht *n*-Phenylosotriazol, $C_8H_7N_3$ (Sdp. 223—224°), dessen Mononitroproduct (Nadeln) bei 183—184° schmilzt.

Das Amid der *n*-Phenylosotriazolcarbonsäure, $C_8H_6N_3 \cdot CONH_2$ (s. Abhandl. I), krystallisirt aus Wasser in Nadeln vom Schmp. 143.5°.

n-Phenylosotriazaldoxim (s. Abhandl. I) schmilzt bei 115° und liefert durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure den entsprechenden Aldehyd, $C_8H_6N_3 \cdot COH$ (Schmp. 70°, mit Wasserdampf flüchtig), welcher mit Phenylhydrazin ein Hydrazon, $C_{15}H_{13}N_5$ (aus Alkohol in Blättchen vom Sinterungspunkt 109—110° und vom Schmp. 118—140°), giebt und durch concentrirte Natronlauge in Phenylosotriazolcarbonsäure und *n*-Phenylosotriazylalkohol, $C_8H_6N_3 \cdot CH_2 \cdot OH$ (aus Chloroform-Ligroin in Drusen vom Schmp. 67°), übergeführt wird. *n*-Phenylosotriazolcarbonsäurenitril, $C_8H_6N_3 \cdot CN$ (s. Abhandl. I), siedet bei 190—192° [60 mm], bildet Blättchen vom

Schmp. 94.5° und vereinigt sich mit Schwefelwasserstoff zum Thiamid, $C_8H_6N_3 \cdot CSNH_2$ (aus Wasser in gelblichen Nadeln vom Schmp. 131—132°), welches in Alkohol durch Zink und Salzsäure reducirt wird zu *n*-Phenylosotriazylamin, $C_8H_6N_3 \cdot CH_2 \cdot NH_2$, vom Sdp. 222—223° [100 mm]; diese Base zieht Kohlensäure an und liefert die Salze $C_9H_{10}N_4 \cdot HCl$ (Schmp. 228—229°) und $(C_9H_{10}N_4)_2H_2PtCl_6$.

III. Ueber einige Homologe des *n*-Phenylosotriazols, von Otto Baltzer und H. von Pechmann (*Lieb. Ann.* 262, 302—313). Dimethyl-*n*-phenylosotriazol, $C_{10}H_{11}N_3$ (*diese Berichte* XXI, 2758), wird zweckmässiger aus dem Acetat des Diacetylphenylhydrazoxims, $CH_3 \cdot C : NOC_2H_5O$ (gelbliche Blättchen vom Schmp. 171°), oder noch vortheilhafter aus dem Methylphenylhydrazoxim des Diacetyls, $CH_3 \cdot C(NOH) \cdot C(CH_3) : N \cdot N(CH_3)C_6H_5$ (gelbe Nadeln vom Schmp. 105.5°), bereitet (Methode 3 u. 4, Abhlg. I). Das genannte Triazol liefert mit gewöhnlicher Salpetersäure ein Dinitroproduct (aus Alkohol in gelben Nadeln vom Schmp. 139°) und wird durch Chamäleon zu einem Gemisch von Methyl-*n*-phenylosotriazolcarbonsäure, $C_{10}H_9N_3O_2$ (aus verdünntem Alkohol in Nadeln vom Schmp. 198°) und *n*-Phenylosotriazoldicarbonsäure, $C_{10}H_7N_3O_4$ (aus verdünntem Eisessig in Krystallen vom Schmp. 255 bis 256° [unter Aufschäumen]), oxydirt, welche man durch ihre Natriumsalze trennt, von denen dasjenige der ersteren in Alkohol sich löst, während das der zweiten zurückbleibt. Die genannte Monocarbonsäure lässt sich bequemer mittelst Essigsäureanhydrides aus dem Methylphenylhydrazoxim des Acetyloxylsäureäthers, $CH_3 \cdot C - C \cdot CO_2C_2H_5$, bereiten, welches als gelbes Krystallpulver vom Schmp. 77—80° durch Vereinigung von Methylphenylhydrazin mit Nitrosoacetessigester entsteht.

Methyläthyl-phenylosotriazol, $C_{11}H_{13}N_3$, vom Sdp. 270°, entsteht durch Kochen mit Wasser aus dem Acetat des Acetylpropionyl- $\alpha\beta$ -Phenylhydrazoxims, $C_{13}H_{17}N_3O_2$ (*diese Berichte* XXII, 2118; vom Schmp. 147—148°), liefert ein Dinitroproduct (Nadeln, Schmp. 113°) und giebt bei der Oxydation obige Monocarbonsäure neben wenig Dicarbonsäure.

IV. Ueber das Osotriazol, von Otto Baltzer und H. v. Pechmann (*Lieb. Ann.* 262, 314—324). Aus der *n*-Phenylosotriazolcarbonsäure (siehe Abhdlg. II) wird die Mononitrosäure $C_8H_9N_3O_2 \cdot C_6H_4NO_2$ (aus Eisessig in gelblichen Nadeln vom Schmp. 236°) bereitet, und diese durch Zinn und Salzsäure zur Amidosäure $C_8H_9N_3O_2 \cdot$

$C_6H_4NH_2$ reducirt, welche ein weisses Krystallpulver darstellt und bei 252° unter Schwärzung schmilzt, und durch Oxydation mit Chamaeleon (in alkoholischer oder salpetersaurer Lösung) oder mit Chlorcalcium zur Osotriazolcarbonsäure $C_2H_2N_3 \cdot CO_2H$ oxydirt. Letztere wird als Kupfersalz gefällt, mit Schwefelwasserstoff wieder freigemacht und erscheint aus siedendem Wasser umkrystallisirt als weisses Krystallpulver, welches bei 211° schmilzt und wenige Grade höher (zweckmässig im Metallbade von $230-240^{\circ}$) in Kohlensäure und Osotriazol $\begin{array}{c} \text{CH} \text{---} \text{CH} \\ \vdots \quad \quad \quad \vdots \\ \text{N} \text{---} \text{NH} \text{---} \text{N} \end{array}$ zerfällt. Dasselbe ist ein farbloses

Öel, dessen Dämpfe beim Ueberhitzen ziemlich heftig explodiren, riecht alkaloidartig, schmeckt süsslich, dann widerlich, siedet bei $203-204^{\circ}$ [715 mm], erstarrt krystallinisch und schmilzt wieder bei 22.5° . Es bildet Säure- und Metallverbindungen: $C_2H_2N_3 \cdot HCl$, ein durch Wasser dissociirbares Krystallpulver; $C_2H_2N_3 Ag$ weiss, verpufft in der Hitze; $C_2H_2N_3 \cdot HgCl$ Nadeln; sein Benzoylderivat, $C_2H_2N_3 \cdot COC_6H_5$, krystallisirt in Blättchen vom Schmp. 100° aus Aether und Chloroform.

Gabriel.

Ueber einige neue Derivate des Amylennitrosats, von O. Wallach. III. Abhdlg. (*Lieb. Ann.* 262, 324—354). [Die älteren Abhandlungen siehe *diese Berichte* XX, Ref. 618 und XXII, Ref. 16]. 1. Theil (mitbearbeitet von J. Wahl) behandelt die ersten nicht substituirtten Nitrolaminbasen der Fettreihe. Amylennitroschlorid, $C_5H_{10} \cdot NOCl$, (zweckmässiger als das Nitrosat, *diese Berichte* XX, Ref. 639) wird mit 4—5 Th. alkoholischem Ammoniak gelinde erwärmt; nach vollendeter Reaction filtrirt man die Lösung vom Salmiak ab, befreit das Filtrat im Vacuum auf dem Wasserbade von Alkohol und entzieht dem verbliebenen Rückstand das entstandene Amylennitrolamin, $C_5H_{10}NO \cdot NH_2$, mittelst Chloroforms. Dies Nitrolamin schmilzt bei $99-100^{\circ}$, löst sich leicht in Wasser, Alkohol u. s. w., siedet bei $218-220^{\circ}$, sublimirt in langen Nadeln, und giebt in wässriger Lösung, welche stark alkalisch reagirt, mit Metallsalzen charakteristische Reactionen (z. B. mit Kupfervitriol dunkelrothviolette Färbung und mit Silbernitrat eine weisse Fällung von $(C_5H_{12}N_2O)_2 AgNO_3$). Das Chlorhydrat der Base (aus Alkohol in zerfliesslichen Krystallen) schmilzt unter Zerfall bei $186-187^{\circ}$; ihr Dibenzoylderivat $(CH_3)_2 \cdot C(NHC_7H_5O) \cdot C(CH_3) : NOC_7H_5O$ vom Schmp. $142-143^{\circ}$ krystallisirt aus Alkohol, und wird durch alkoholisches Kali in das alkalilösliche Monobenzoylproduct $(CH_3)_2 \cdot C(NHC_7H_5O) \cdot C(CH_3) : NOH$ (Schmp. $184-185^{\circ}$) verwandelt, welches durch kochende verdünnte Schwefelsäure in Hydroxylamin und Benzoylamylenketoamin $(CH_3)_2 \cdot C(NHC_7H_5O) \cdot CO \cdot CH_3$ (aus Alkohol in Krystallen vom Schmp. $120-121^{\circ}$) zerfällt. — Amylenketoanilid $(CH_3)_2 \cdot C(NHC_6H_5) \cdot COCH_3$ (loc. cit.) liefert mit Phenylhydrazin unter Wasseraustritt einen

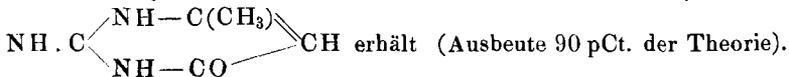
Körper $C_{17}H_{21}N_3$ (aus Alkohol in gelblichen Krystallen vom Schmp. 96—97°). — Aus Amylennitrosat und α -Naphthylamin bzw. o -Amidochinolin wurden dargestellt: Amylennitrol- α -Naphthylamin $(CH_3)_2 C(NH C_{10}O_7) \cdot C(NOH) CH_3$ (Schmp. 173—174°) und Amylennitrol- o -Amidochinolin $C_{14}H_{17}N_3O$ (Schmp. 153—154°). — 2. Theil (mitbearbeitet von P. Engels). Lässt man Amylennitrosat, $C_5H_{10}N_2O_4$, auf Natriumalkoholat (in Alkohol) einwirken, so entsteht aus dem Nitrosat durch Abspaltung von HNO_3 ein ungesättigtes Oxim C_5H_9NO , welches in 3 verschiedenen Modificationen (α , β , γ) auftritt. Die Trennung derselben gelang schliesslich auf Grund folgender Erfahrungen: 1) das γ -Oxim ist mit Wasserdampf ungleich schwerer flüchtig als die α - und β -Verbindung und schmilzt auch höher (111°); 2) das α -Oxim (Schmp. 45°) siedet niedriger (83—84° bei 25 mm), löst sich leichter in wässrigem Alkohol und destillirt etwas leichter mit Wasserdampf als das β -Oxim, welches bei 68—69° schmilzt und bei 129—134° (25 mm Druck) siedet. (α - und β -Modification bilden ein hartnäckig flüssig bleibendes Gemisch). Das α -Oxim $CH_2 : C(CH_3) \cdot C(NOH) \cdot CH_3$ bildet Tafeln, liefert ein Dibromid vom Schmp. 58° und zerfällt beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Hydroxylamin und ein Keton C_5H_8O [$= CH_2 : C(CH_3) \cdot COCH_3$], welches bei 98—102° siedet und angenehm riecht. Das β -Oxim (lange Nadeln) hat die Mol.-Formel $(C_5H_9NO)_2$ und liefert ein Dibromid $(C_5H_9NO)_2 Br_2$ (Nadeln vom Schmp. 102°), welches durch alkoholisches Kali in $C_{10}H_{17}N_2O_2 Br$ (Säulen vom Schmp. 87°) verwandelt wird. Das γ -Oxim (Nadeln) ist $(C_5H_9NO)_3$, es liefert ein Bromid $(C_5H_9NO)_3 Br_2$ (Schmp. 82°), welches durch alkoholisches Kali in $C_{15}H_{26}N_3O_3 Br$ (Nadeln vom Schmp. 102°) übergeht. Das β - und das γ -Oxim gehen bei der Vergasung oder noch bequemer durch Berührung mit verdünnter Schwefelsäure (3 Vol. Säure + 2 Vol. Wasser) in α -Oxim über.

Gabriel.

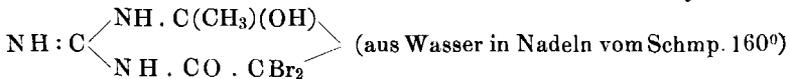
Ueber Rubeanwasserstoffsäure, von O. Wallach (*Lieb. Ann.* 262, 354—364). In vorliegender Untersuchung, welche G. Reinhardt ausgeführt hat, wird gezeigt, dass Rubeanwasserstoffsäure der Wöhler'schen Auffassung entsprechend als geschwefeltes Oxamid d. h. $NH_2 \cdot CS \cdot CS \cdot NH_2$ (nicht $NH : C(SH) \cdot C(SH) : NH$) zu betrachten ist. Erwärmt man nämlich Rubeanwasserstoffsäure mit 2 Mol. eines primären Amins in Alkohol, so entsteht unter Abspaltung von Ammoniak ein Dialkylthioxamid, $(\cdot CS NH R)_2$ (z. B. die Dibenzylverbindung, gelbrothe Krystalle vom Schmp. 115° aus Essigester; Dimethylverbindung, gelbe Krystalle vom Schmp. 140°; Diaethylverbindung, gelbrothe Krystalle vom Schmp. 58°; Diamylverbindung, rothe Prismen, Schmp. 60°); dass diese Körper nun als wahre Oxamidderivate (nicht als $[\cdot C(SH) : NR]_2$) zu betrachten sind, wurde wie folgt erwiesen:

1. In substituirten Oxamiden (z. B. Dibenzylloxamid, $[\text{CO} \cdot \text{NHC}_7\text{H}_7]_2$) lässt sich mittelst Schwefelphosphors der Sauerstoff gegen Schwefel austauschen und die entstandenen Producte sind identisch mit den Dialkylthiamiden aus Rubeanwasserstoffsäure (s. o.); 2. Die aus den Oxamiden mit Chlorphosphor erhältlichen Imidchloride (CCl_2NHR)₂ (z. B. Diäthyl- und Dimethyloxamidchlorid; *diese Berichte* XII, 1063) setzen sich mit Schwefelwasserstoff unter Austritt von 4 HCl zu den obenerwähnten Dialkyloxamiden um. — Schliesslich ist es auch gelungen, wahre Isothiamide der Oxalsäure zu bereiten nach der bereits früher (*diese Berichte* XI, 1591; XIII, 527) angegebenen Methode, nämlich Isodimethyldipropylthioxamid $[\text{C} : (\text{NCH}_3)\text{SC}_3\text{H}_7]_2$ aus Dimethylthioxamid, Natriumäthylat und Propylchlorid, und Iso-tetraäthylthioxamid $[\text{C} : (\text{NC}_2\text{H}_5)\text{SC}_2\text{H}_5]_2$ aus Diäthylthioxamid Natriumäthylat und Jodäthyl; beide sind Oele, welche im luftverdünnten Raume bei 170—175° bezw. 126—129° destilliren. Gabriel.

Ueber die Condensation von Guanidin mit β -Ketonsäureestern, von Julius Jäger (*Lieb. Ann.* 262, 365—372). 8 g Guanidincarbonat werden mit 12 g Acetessigester und 25 ccm Alkohol 4 Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt; der entstandene weisse Niederschlag wird mit Alkohol und Wasser gewaschen und aus heissem Wasser umkrystallisirt, wobei man Prismen von Imidomethyluracil



(Vergl. *diese Berichte* XIX, 220). Es schmilzt bei 270° unter Zerfall, liefert die Salze $\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_3\text{O} \cdot \text{HCl}$ (Spiesse vom Schmp. 295°), $\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_3\text{O} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ (Täfelchen vom Schmp. 180°), $\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_3\text{O} \cdot \text{HNO}_3$ (Nadeln, bei 120° verpuffend) und giebt mit wasserfreiem Brom ein Monobromproduct, $\text{C}_5\text{H}_6\text{BrN}_3\text{O}$ (gelbliches Pulver), während es durch Brom und Wasser in Dibromoximidomethyluracil



übergeht, welches sich durch Erwärmen mit Alkohol in HBrO und und obiges Monobromproduct verwandelt. Aus letzterem werden durch starkes Ammoniak bei 200° geringe Mengen gelblicher, bei 275° schmelzender Nadeln (anscheinend Amidoimidomethyluracil) erhalten. Jodmethyl und Imidomethyluracil geben bei 140° ein Jodhydrat $(\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_3\text{O} \cdot \text{CH}_3)_2\text{HJ}$ in Kryställchen vom Schmp. 212°; das daraus mit Kaliumcarbonat abgeschiedene Methylimidomethyluracil $(\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_3\text{O} \cdot \text{CH}_3)$ krystallisirt aus heissem Wasser in Prismen vom Schmp. 312°, liefert die Salze $\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_3\text{O} \cdot \text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$ und $(\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_3\text{O})_2\text{H}_2\text{SO}_4$ (Schmp. 270°) und liefert beim Erhitzen mit Barythydrat Methylamin.

Aus Guanidincarbonat und Methylacetessigester wird auf analogem

Wege (s. o.) Imidodimethyluracil $\text{NH} : \text{C} \begin{cases} \text{NH} \cdot \text{C}(\text{CH}_3) \\ \text{NH} \cdot \text{C} \text{O} \end{cases} \text{CCH}_3$

erhalten (kuglige Aggregate vom Schmp. 320° ; $\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_3\text{O} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ Schmp. 265° ; $\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_3\text{O} \cdot \text{HNO}_3$ Schmp. 200°). — Imidophenyluracil $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}_3\text{O}$, ein unlösliches amorphes Pulver vom Schmp. 294° , entsteht aus Benzoylessigester und Guanidincarbonat. Gabriel.

Vergärung der Kartoffelstärke durch das Buttersäureferment, von A. Villiers (*Compt. rend.* 112, 536—538). Bei dieser Vergärung (*diese Berichte* XXIV, Ref. 272) tritt neben den das Hauptproduct bildenden Dextrinen zu etwa 3 ‰ ein Kohlenhydrat, Cellulosein, auf, welches sich nach einigen Wochen aus dem Alkohol (der zur Abscheidung der Dextrine gedient hat) in radialfaserigen Krystallen absetzt und aus ziemlich viel warmem Wasser in Krystallen von der Formel $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5 + 1\frac{1}{2} \text{aq})_x$, aus Alkohol als Verbindung $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_6 \cdot \text{C}_2\text{H}_6\text{O} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ anschießt. Es löst sich in Wasser von 15° zu 1.3 pCt., von 70° zu 15—16 pCt., hat $[\alpha]_D = +159^\circ 42'$ (auf entwässerte Substanz bezogen) und vergärt weder, noch reducirt es Fehling'sche Lösung, reagirt nicht mit Phenylhydrazin und wird durch kochende, verdünnte Mineralsäuren sehr langsam völlig in Glucose verwandelt. — Neben dem Cellulosein tritt ein unlösliches Product in amorphem, weissen Flocken auf, welche die Zusammensetzung der Cellulose aufweisen und durch kochende, verdünnte Säuren nur äusserst langsam in Glucose übergehen. — Andere Stärkesorten als die Kartoffelstärke vergären zwar ebenfalls durch Buttersäureferment, doch sind die Producte anscheinend nicht immer identisch.

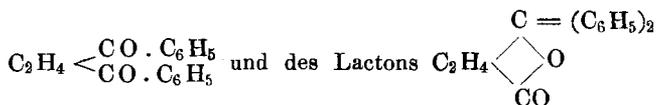
Gabriel.

Ueber Ptomaine, von Oechsner de Coninek (*Compt. rend.* 112, 584—585). Verfasser hat folgende Salze des früher (*diese Berichte* XXIII, Ref. 593) beschriebenen Ptomains dargestellt: $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{N} \cdot \text{HBr}$, weisse, an der Luft sich röthende Nadeln; $(\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{N})_2\text{PtCl}_4$, hellbraune Blättchen vom Schmp. ca. 206° ; $(\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{N})\text{HAuCl}_4$, hellgelbe, in kaltem Wasser unlösliche Fällung. Das Jodmethylat, $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{N} \cdot \text{CH}_3\text{J}$, giebt in warmer, alkoholischer Lösung mit einem Tropfen starker Kalilauge sofort eine lebhaftere Röthung, welche bald braun wird; nach einer Stunde zeigt diese Lösung eine grünlichblaue Fluorescenz.

Gabriel.

Ueber die Chloride der zweibasischen Säuren, von Victor Auger (*Ann. Chim. Phys.* [6] 22, 289—368). Diese Arbeit hatte sich ursprünglich als Ziel nur das Studium des Succinylchlorides und die Beschaffung neuer Beweise für die unsymmetrische Constitution desselben (*diese Berichte* XXI, Ref. 610) genommen. Die Ausdehnung

auf andere Chloride erschien im Verlaufe der Untersuchung nothwendig und die Wahl charakteristischer Vertreter natürlicher Gruppen wurde in Berücksichtigung der gegenseitigen Stellung der beiden Carboxylgruppen getroffen. I. Säuren, welche die beiden Hydroxyle in der γ -Stellung enthalten. Phtalylchlorid. Unter den Thatsachen, welche gegen die unsymmetrische Constitution des Phtalylchlorides angeführt werden können, ist das Verhalten des Chlorides gegen Ammoniak nach Kuhara (*Americ. Chem. Journ.* 3, 26) bemerkenswerth. Zuzufolge den Beobachtungen dieses Chemikers entsteht bei der Einwirkung von trockenem Ammoniak auf Phtalylchlorid Phtalimid in theoretischer Menge; liess er das Chlorid aber auf wässriges Ammoniak einwirken, so bildete sich nur Phtalaminsäure. Bei einem Versuche erhielt er einen bei 192° schmelzenden Körper von der Formel $C_8H_4O_2 \cdot NH$, dessen wiederholt versuchte Darstellung nicht mehr gelang. Verf. nahm das Studium dieser Reaction wieder auf. Die Ergebnisse seiner Versuche, welche denen Kuhara's widersprechen, sind in *diesen Berichten XXI*, Ref. 610 angeführt. — Succinylchlorid. Die Versuche über die Einwirkung von Succinylchlorid auf Benzol in Gegenwart von Chloraluminium, welche zur Synthese des symmetrischen Diacetons

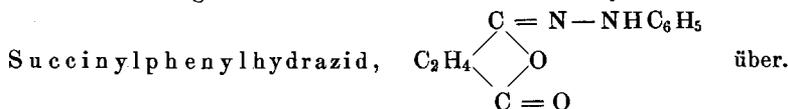


und der aus letzterem sich ableitenden Diphenyl- γ -oxybuttersäure geführt haben, sind an oben bezeichneter Stelle beschrieben, ebenso auch das Verhalten des Succinylchlorides gegen Ammoniak. In beiden Versuchsreihen bildeten die dem symmetrischen Chloride entsprechenden Producte ungefähr 10 pCt. der vom unsymmetrischen ableitbaren.

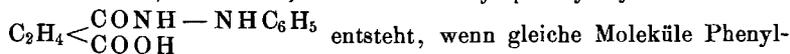
Sulfosuccinyl. Weil bei der Einwirkung von Succinylchlorid auf Schwefelalkalien eine geringe Ausbeute gewonnen wird, wurde zur Darstellung des Sulfosuccinyls die Reaction des Phosphorpentasulfides auf Bernsteinsäure versucht. Beide Substanzen, zu gleichen Theilen innig gemengt, wurden in einer Retorte, die durch einen langen Hals mit einer tubulirten und mit einer langen Abzugsröhre versehenen Vorlage verbunden war, erhitzt, bis die Reaction eingeleitet war. Dieselbe vollzieht sich äusserst lehaft; sobald sie ruhiger wird, erhitzt man den Boden der Retorte von Neuem und treibt den Inhalt in fünf bis zehn Minuten über.

In der Retorte bleibt ein schwammiger Rückstand, in der Vorlage befindet sich eine klare gelbe Flüssigkeit, die mit weissen Krystallen von Bernsteinsäure erfüllt ist. Man saugt die auf 30° erwärmte

Flüssigkeit von den Krystallen ab und destillirt das Filtrat, welches eine kleine Menge Thiophen enthält (siehe Volhard und Erdmanu *diese Berichte* XVIII, 454), im Vacuum. Die Hauptmenge, etwa vier Fünftel, gehen unter 20 mm Druck bei 130°, der Rest bei etwa 155° über. Der erste Antheil besteht aus Sulfosuccinyl (25—30 pCt. der angewandten Bernsteinsäure), der zweite aus Bernsteinsäureanhydrid. — Zur Bestimmung der Stellung des Schwefels im Moleküle wurden die Hydrazine dargestellt. Isothiosuccinophenylhydrazinsäure. Aus der Mischung der Lösungen gleicher Moleküle Phenylhydrazin und Sulfosuccinyl scheiden sich warzenförmige Aggregate der geschwefelten Hydrazinsäure aus. Dieselbe ist unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in kaltem, leicht in heissem Alkohol. In alkoholischer Lösung geht es langsam, bei seinem Schmelzpunkte (120°) sofort unter Ausgabe von Schwefelwasserstoff in unsymmetrisches



Diese Verbindung, welche als weisses, krystallisches Pulver auch erhalten wird, wenn man eine lauwarne wässerige Lösung von Sulfo-succinyl in eine auf dem Wasserbade erwärmte Lösung von Phenylhydrazin giesst, schmilzt bei 216° und kann bei höherer Temperatur ohne zu reichliche Zersetzung destillirt werden. Das Destillat wird von kochendem Alkohol gelöst und krystallisirt daraus in grossen farblosen Blättern, welche bei 155° schmelzen, also bei derselben Temperatur, wie das α -Succinylphenylhydrazin von Hötte (*diese Berichte* XX, Ref. 255). — Succinylphenylhydrazinsäure

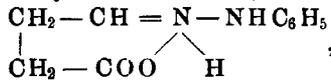


hydrazin und Bernsteinsäureanhydrid in kalter alkoholischer Lösung auf einander wirken. Die bei 110—120° schmelzende Substanz geht unter Abgabe von Wasser in das symmetrische Hydrazid von Hötte über. — Die hier beschriebene Hydrazinsäure kann mit der Thio-succinylphenylhydrazinsäure nicht die gleiche Constitution haben, weil aus dieser ein vom symmetrischen verschiedenes Hydrazin hervorgeht. Verf. ertheilt der Thiosäure deshalb nach Analogie von Wallach's



Reduction des Sulfosuccinyls. Natriumamalgam wirkt auf Sulfo-succinyl ein, ohne Schwefel zu entziehen ($\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{S} + 2\text{Na} + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2\text{SHNa} + \text{NaOH}$). Das Reactionsproduct ist nicht krystallisirbar, geht aber mit Phenylhydrazin eine in kleinen silberglänzenden

Blättchen krystallisirende Verbindung ein, welche der Analyse zufolge das Hydrazid der Aldehydobernsteinsäure,



zu sein scheint. — Säuren, welche die beiden Hydroxyle in der β -Stellung haben. Malonylchlorid $\text{CH}_2 < \begin{array}{l} \text{COCl} \\ \text{COCl} \end{array}$. Die Darstellung dieses Chlorides gelang durch Einwirkung von Thionylchlorid auf Malonsäure. Erhitzt man beide Substanzen in einem mit Rückflusskühler verbundenen Kolben, so löst sich die Malonsäure langsam. Ist die Lösung vollständig, so destillirt man im Vacuum und kühlt die Vorlage mit Eis. Malonylchlorid ist eine farblose Flüssigkeit, welche unter 27 mm Druck bei 58° siedet. Aus 50 g Malonsäure wurden nur etwa 28 g Chlorid erhalten. — Dibenzoylmethan. Lässt man Malonylchlorid in Gegenwart von Chloraluminium direct auf Benzol wirken, so erhält man sehr geringe Ausbeute. Lässt man aber zuvor Malonylchlorid in Gegenwart eines neutralen Lösungsmittels auf einen grossen Ueberschuss von Chloraluminium wirken, so tritt selbst bei gewöhnlicher Temperatur eine lebhaftere Reaction ein, die sich bei 35° vollendet. Auf 1 Mol. Malonylchlorid wird 1 Mol. Chlorwasserstoff entbunden. Die Schwefelkohlenstofflösung enthält Säurechlorid in Verbindung mit Chloraluminium. Wird nun nach Verdunstung des grösseren Theils des Schwefelkohlenstoffes Benzol und Aluminiumchlorid zugegeben, so beginnt von Neuem eine reichliche Entbindung von Chlorwasserstoff. Man erwärmt bis auf 40° und giesst die Masse in kaltes Wasser. Die oben schwimmende Benzollösung enthält Dibenzoylmethan neben einer organischen Aluminiumverbindung. Das Dibenzoylmethan zeigte alle Eigenschaften, die dasselbe kennzeichnen, und liefert somit den Beweis, dass das Malonylchlorid symmetrisch aufgebaut ist. Bei einigen Darstellungen wurde auch die Bildung von Benzoylessigsäure beobachtet. — Aethylmalonsäure. Das Chlorid der Aethylmalonsäure wurde durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die Säure bei gewöhnlicher Temperatur und Destillation im Vacuum erhalten. Es bleibt selbst bei 0° noch flüssig. Mit Benzol in Gegenwart von Chloraluminium bildet es Dibenzoyläthylmethan, eine in farblosen Nadeln krystallisirende Verbindung vom Schmp. 87° . Steigt während der Reaction mit Aluminiumchlorid die Temperatur auf $70-80^\circ$, so entsteht neben dem Diketon noch eine ansehnliche Menge Propylphenylketon und eine noch nicht weiter untersuchte, bei 54° schmelzende Verbindung, welche mit Alkalien schön roth gefärbte Salze liefert. — Methyltoluylmethan, $\text{CH}_3 - \text{CH} < \begin{array}{l} \text{COC}_6\text{H}_4 - \text{CH}_3 \\ \text{COC}_6\text{H}_4 - \text{CH}_3 \end{array}$, durch Einwirkung von Methylmalonylchlorid auf Toluol erhalten, bildet

weisse, bei 192° schmelzende Nadeln. — Die Bildung von Diäthylbenzoyläthylmethan durch Einwirkung von Aethylmalonylchlorid auf Aethylbenzol siehe *diese Berichte* XXIII, Ref. 174 (vergl. auch XXIII, Ref. 143). — Malonylchlorid und seine Homologen gestatten sonach die Darstellung zahlreicher aromatischer Diketone und der von denselben abstammenden gemischten Ketone. — Säuren, welche die beiden Hydroxyle in der γ -Stellung enthalten. Glutarylchlorid. Das Verhalten der Glutarsäure erschien für die vorliegende Arbeit von Bedeutung deshalb, weil die Glutarsäure der Phtalsäure und Bernsteinsäure darin ähnlich ist, dass sie sehr leicht ein Anhydrid bildet, andererseits aber von denselben sich dadurch unterscheidet, dass sie die beiden Hydroxyle nicht in der γ -Stellung enthält. Muss, damit ein unsymmetrisches Chlorid entstehe, der Einwirkung des Phosphorpentachlorides die Bildung eines Anhydrides vorausgehen, auf welcher das Perchlorid des Phosphors nur in der Art wirken kann, dass es ein mit beiden Valenzen an dasselbe Kohlenstoffatom gebundenes Sauerstoffatom wegnimmt, so war ein unsymmetrisches Chlorid der Glutarsäure zu erwarten; ist dagegen die γ -Stellung der Hydroxyle Vorbedingung, so musste ein symmetrisches Chlorid entstehen. — Glutarylchlorid wurde in Benzol gelöst und mit Aluminiumchlorid in kleinen Antheilen versetzt. Das Reactionsproduct wurde in angesäuertes Wasser gegeben und die ausgeschiedene leichtere Schicht mit einer Lösung von Natriumcarbonat gewaschen. Nachdem das Benzol abdestillirt ist, erstarrt der Rückstand zu einer butterartigen Masse, aus welcher farblose, fettglänzende Schüppchen gewonnen werden, die bei $62-63^{\circ}$ schmelzen und in warmem Alkohol, in Aether und Benzin leicht löslich sind. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $C_3H_6(COC_6H_5)_2$. Durch kochende conc. Kalilauge wird die Verbindung nicht angegriffen, sie besitzt also nicht die Natur eines Anhydrides; dagegen bildet sie ein Dioxim von der Formel $C_3H_6(CNOHC_6H_5)_2$, welches in kurzen dicken Nadeln vom Schmp. $149-151^{\circ}$ auftritt. Sonach ist für die Verbindung der Charakter eines Diketons dargethan. — γ -Benzoylbuttersäure, $C_6H_5-COCH_2-CH_2-CO_2H$. Wird die Natriumcarbonatlösung, mit welcher die Benzollösung des Reactionsproductes gewaschen wurde, mit Salzsäure übersättigt, so scheidet sich ein Harz aus, welches in Alkohol haltendem, kochendem Wasser gelöst werden kann, und daraus in langen flachen, äusserst dünnen Nadeln krystallisirt. Die reine Substanz schmilzt bei $125-126^{\circ}$ und entspricht der Formel $(CH_2)_3 \begin{matrix} COC_6H_5 \\ COOH \end{matrix}$. γ -Benzoylbuttersäure bildet ungemein leicht lösliche Alkalisalze und ein schwer lösliches Baryumsalz. — Sebacylsäure (die beiden Hydroxyle in ϑ -Stellung enthaltend). Sebacylchlorid ist eine sehr zähe, farblose Flüssigkeit, welche

im Vacuum ohne Zersetzung destillirt werden kann, unter normalem Drucke aber durch Erhitzen völlig zerstört wird. Lässt man das Chlorid bei 200° auf sebacylsaures Natrium wirken, so lässt sich aus der krystallinischen Masse mit kochendem Benzol Sebacylsäureanhydrid ausziehen. Es krystallisirt in kleinen lichtgelben, zu rundlichen Körnern vereinigten Krystallen, die bei 78° schmelzen. — Wirkt Sebacylchlorid in Gegenwart von Aluminiumchlorid auf Benzol, so entsteht als Hauptproduct Dibenzoyloctan, $C_8H_{16} \begin{matrix} CO C_6H_5 \\ < \\ CO C_6H_5 \end{matrix}$, welches in sternförmig gruppirten Nadeln krystallisirt, die bei $88-89^{\circ}$ schmelzen. Dieses Diketon ist durch besondere Beständigkeit ausgezeichnet; es wird beim Kochen mit wässriger oder alkoholischer Kalilauge kaum angegriffen. Als secundäres Product entsteht bei der erwähnten Reaction Benzoylnonylsäure, $C_8H_{16} \begin{matrix} CO C_6H_5 \\ < \\ COOH \end{matrix}$. Dieselbe wird entweder durch Einwirkung von Benzol auf Sebacylsäureanhydrid gebildet, $C_8H_{16} \begin{matrix} CO \\ < \\ CO \end{matrix} O + C_6H_6 = C_8H_{16} \begin{matrix} CO C_6H_5 \\ < \\ COOH \end{matrix}$, oder durch Zersetzung eines intermediären Chlorides, $C_8H_{16} \begin{matrix} CO C_6H_5 \\ < \\ CO Cl \end{matrix}$. Man gewinnt sie auf gleiche Weise wie die oben beschriebene γ -Benzoylbuttersäure. Sie bildet grosse silberglänzende Blätter, welche bei $78-79^{\circ}$ schmelzen. — Es scheint sonach begründet, dass Bernsteinsäure und Phtalsäure unsymmetrische Chloride liefern und dass das Sulfosuccinyl ein Analoges des Thiophthalides ist. Dagegen scheint die Fähigkeit, unsymmetrische Chloride zu bilden, auf diejenigen Säuren beschränkt zu sein, welche die Carboxylgruppe in der γ -Stellung enthalten.

Schertel.

Industrielle Bereitung der Milchsäure, von Georges Jacquemin (*Bull. soc. chim.* [3] 5, 294—298). Das Milchsäureferment bedarf zu seiner Entwicklung zuckerhaltiger und stickstoffhaltiger Substanzen und Nährsalze, des Zutrittes von Luft und eines beständig neutralen Mittels. Als solches dient der durch Diastase verzuckerte Malzaufguss. Derselbe wird bei 50° hergestellt, um die Bildung von Maltose zu begünstigen und die von Dextrin einzuschränken; später wird die Temperatur auf 65° gesteigert und zuletzt zum Sieden erhitzt. Der Würze, welche mehr stickstoffhaltige und mineralische Substanzen erhält, als der Lebensprocess der Hefe erheischt, wird noch eine Lösung von Maltose und Glykose oder geklärter Rübensaft zugegeben. Darauf wird sie mit Calciumcarbonat versetzt und reines Milchsäureferment eingesäet. Die Gährung erfolgt bei 45° in mit dichter Leinwand bedeckten Kufen oder so vorgerichteten Gefässen, dass ein genügender Zutritt filtrirter Luft stattfindet. Nach Beendigung der Gährung werden die noch vorhandenen eiweissartigen Stoffe

durch Tannin gefällt und darauf das milchsaure Calcium durch Eindampfen und Krystallisation gewonnen.

Schertel.

Ueber Benzylidenbiuret und Chlorbenzylidenthioibiuret, von John J. Abel (*Americ. Chem. Journ.* 13, 114—119). Angeregt durch die Arbeit von E. Lüdy (*diese Berichte* XXII, Ref. 579) versuchte Verfasser eine in Wasser oder Alkohol unlösliche Harnstoffverbindung durch Einwirkung von Benzalchlorid auf Harnstoff zu gewinnen. Es wurde Benzylidenbiuret erhalten, welches zur Bestimmung von Harnstoff zwar nicht tauglich ist, aber doch näher untersucht wurde. Die Vereinigung beider Substanzen erfolgt bei 198—200° nach der Gleichung $C_6H_5CHCl_2 + 3CON_2H_4 = C_9H_9N_3O_2 + 2NH_4Cl + CNOH$. Das Biuret krystallisirt aus heissem Wasser entweder in grossen, glänzenden, rhombischen Prismen oder in Büscheln feiner Nadeln; ihre Zusammensetzung wurde durch Analyse und das Moleculargewicht nach Raoult's Methode festgestellt. Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 258°; bei derselben Temperatur tritt auch Zersetzung ein. Die Substanz ist schwer löslich in Phenol, heissem Wasser und Alkohol, sehr wenig in Aether und Chloroform. Die wässrige Lösung wird durch die meisten Metallsalze gefällt. Es liess sich nicht feststellen, ob das Benzyliden zwei Wasserstoffatome derselben Amidgruppe vertrete oder nicht. Wird Benzylidenbiuret mit Barytwasser gekocht, so spaltet es sich nach der Gleichung $C_9H_9N_3O_2 + 3H_2O = C_6H_5CHO + CON_2H_4 + NH_4OH + CO_2$. — Benzalchlorid und Schwefelharnstoff wirken heftig aufeinander. Lässt man die Reactionstemperatur 150° nicht überschreiten, so erhält man eine röthlichgelbe, körnige Masse, aus welcher man eine schneeweisse, krystallische Verbindung der Zusammensetzung $C_9H_{10}ClN_2S_3$ gewinnt ($C_6H_5CHCl_2 + 2CSN_2H_4 = C_9H_{10}ClS_2N_3 + NH_4Cl$). Die Formel der vom Verfasser Chlorbenzylidenthioibiuret genannten Verbindung wurde durch Analyse und Moleculargewichtsbestimmung (nach Raoult) ermittelt. Brodsky's Benzylidenbiuret wird bei der Reaction nicht gebildet. Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Schertel.

Ueber den Eintritt der Halogene in die aromatischen Kohlenwasserstoffe, von G. Errera (*Gazz. chim.* XXI, 103—110). Verfasser hatte früher (*diese Berichte* XXI, Ref. 85) sowohl beim Bromiren von Benzylchlorid als auch beim Chloriren von Parabromtoluol ein aus Parabrombenzylchlorid und Parabrombenzylbromid bestehendes Gemenge erhalten. Neuerdings (*diese Berichte* XXIII, Ref. 657) kommt Srpek zu abweichenden Resultaten, indem ihm seine Analysen neben der Anwesenheit jener Verbindungen auch diejenige eines höher als zweifach substituirten Toluols, sowie diejenige einer im Kern chlorirten Verbindung ergeben haben. Verfasser muss nach Wieder-

[23*]

aufnahme seiner früheren Versuche die damaligen Resultate aufrecht erhalten, da sich einerseits aus den Analysen von Srpek selbst, im Gegensatz zu diesem, die Anwesenheit eines mehr als zweifach substituirten Toluols nicht herausrechnen lässt, andererseits die Analysen eines Präparates von mittlerem Schmelzpunkt (49°) ergaben, dass alles Chlor in demselben in der Seitenkette vorhanden war. Das Vorhandensein von im Kern chlorirten Producten ist für die niedrigst schmelzenden und die flüssigen Reactionsproducte möglich, aber wenig wahrscheinlich.

Foerster.

Ueber die aus Amidobenzoëssäuren und Acetessigäther entstehenden Producte, von G. Pellizzari (*Atti d. R. Acc. d. Lincei*, Rndct. 1890, II. Sem., 332—335). Metaamidobenzoëssäure wirkt analog dem Anilin auf Acetessigäther nach zwei verschiedenen Richtungen ein. Kocht man gleiche moleculare Mengen der beiden Körper mit der gleichen Menge Alkohol am Rückflusskühler, so erhält man unter Wasseraustritt Aethylcrotonamidobenzoëssäure, $\text{CH}_3\text{C}(\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H}) = \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, durchsichtige, weisse Prismen vom Schmp. 137°, welche in Alkohol und Aether leicht löslich sind und durch Wasser zum Theil schon in der Kälte, rasch und glatt in der Wärme durch Wiedereintritt eines Moleküls Wasser gespalten werden. Erwärmt man Metaamidobenzoëssäure mit Acetessigäther in gleichen molecularen Mengen, so tritt ein Molekül Alkohol aus, und man erhält Metaacetylacetamidobenzoëssäure, $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CONH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H}$, welche man, nachdem durch Aether unangegriffenes Ausgangsmaterial entfernt ist, aus Alkohol umkrystallisirt; die Säure bildet weisse Krystalle vom Schmp. 172—173°, ihr Silbersalz ist amorph. Weder bei dieser noch bei der vorhergehenden Säure glückte es, analog den entsprechenden Anilinverbindungen durch Condensation zu Chinolinderivaten zu gelangen. Anthranilsäure giebt mit Acetessigäther nur eine Verbindung, nämlich Orthoacetylacetamidobenzoëssäure, welche aus Alkohol in weissen Nadeln krystallisirt; dieselben schmelzen unter Zersetzung bei 160°.

Foerster.

Physiologische Chemie.

Ueber das Myohämatin, von C. A. Mac Munn (*Zeitschr. f. physiol. Chem.* 13, 497—499). Verfasser hält, entgegen den Ansichten von L. Levy (s. diese Ber. XXIV, Ref. 279), an seiner Meinung fest, dass die Histohämatine ebenso, wie das Myohämatin; als besondere Mutterpigmente mit ähnlichen respiratorischen Eigenschaften, wie Hämoglobin,