

Wendet man statt Kaliumgoldchlorid Lithiumgoldchlorid an, so lässt sich das unter denselben Bedingungen entstehende Schwefelungsproduct durch Alkohol leicht vom Chloralkali trennen. Schwefelkohlenstoff entzieht dem Körper keine Spur Schwefel; die Analyse der Verbindung ergab Zahlen, welche scharf auf die Formel Au_2S_3 stimmen; es dürfte somit die Auffindung dieses bisher unbekanntes Goldsulfids (vergl. Krüss und Hoffmann *diese Berichte* XX, 2704) gelungen sein. Wendet man wasserfreies Lithiumgoldchlorid an, so bedarf es keiner Abkühlung, sondern die Reaction verläuft auch bei gewöhnlicher Temperatur im gewünschten Sinne. Das Goldsulfid Au_2S_3 ist ein schwarzes, graphitähnliches, amorphes Pulver, welches sich bei 200^0 — 205^0 in seine Bestandtheile zersetzt.

Foerster.

Chemische Analyse des bei Collescipoli bei Terni am 3. Februar 1890 gefallenen Meteorsteines, von G. Trottorelli (*Gazz. chim.* XX, 611—615). Der Meteorstein hatte im Innern eine aschgraue Farbe und war von zahlreichen metallischen Flittern durchsetzt. Beim Pulvern der Masse war ein Geruch wie nach verbrennendem Schiesspulver bemerkbar. In Wasser waren 0,13 pCt. löslich. Beim Uebergiessen mit Salzsäure brauste die Substanz auf; in den entweichenden Gasen konnte die Anwesenheit von schwefliger Säure konstatirt werden. Die Analyse des Meteorsteins ergab auf 100 Theile: Flüchtige Stoffe 2.1, Na_2O 10.39, SiO_2 31.06, CaO 0.12, Al_2O_3 0.93, MgO 0.02, Pd 0.77, Mn 1.01, Fl 40.98, Ni 1.54, Cr 0.56, S 7.68 Theile; ausserdem waren kleine Mengen Phosphor, sowie Spuren Co, Pb, Sb, Sn, K, Li, SO^2 und Cl vorhanden. Von den flüchtigen Stoffen, deren Menge durch Glühen der Substanz mit Ammoniumcarbonat ermittelt wurde, kommen 0.56 auf durch Benzol dem Meteorstein zu entziehende kohlenstoff- und wasserstoffhaltige Körper. Das Palladium wurde durch Ueberführung in sein Jodid nachgewiesen.

Foerster.

Organische Chemie.

Ueber Isonitrostearinsäure, von Ad. Claus und O. Pfeiffer (*Journ. f. prakt. Chem.* 43, 161—176). Die Säure wird dargestellt, indem eine Eisessiglösung von 100 g Stearinsäure nach allmählichem Zusatz von 250 g rauchender Salpetersäure mehrere Tage hindurch im Sieden erhalten wird; die Ausbeute beträgt dann gegen 60 pCt. Wiederholt mit Wasser ausgekocht und eventuell zur Entfernung von Stearin-

säure in Alkohol aufgenommen, bildet dieselbe eine butterähnliche Masse von der Zusammensetzung $C_{18}H_{35}NO_4$. Die Isonitrostearinsäure ist eine starke zweibasische Säure, deren Molekül zwei durch Metalle ersetzbare Wasserstoffatome enthält. Von den, übrigens nicht im krystallisirten Zustand erhaltenen Salzen sind die mit alkalischen Erden und mit den Schwermetallen in Wasser unlöslich. Da die Nitrosäure bei der Reduction keine Amidosäure liefert, sondern Ammoniak abspaltet, so wollen sich die Verfasser über die Bindungsart der Stickstoff-Sauerstoffgruppe vorläufig nicht aussprechen.

Schotten.

Ueber Pikryl- und α -Dinitrophenyl- α - und β -Naphtylhydrazine sowie einige Derivate derselben, von C. Willgerodt und Fr. Schulz (*Journ. f. prakt. Chem.* 43, 177—189). Die Pikrylnaphtylhydrazine, durch Einwirkung molecularer Mengen Hydrazin oder Hydrazinchlorhydrat auf alkoholische Pikrylchloridlösung dargestellt, existiren in zwei Modificationen, deren labile, gelbe, amorphe sich durch Erwärmen in die stabile, rothe, krystallinische überführen lässt; die labile Modification bildet sich, wenn bei der Darstellung die Temperatur von 40° nicht überschritten wird. Rothcs, stabiles Pikryl- α -naphtylhydrazin zersetzt sich bei 176° und geht bei 140° aus der gelben Modification hervor; rothes Pikryl- β -naphtylhydrazin geht schon bei 100° aus der labilen Form hervor. Die Isomerieen werden von den Autoren als stereochemische aufgefasst. Chromsäure in Eisessiglösung verwandelt die Pikrylhydrazine in Pikryl- α -azonaphtalin und Pikryl- β -azonaphtalin, kochender Eisessig in Dinitronitrosophenyl- α - und β -azonaphtalin, Alkohol in geschlossenen Röhren bei 120° in Dinitrosonitrosophenyl- α - und β -azonaphtaline. — Dinitrophenylhydrazine entstehen nur dann, wenn man *o-p*-Dinitrochlorbenzol mit 2 Mol. Hydrazin in neutralen Lösungsmitteln behandelt. Es wurden dargestellt: *o-p*-Dinitrophenyl- α - und β -naphtylhydrazin in je nur einer, der rothen, stabilen Modification; ferner die Dinitrophenylazonaphtaline, die Nitronitrosophenylazonaphtaline und die Dinitrosophenylazonaphtaline. Die nach Raoult'scher Methode ausgeführten Moleculargewichtsbestimmungen mit Naphtalin als Lösungsmittel ergaben, dass die besprochenen Körper Derivate der einfachen Nitrohydrazoverbindungen sind.

Schotten.

Zur Kenntniss der Substitutionsproducte des Isochinolins, von A. E. Dinger und E. Bossung (*Journ. f. prakt. Chem.* 43, 190—200). Monobromisochinolin, Schmp. $130—135^\circ$, mit dem Bromatom im Pyridinkern, erhält man durch Erhitzen von freiem oder bromwasserstoffsauerm Isochinolindibromid und ferner durch Erhitzen von salzsaurem Isochinolin mit Brom im Rohr, neben höher bromirten

Producten. Monobromisochinolinjodmethylat schmilzt bei 233°, Monobromisochinolinbenzylchlorid bei 115°, das mit einem Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure in der Kälte hergestellte Nitrobromisochinolin bei 173°, ein aus den sauren Mutterlaugen des letzteren durch Ammoniak gefälltes Isomeres bei 158°. Dem ersteren Nitrobromchinolin entspricht ein bei 136° schmelzendes Amidobromisochinolin, welches bei der Behandlung mit salpetriger Säure und weiter mit Kupferbromür in Dibromisochinolin, Schmp. 138°, übergeht.

Schotten.

Zur Kenntniss der Bromnitrobenzoësäuren von Ad. Claus und W. Scheulen (*Journ. f. prakt. Chem.* 43, 200—207). Durch Nitriren des *m*-Bromacetanilids wird 3-Brom-4-Nitroacetanilid neben dem mit Wasserdampf flüchtigen, in Chloroform und Benzol löslichen 3-Brom-6-Nitroacetanilid erhalten. Das aus der ersteren Acetverbindung mit Hilfe von Schwefelsäure abgespaltene *m*-Brom-*p*-Nitroanilin, Schmp. 172°, wird durch die Diazoverbindung in *m*-Brom-*p*-nitrobenzonnitril, Schmp. 104°, und weiter in die *m*-Brom-*p*-nitrobenzoësäure übergeführt. Dieselbe krystallisirt aus Wasser in farblosen Nadeln, Schmp. 197°. In analoger Weise wurde *p*-Brom-*o*-Nitroanilin durch die Diazoverbindung und das *p*-Brom-*o*-nitrobenzonnitril, Schmp. 99°, in die *p*-Brom-*o*-nitrobenzoësäure, Schmp. 163°, verwandelt und letztere in Eisessiglösung durch Zinnchlorür in *p*-Brom-*o*-amidobenzoësäure, Schmp. 222°. Von allen drei Säuren wird eine Anzahl von Salzen beschrieben.

Schotten.

Ueber Formyl- und Oxalyl-Derivate des *o*-Amidobenzamids, von E. Knape (*Journ. f. prakt. Chem.* 209—231). Lässt man auf 1 Mol. *o*-Amidobenzamid 1.5 Mol. 95 procentige Ameisensäure einwirken, so entsteht das *diese Berichte* XVIII, Ref. 190, bereits erwähnte, bei 123° schmelzende Formyl-*o*-Amidobenzamid; wendet man aber nur 1 Mol. Ameisensäure an, so resultirt hauptsächlich Formyl-Di-*o*-amidobenzamid, C₁₅H₁₆N₄O₃. Dasselbe zerfällt beim Erhitzen über seinen Schmelzpunkt (135°) in das mit dem Griess'schen Carbidamidobenzoyl identische Anhydroformyl-*o*-amidobenzamid oder δ-Oxychinazolin (Schmp. 211—212°) und *o*-Amidobenzamid; bei der Behandlung mit Kali und Jodmethyl liefert es, ebenso wie das δ-Oxychinazolin, das bei 71° schmelzende γ-Methyl-δ-oxychinazolin, welches letztere auch aus Formylamidobenzmethylamid, Schmp. 111—112°, durch Wasserabgabe entsteht. — Beim Erhitzen von *o*-Amidobenzamid mit Jodmethyl und Methylalkohol im Rohr entsteht Dimethyl-*o*-amidobenzamid, Schmp. 139—140°, und Methyl-*o*-amidobenzamid, Schmp. 160°. Die Formylverbindung des letzteren liefert beim Erhitzen über den Schmelzpunkt (113°) eine dem

γ -Methyl- δ -oxychinazolin isomere, bei 123⁰ schmelzende Methylverbindung. — Bei der Einwirkung von Oxalsäureestern auf *o*-Amidobenzamid bildet sich, weil sowohl die Carboxylgruppen als auch die Amidgruppen in Reaction treten, eine Reihe von Umsetzungsproducten, deren Trennung nicht gelungen ist. Mischt man alkoholische Lösungen von *o*-Amidobenzamid und Oxalestern in der Kälte, so bilden sich Verbindungen durch Addition von 2 Mol. Amid mit 1 Mol. Ester.

Schotten.

Beiträge zur Kenntniss der Alizarinsulfosäuren und der Ueberführung der Anthrachinon- α - und β -Disulfosäure in Flavo- und Anthrapurpurin, von Robert E. Schmidt (*Journ. f. prakt. Chem.* 43, 232—237). Vergl. die Beschreibungen der Patente No. 50164, 50708, 56951, 56952 und *diese Berichte* XXIII, Ref. 165 und 221.

Schotten.

Ueber neue Farbstoffe der Anthrachinonreihe von Robert E. Schmidt (*Journ. f. prakt. Chem.* 43, 237—246). Verfasser skizzirt den Inhalt einer ganzen Reihe von Patentanmeldungen der Farbfabriken vorm. Bayer & Co., über welche, soweit sie zu Ertheilungen von Patenten führen, im Laufe des Jahres an dieser Stelle referirt werden wird.

Schotten.

Ueber neue Farbstoffe der Anthrachinonreihe, von L. Gattermann (*Journ. f. prakt. Chem.* 43, 246—252). Das durch Behandlung von Alizarin mit rauchender Schwefelsäure und nachherige Zersetzung der Sulfoverbindung durch heisse Salzsäure erhaltene, Alizarinbordeaux genannte Tetraoxyanthrachinon ist mit dem von Liebermann aus der Hemipinsäure dargestellten Chinalizarin identisch. Es liefert beim Nitriren ein in dunkeln, metallisch-grün glänzenden Nadeln krystallisirendes Mononitroderivat, welches sich durch Zinnchlorür zu einem ähnlichen krystallisirenden, aber durch ein leicht lösliches Natronsalz unterschiedenen Amidoderivat reduciren lässt. Bordeaux selbst liefert bei der Reduction mit Zinnchlorür einen braunen Farbstoff. Das Chinalizarin liefert bei der angegebenen Behandlung dieselben Producte, wie das Alizarin. Bei der Einwirkung von Braunstein auf eine schwefelsaure Lösung von Bordeaux entsteht ein Pentaoxyanthrachinon und bei der Einwirkung von Schwefelsäure bei 200⁰ auf Bordeaux oder von Schwefelsäureanhydrid bei ca. 30⁰ auf Anthrachinon entsteht ein Hexaoxyanthrachinon, während bei der Behandlung von Purpurin mit rauchender Schwefelsäure nur eine Hydroxylgruppe hinzutritt unter Bildung eines neuen Tetraoxyanthrachinons. Schotten.

Ueber die (4,5) Dichlorphtalsäure und einige Derivate des *o*-Xylols, von Ad. Claus und C. Groneweg (*Journ. f. prakt. Chem.* 43, 252—259). Die 4,5-Dichlorphtalsäure (*diese Berichte* XVIII, 1370) bildet ein bei 143⁰ schmelzendes Anhydrid; ihre Alkalisalze

sind in Wasser ausserordentlich leicht löslich, weniger löslich das mit 4 Mol. aq. krystallisirende Calciumsalz und noch weniger, wenn auch immer noch in heissem Wasser ziemlich leicht, das mit 2 Mol. aq. krystallisirende Baryumsalz. Bei der Destillation mit Natronkalk liefert die Säure *o*-Dichlorbenzol, allerdings in nur geringer Menge. Als 4,5-Dichlorphtalsäure weist sich die in Rede stehende Säure durch die später zu veröffentlichende Ueberführung des Dinitrodichlorxylois in Dichlor-*o*-xylochinon aus. Beim Chloriren von *o*-Xylol haben die Verfasser neben dem 4,5-Dichlor-1,2-Xylol nur ein bei 195° siedendes 4-Chlor-1,2-Xylol erhalten, welches von warmer conc. Salpetersäure in 5-Nitro-4-Chlor-1,2-Xylol, Schmp. 73°, von Brom in Chloroformlösung in 5-Brom-4-Chlor-1,2-Xylol, Schmp. 75°, übergeführt wird. Letzteres liefert beim Erwärmen mit rauchender Salpetersäure ein bei 223° schmelzendes Nitrobromchlorxylois. 4,5-Dichlor-3-Brom-*o*-xylois, durch Bromiren des Dichlorxylois dargestellt, schmilzt bei 90°. Durch Oxydation des Bromchlorxylois wurde eine bei 205° schmelzende 5-Brom-4-Chlor-*o*-phtalsäure erhalten.

Schotten.

Ueber die Einwirkung von Alkalien und Aminen auf halogensubstituirte Chinone, von F. Kehrmanu (*Journ. f. prakt. Chem.* 43, 260—267). Ein Uebergang der β -Chinonäther in α -Hydrochinonäther bei der Reduction mit Zinnchlorür, wie er früher (*diese Berichte* XXIII, Ref. 110) irrthümlich beobachtet worden war, findet nicht statt. Während Anilin das α -Diäthoxydichlorchinon in *p*-Dianilido-*p*-dichlorchinon überführt, resultirt bei der Einwirkung des Anilins auf den isomeren β -Aether das bei 232° schmelzende Chloräthoxydianilidochinon, in conc. Schwefelsäure mit violetter Farbe löslich; bei der Einwirkung von Dimethylamin das bei 90° schmelzende Tetramethyldiamidochloräthoxychinon, von Methylamin das Dimethyldiamidochloräthoxychinon, Schmp. 210°. In den β -Aethern dürften demnach die Aethoxygruppen und damit auch die Chloratome nicht in Parastellung stehen. Alkoholisch-wässrige Kalilauge verwandelt den β -Aether in Chloräthoxy-*p*-dioxychinon, Schmp. 169°. Die beschriebenen Chloranilsäureäther dokumentiren sich auch dadurch als echte Chinonderivate, dass sie sich mit den zugehörigen Hydrochinonen in molecularen Verhältnissen zu Chinhydrone vereinigen, welche sich durch schön rothe Farbe und hervorragende Krystallisationsfähigkeit auszeichnen. Es wurden dargestellt: Tetrachlortetramethoxychinhydrone und die entsprechende Aethylverbindung.

Schotten.

Neue Pyridinverbindungen, von Raoul Varet (*Compt. rend.* 112, 622 — 623). Durch Auflösen der betreffenden Metallhalogenide in heissem Pyridin und Erkaltenlassen der Lösung wurden folgende

Körper erhalten: $\text{Zn Br}_2 \cdot 2 \text{C}_5 \text{H}_5 \text{N}$, Nadeln, $\text{Ni Br}_2 \cdot 4 \text{C}_5 \text{H}_5 \text{N}$, grünes Pulver, $\text{Cu Br}_2 \cdot 6 \text{C}_5 \text{H}_5 \text{N}$, dunkelgrüne Kryställchen und $\text{AgJ} \cdot \text{C}_5 \text{H}_5 \text{N}$, Krystallwärrchen. — $\text{Ag Br} \cdot \text{C}_5 \text{H}_5 \text{N}$, (Nadeln), bildet sich nicht in der Wärme, sondern, wenn man ein Gemisch der Componenten im Dunkeln stehen lässt. (Vergl. auch *diese Berichte* XXIV, Ref. 303.) Gabriel.

Ueber den Ursprung der höheren Alkohole im Rohsprit, von P. L. Lindet (*Compt. rend.* 112, 663 — 666). In Uebereinstimmung mit seiner früheren Angabe (*diese Berichte* XXIV, Ref. 303), der zufolge die höheren Alkohole das Product einer secundären Gährung sind, hat Verfasser gefunden, dass die höheren Alkohole in geringerem Betrage entstehen, wenn man die Gährung durch Vermehrung des Hefezusatzes oder durch Zusatz von sterilisirtem Braumalz (Delbrück) beschleunigt oder den Gährprocess bei den günstigsten Temperaturen (vergl. *diese Berichte* XXI, Ref. 734) verlaufen lässt. Gabriel.

Ueber die Verbindungen des Anilins mit Chromsäure, Chlorsäure und Ueberchlorsäure von Ch. Girard und L. L'Hôte (*Ann. Chim. Phys.* [6] 22, 401 — 406). Vermischt man gleiche Volumina der gesättigten, möglichst weit abgekühlten Lösungen von Kaliumbichromat und Anilinchlorhydrat, so beobachtet man die Bildung zahlreicher gelber Krystalle. Man saugt die Krystallmasse auf dem Trichter durch eine Pumpe ab, wäscht rasch mit wenigem Wasser chlorfrei, bringt die Krystallmasse auf eine poröse Porcellanplatte und lässt im Vacuum über Schwefelsäure trocknen. Das Anilinbichromat bildet klinorhombische Prismen, die sehr stark polarisiren; es ist wenig löslich in Wasser, (4.63 g in 1 Liter). Feucht wird es von Luft und Licht stark verändert. Bei etwa 108° entzündet es sich, durch Schlag und Stoss detonirt es. Mit Schwefelsäure oder rauchender Salpetersäure befeuchtet, beginnt es zu verbrennen. Durch die Behandlung mit warmem Wasser entstehen violette Farbstoffe. — Anilinchlorat scheidet sich in krystallischen Nadeln aus, sobald man Chlorsäure in farbloses Anilin eingiesst; auch durch Umsetzung zwischen Anilinchlorhydrat und Natriumchlorat kann es in grossen Mengen gewonnen werden. Das Salz ist sehr löslich in Wasser und entzündet sich, wenn es mit rauchender Salpetersäure oder conc. Schwefelsäure befeuchtet wird. — Anilinperchlorat, aus Ueberchlorsäure und Anilin dargestellt, bildet getrocknet glänzende Blättchen, die an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur sehr beständig sind. Schertel.

Zersetzung einiger Diazoverbindungen des Naphtalins mit Alkohol, von W. R. Orndorff und F. L. Kortright (*Amer. Chem. Journ.* 13, 153 — 164). α -Diazonaphtalinsulfat. 10 g α -Naphtylamin, mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührt, werden mit 40 g conc. Schwefelsäure versetzt und im Mörser innig verrieben.

In diese Mischung leitet man nitrose Dämpfe aus Arsenrioxyd und Salpetersäure, solange Absorption stattfindet; dabei kühlt man das Gefäss durch Einstellen in Eiswasser und rührt die Mischung unangesezt, solange Salpetersäure aufgenommen wird. Hierauf filtrirt man die Flüssigkeit rasch, saugt ab, behandelt das Filtrat mit Aetheralkohol und kühlt in einer Kältemischung bis alles Diazonaphtalinsulfat auskrystallisirt ist. Die Krystalle werden mit Alkohol und Aether gewaschen und zwischen Filtrirpapier getrocknet. Die Ausbeute beträgt 79 pCt. der theoretischen. Das α -Diazonaphtalinsulfat krystallisirt in lichtgelben flachen Nadeln. Es ist sehr löslich in Wasser, nur wenig in Alkohol und unlöslich in Aether. Am Licht wird es rasch grün; bei 115° verpufft es mit Hinterlassung eines verkohlten Rückstandes. Die Bestimmung der Schwefelsäure ergab ein mit der Formel $C_{10}H_7N_2HSO_4$ übereinkommendes Ergebniss. — Die Zersetzung des α -Diazonaphtalinsulfates mit Alkohol erfolgt unter Bildung von Aldehyd in der Weise, dass etwa 40 pCt. des Diazosulfates in Naphtalin und 23 pCt. in α -Aethoxynaphtalin verwandelt werden. Diese von Schaeffer zuerst dargestellte Verbindung (*Lieb. Ann.* 152, 286) siedet bei 277° und hat bei 0° das spec. Gew. 1,0746. Am Licht wird es grün. Zersetzt man α -Diazonaphtalinsulfat durch Kochen mit Wasser, so entsteht neben einem rothen Farbstoff und theerartigen Producten α -Naphtol. — Darstellung von β -Diazonaphtalinsulfat. Diese Verbindung wurde aus käuflichem β -Naphtylamin auf dieselbe Weise erhalten wie das entsprechende Derivat des α -Naphtylamins. Doch muss man concentrirte Schwefelsäure etwa im vierfachen Gewichte des Naphtylamins anwenden, weil sonst das schwerer lösliche Nitrat des Diazonaphtalins auskrystallisirt. Das β -Diazonaphtalinsulfat ist in Wasser löslich und krystallisirt daraus auf Zusatz von Alkohol und Aether in flachen gelben Nadeln. Am Lichte geht die Farbe rasch in Grün und zuletzt in Dunkelbraun über. Bei 115° explodirt es schwach. Beim Kochen mit Alkohol liefert es etwa 7 pCt. seines Gewichtes Naphtalin, 30 pCt. Aethyläther von β -Naphtol und eine geringe Menge β -Naphtol. β -Aethoxynaphtalin krystallisirt in farblosen, schimmernden Tafeln, die bei 37° schmelzen und am Lichte braun werden. Durch Wasser wird β -Diazonaphtalinsulfat in β -Naphtol zersetzt, nebenbei wird rother Farbstoff und eine theerähnliche Substanz gebildet. Lässt man das β -Diazosulfat mit einem grossen Ueberschusse von 40procentiger Salzsäure mehrere Wochen in der Kälte stehen, so findet man das Gefäss mit feinen Krystallen erfüllt. Uebersättigt man die Lösung mit Natron und destillirt mittelst Dampf, so geht β -Chlornaphtalin — etwa 50 pCt. des Sulfates — über; auch beträchtliche Mengen β -Naphtol entstehen. — β -Diazonaphtalinnitrat. β -Naphtylamin wird in einem Mörser mit Wasser verrieben und zu der gekühlten Masse das gleiche

Gewicht Salpetersäure (1.426 spec. Gew.) zugegeben. Man leitet sodann nitrose Dämpfe ein, filtrirt den Niederschlag, löst ihn in Wasser, welches 40° warm ist, fügt zu dieser Lösung Alkohol und lässt abkühlen. Man erhält etwa 53 pCt. der berechneten Menge des Nitrates in Krystallen. Das β -Diazonaphtalin ist bei gewöhnlicher Temperatur löslich in Wasser und scheidet sich daraus durch Abkühlung in harten, warzigen Krystallen aus. Aus der mit Alkohol und Aether versetzten wässrigen Lösung krystallisirt es in flachen gelben Nadeln. Am Lichte zersetzt es sich und wird roth. Durch Schlag oder Erwärmen auf 100° explodirt es heftig. Beim Erhitzen des Nitrates mit Alkohol werden etwa 26 pCt. desselben in β -Aethoxynaphtalin und 7 pCt. in Naphtalin verwandelt; ausserdem werden kleine Mengen α -Nitro- β -naphtol und $\alpha_1\alpha_4$ -Dinitro- β -naphtol gebildet. Die Zersetzung des Diazonitrates durch Wasser erfolgt unter Bildung von β -Naphtol. — Für das β -Aethoxynaphtalin wurde der Schmelzpunkt bei 37° festgestellt, während Schaeffer 33° angiebt.

Schertel.

Die Reactionen des Natriumalkoholates mit Tribromdinitrobenzol und Tribromtrinitrobenzol, von C. Loring Jackson und W. H. Warren (*Amer. Chem. Journ.* 13, 164—193). Die Arbeit wurde unternommen, um Thatsachen zu gewinnen, durch welche die bei der Bildung von Bromdinitrophenylmalonsäureester und ähnlicher Verbindungen stattfindende Substitution von Brom durch Wasserstoff (siehe *diese Ber.* XXII, 990a, 1232a) erklärt werden könne. Einwirkung von Natriumäthylat auf Tribromdinitrobenzol in der Kälte. 20 g Tribromdinitrobenzol, gelöst in einer Mischung von 40 ccm Benzol und 90 ccm absolutem Alkohol, wurden mit einer alkoholischen Lösung von Natriumäthylat (3.4 g Natrium) versetzt und einige Tage in verkorkter Flasche stehen gelassen. Die Flüssigkeit war rothbraun geworden und eine beträchtliche Menge fester Substanz hatte sich ausgeschieden. Dieselbe wurde filtrirt, das Bromnatrium auf dem Filter mit Wasser gelöst und der unlösliche Rückstand später mit dem Hauptproducte vereinigt, welches sich aus dem Filtrate durch freiwillige Verdunstung des Lösungsmittels ausschied. Man wäscht es mit Wasser und lässt es aus heissem Alkohol krystallisiren bis es unverändert bei 184° schmilzt. Es bildet dann ziemlich dicke flache bisweilen einen Centimeter lange gelblich-weiße Nadeln, deren Zusammensetzung der Formel $C_6HBr(C_2H_5O)_2(NO_2)_2$ entspricht. Die Verbindung ist also der Diäthyläther des Bromdinitroresorcins. Schwefelsäure, Salpetersäure und Salzsäure sind in der Kälte wie in der Wärme ohne merkliche Einwirkung auf denselben. Die Ausbeute an dieser Verbindung beträgt nur etwa 28 pCt. der theoretischen. Die alkoholische Mutterlauge hinterliess beim Verdampfen noch einen zähen halbflüssigen Rückstand, welcher nach einigen Wochen

erstarre und ein Gemenge verschiedener Substanzen darstellt, deren Untersuchung noch nicht beendet ist. — Einwirkung von Natriumäthylat auf Tribromdinitrobenzol in der Wärme. Eine Lösung von 10 g Tribromdinitrobenzol in 20 ccm Benzol wurde mit einer Lösung von Natriumäthylat, aus 45 ccm Alkohol und 1.7 g Natrium bestehend, zehn Minuten lang in einer mit Rückflusskühler versehenen Flasche zu gelindem Sieden erhitzt und sodann die eigenthümlich riechende, trübe, rothe Lösung in einer Abdampfschale freiwillig verdunsten gelassen. Der Rückstand wurde mit Wasser gewaschen und aus Alkohol krystallisirt, bis die Krystalle den constanten Schmelzpunkt 133° zeigten. Dieselben haben die Zusammensetzung des Diäthyldinitroresorcinäthers $C_6H_2(C_2H_5O)_2(NO_2)_2$. Scheidet sich derselbe beim Abkühlen einer heissen alkoholischen Lösung aus, so bilden die Krystalle lange, dünne Nadeln mit scharfer Spitze, lässt man die alkoholische Lösung freiwillig verdunsten, so entstehen haarähnliche gekräuselte Krystalle. Conc. Schwefelsäure löst die Substanz in der Kälte mit gelber Farbe, Salpetersäure löst erst beim Erhitzen ohne Färbung. Die Verbindung ist isomer mit der von Aronheim (*diese Ber.* XII, 32) erhaltenen. — Wird Bromdinitroresorcinäthyläther mit Natriumäthylat zehn Minuten erwärmt, so entsteht gleichfalls Dinitroresorcinäthyläther und die Wirkung einer heissen Lösung von Natriumäthylat besteht sonach in der Ersetzung des Broms durch Wasserstoff. Diese Umwandlung wird nicht bewirkt, wenn man den Bromdinitroresorcinäthyläther statt mit Natriumäthylat mit Malonsäureester oder einer Mischung aus Malonsäureester und Natriummalonsäureester behandelt. — Einwirkung von Natriummethylat auf Tribromdinitrobenzol. Lässt man Natriummethylat in der Kälte oder Wärme auf Tribromdinitrobenzol wirken, so wird die Flüssigkeit roth und beim Abdampfen derselben erhält man einen krystallischen Rückstand, welchen man durch kleine Mengen heissen Alkohols von einer anhaftenden zähen Substanz frei wäscht. Der ungelöst bleibende Theil wird aus grösseren Mengen heissen Alkohols oder aus Eisessig krystallisirt. Man erhält kurze weisse Prismen, die bei 237° — 238° schmelzen und aus Bromdinitroresorcinäthyläther bestehen. Erhitzt man denselben bei etwas über 100° mit Anilin, so wird das Brom durch Anilin ersetzt, und man erhält den bei 196° schmelzenden Anilindodinitroresorcinäthyläther $C_6H(C_6H_5NH)(CH_3O)_2(NO_2)_2$. Derselbe bildet glänzend gelbe Nadeln. — Aus der zähen Masse, welche vom Bromdinitroresorcinäthyläther durch Alkohol entfernt wurden, liessen sich durch wiederholte Krystallisationen aus Alkohol zweierlei Krystalle gewinnen; anfangs treten vorzugsweise citronengelbe monokline Prismen auf, welche allmählich in weisse Nadeln übergehen, die an der Luft braun werden. Die gelben Krystalle sind Dinitroresorcinäthyläther, $C_6H_2(CH_3O)_2(NO_2)_2$, vom Schmelz-

punkte 167° (sonach isomer mit Hönigs bei 67° schmelzender Verbindung, *diese Berichte* XI, 1041); die weissen zu Büscheln vereinigten Nadeln bestehen aus derselben, mit 1 Mol. Krystallalkohol vereinigten Verbindung. — Einwirkung von Phenolnatrium auf Tribromdinitrobenzol. Phenolnatrium wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr schwach auf gelöstes Tribromdinitrobenzol. Erhitzt man die Mischung auf dem Wasserbade, so wird dieselbe dunkelbraun und nachdem das Lösungsmittel abdestillirt ist, hinterbleibt ein dunkler zäher Rückstand, welcher nach einigen Tagen fester wird. Durch Alkohol wird demselben Bromdinitroresorcindiphenyläther entzogen, welcher wollige Massen unregelmässig verwachsener Nadeln bildet, die bei 165° schmelzen. Die Versuche, das Brom aus dem Bromdinitrophenyläther durch Erwärmen mit Natriumäthylat herauszunehmen, führten zu keinem befriedigenden Ergebnisse; es bildete sich zwar Bromnatrium, aber als Zersetzungsproducte konnte nichts als theerige Massen erhalten werden. — Einwirkung von Natriumäthylat auf Tribromtrinitrobenzol. 10 g. Tribromtrinitrobenzol (Schmp. 285°) wurden mit Alkohol übergossen und Natriumäthylat (1.6 g Na enthaltend) in kleinen Antheilen unter sorgfältiger Kühlung zugegeben. Die Krystalle lösten sich und die Lösung nahm zuletzt eine blutrothe Farbe an und über Nacht schieden sich Krystalle aus. Diese, sowie der Abdampfrückstand der Lösung wurden, nachdem sie mit Wasser gewaschen waren, aus Alkohol krystallisirt. Man erhielt wohl ausgebildete, weisse, flache Prismen, die bisweilen durch zwei unter stumpfem Winkel sich schneidende Flächen begrenzt waren. Dieselben schmelzen bei 101°. Ihre Zusammensetzung ist diejenige des Tribromnitroresorcindiäthyläthers $C_6Br_3.NO_2.(OC_2H_5)_2$; es sind also zwei Nitrogruppen gegen zwei Aethyloxydgruppen vertauscht worden. In der That konnte in den Waschwässern, welche das Natronsalz enthielten, nur Natriumnitrit, aber kein Bromid nachgewiesen werden. Bei einem Versuche, bei welchem das Tribromtrinitrobenzol statt mit Alkohol allein mit einer Mischung von Alkohol und Benzol überdeckt wurde und keine künstliche Abkühlung stattfand, wurde Tribromdinitrophenetol $C_6Br_3(NO_2)_2OC_2H_5$, Schmp. 147°, in weissen nahezu quadratischen Prismen gewonnen. — Durch die Einwirkung von Natriumäthylat auf Tribromtrinitrobenzol erhält man Tribromnitroresorcindimethyläther, welcher weisse, flache, meist schief zugeschnittene Prismen bildet, die bei 126° schmelzen. — Einwirkung von Phenolnatrium auf Tribrombenzol. Durch kurzes Erwärmen beider Substanzen auf dem Wasserbad erhält man eine grüne Lösung, welche beim Erkalten sich plötzlich mit einer wolligen Masse zu Kugeln vereinigter Nadeln erfüllt. Durch Krystallisation aus einer Mischung von Alkohol und Benzol gereinigt, sind dieselben weiss, werden aber an der Luft olivenbraun. Sie sind

frei von Brom, schmelzen bei 175° und besitzen die Zusammensetzung eines Trinitrochloroglucintriphenyläthers, $C_6(NO_2)_3(OC_6H_5)_3$. Starke Mineralsäuren üben weder in der Kälte noch in der Wärme eine Einwirkung auf die Verbindung. Dieser Fall ist der einzige, in welchem die Ersetzung aller drei Bromatome durch ein Alkoholradical beobachtet wurde. Es ist bemerkenswerth, dass dieses gerade mit Phenyl oxyd gelingt, welches die am meisten saure Eigenschaft besitzt, da doch in früher beschriebenen Versuchen die drei Bromatome des Tribromtrinitrobenzols nur gegen Amidogruppen vertauscht werden konnten. — Natriumacetat, Natriumpikrat und Nitromethannatrium zeigen keine Einwirkung auf Tribromdinitrobenzol oder Tribromtrinitrobenzol. Durch die früheren Versuche über Einwirkung von Natriummalonsäureester auf Tribromdinitrobenzol (*diese Berichte* XXI, 2034 und XXIII, Ref. 460) wurde ermittelt, dass das durch Wasserstoff ersetzte Bromatom seine Stellung zwischen zwei Nitrogruppen habe. Um zu erfahren, ob es diese Stellung allein sei, welche den Umtausch erleichtert, wurde nochmals die Einwirkung von Malonsäureester auf Tribromdinitrobenzol untersucht und gefunden, dass keine Reaction statt habe. Sonach scheint die Ersetzung des einen Bromatoms durch Wasserstoff noch von anderen Bedingungen abhängig, als von dem Einflusse der Nitrogruppen und anderer Bromatome auf dasselbe. Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Schertel.

Einige Derivate der Sulfinidphtalsäure, von C. W. Moulton (*Amer. Chem. Journ.* 13, 193—203; vergl. Stokes, *diese Berichte* XVIII, Ref. 21). Zur Darstellung der freien Sulfinidphtalsäure geht Verfasser vom sauren Kaliumsalze der Säure aus. 30 g des Salzes werden in 450 ccm Wasser gelöst, mit 50 ccm concentrirter Salzsäure (spec. Gew. 1.175) versetzt und in einer mit Rückflusskühler versehenen Flasche fünfzehn Minuten lang gekocht. Hierauf dampft man die Lösung langsam zur Trockne und gewinnt das Sulfinid durch Umkrystallisiren rein. Enthält die Lösung neben dem Sulfinide noch von dem sauren Salze, so krystallisirt dieses bei einer gewissen Concentration zuerst aus. — Einwirkung der Salzsäure auf Sulfinidphtalsäure. Als 5 g Sulfinid in 250 ccm verdünnter Salzsäure zehn Stunden lang gekocht worden waren, war alles Sulfinid verschwunden und, wie einige Versuche zeigten, wahrscheinlich in das saure Ammoniumsalz der Sulfophtalsäure verwandelt. Auch durch längeres Kochen mit Kaliumcarbonat erfährt das Sulfinid Veränderung. — Aether der α -Sulfaminphtalsäure. Dimethyläther. 10 g des bei 185° getrockneten sauren Kaliumsalzes werden in 100 ccm Methylalkohol suspendirt und etwa drei Stunden lang trockenes Chlorwasserstoffgas eingeleitet. Der Dimethyläther krystallisirt aus Wasser in langen schmalen dünnen Platten, welche getrocknet Perlglanz be-

sitzen. Der Schmelzpunkt liegt bei 135°. — Der Diäthyläther scheidet sich beim Abkühlen der concentrirten wässerigen Lösung als Emulsion aus, welche beim Stehen unter Bildung von langen, zu Bündeln vereinigten Nadeln krystallisirt. Aus weniger concentrirten Lösungen krystallisirt es direct in Krystallgruppen, welche charakteristische, Korallen ähnliche Formen zeigen. Dieselben schmolzen bei 101.5—102° und zeigten die Zusammensetzung $C_6H_3.(SO_2NH_2)(CO_2C_2H_5)_2$. — Der Dipropyläther nimmt nur schwierig Krystallform an und zeigt sich meist als schweres Oel. Die Krystalle schmolzen bei 64°, beziehungsweise bei 68°. Die Schmelzpunkte der drei Aether zeigen nahezu gleiche Differenzen. — Einwirkung von Ammoniak auf den Diäthyläther. Der Aethyläther wurde 24 Stunden mit starkem Ammoniak in der Kälte stehen gelassen und darauf die Lösung auf dem Wasserbade zu dünnem Syrup concentrirt. Aus demselben krystallisirt beim Abkühlen die Verbindung $C_6H_3.(SO_2NH_2)(CONH_2)_2$ oder

$C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} SO_2 \\ CO > N.NH_4 \\ CONH_2 \end{array} \right.$. Die Lösung dieser Krystalle in Wasser gab beim Ansäuern einen Niederschlag von reinem Carbaminsulfimid:

$C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} SO_2 \\ CO > NH \\ CONH_2 \end{array} \right.$. Dieses ist in kaltem Wasser etwas mehr, in heissem

etwas weniger löslich als das saure Kaliumsalz des Sulfides; in starkem kochendem Alkohol löst es sich wenig, in Aether gar nicht. Es schmilzt bei 275°. Die aus heisser Lösung sich ausscheidenden Krystalle ähneln denen der sauren Kaliumsalze, die langsam gewachsenen bilden rautenförmige Tafeln. Das Ammoniumsalz (als solches wurde das Product der Einwirkung von Ammoniak auf den Diäthyläther angesehen, siehe oben) ist sehr stark löslich in Wasser, aus dem es in orthorhombischen Prismen krystallisirt. Das Baryumsalz,

$C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} SO_2 \\ CO > NBa^{1/2} \\ CONH_2 \end{array} \right.$, wird durch Kochen des Carbaminsulfinides mit

Baryumcarbonat und Eindampfen der Lösung als krystallischer Niederschlag erhalten. Das Silbersalz bildet kleine orthorhombische Prismen, welche mit einem steilen Brachydoma enden. — α -Sulfoptalsäure. Das durch Einwirkung von verdünnter Salzsäure auf Sulfimidptalsäure erhaltene saure Ammoniumsalz (siehe oben) wird mit einem Ueberschuss von Phosphorpentachlorid vermischt und stark erwärmt. Das gebildete Chlorid wird mit kaltem Wasser gewaschen, es krystallisirt nicht. Durch längeres Kochen mit Wasser wird es in die Säure verwandelt, welche in Wasser und Alkohol sehr leicht, in Aether nicht löslich ist. Die zum dünnen Syrup eingedickte wässerige Lösung erstarrt beim Erkalten zu einer festen Krystallmasse.

Die Krystalle scheinen triklin zu sein; dieselben enthalten ungefähr 4 Mol. Krystallwasser, eine genaue Bestimmung war nicht möglich. Nach mehrtägigem Stehen an der Luft werden sie trübe. Salze dieser Säure sind von Comstock und von Stokes beschrieben. Der Versuch, das Anhydrid der Säure darzustellen, blieb erfolglos. Schertel.

Die Einwirkung einer alkoholischen Lösung von Silbernitrat auf den Aethyläther der Phenylbrompropionsäure, von Leonard P. Kinnicut und George D. Moore (*Amer. Chem. Journ.* 13, 204—205). In einer früheren Veröffentlichung (*diese Berichte* XVIII, Ref. 298) haben Kinnicut und Sweetser mitgeteilt, dass alkoholisches Silbernitrat der Phenylbrompropionsäure nur die Hälfte des Broms entziehe. Die wieder aufgenommene Untersuchung hat gezeigt, dass das Reactionsproduct der Aethyläther der Phenyl- α -brom- β -nitropropionsäure, $C_6H_5CHNO_2CHBrCOOC_2H_5$, ist. Die Säure scheidet sich, wenn nach dem Absetzen des Bromsilbers die klare alkoholische Lösung in Wasser gegossen wird, als Oel aus, welches durch Ausschütteln mit Aether dem Wasser entzogen werden kann. Es besitzt eine blass strohgelbe Farbe und süßlichen Geruch. Unter 20 mm Druck beginnt es unter Ausgabe von Bromwasserstoff bei 75° zu sieden, später steigt die Temperatur rasch auf 165—175°. Der zuerst übergehende Antheil besteht aus Benzoylaldehyd, die letzten Antheile enthalten noch Brom und Stickstoff, geben bei der Oxydation Benzoylaldehyd und bei der Behandlung mit Natriumhydroxyd Monobromzimmtsäure (Schmp. 131°). Deshalb muss die Nitrogruppe sich in der β -Stellung befinden. Nach Kinnicut und Sweetser nimmt Silbernitrat alles Brom aus der Phenyl- β -brompropionsäure, während es ohne Wirkung auf die beiden isomeren Monobromzimmtsäuren ist. Die Verfasser glauben zeigen zu können, dass durch alkoholisches Silbernitrat die Stellung des Broms in den Seitenketten bestimmt werden könne. Schertel.

Studien über das Saccharin, von C. Kornauth (*Landw. Versuchsstationen* 38, 241—256). Die Triebkraft von *Saccharomyces cerevisiae* wird durch einen Zusatz von Saccharin bedeutend vermindert, sobald dieser Zusatz 5 pCt. der angewandten Hefe beträgt. Andere Mikroorganismen scheinen durch Saccharin in ihrer Entwicklung weniger gestört zu werden. — Die Verfütterung von Saccharinum pur. an Hund, Ente und Schwein, selbst von praktisch unmöglichen Dosen und lange Zeit fortgesetzt, liess weder eine schädliche Einwirkung auf den Organismus, noch eine Verminderung der Ausnutzung des Futters erkennen. Eine allgemeine Abneigung der Thiere gegen das Saccharin lässt sich nicht behaupten. Schertel.

Ueber Benzylphosphine und ihre Derivate, von Letts und R. F. Blake (*Separatabdruck aus Transact. of the Roy. Soc. of Edinburgh* XXXV, 2, 528—628). Bei der Einwirkung von Benzylchlorid auf Jodphosphonium bei Gegenwart von Zinkoxyd erhält man die besten Ausbeuten von Benzylphosphin, wenn man das Gemenge nur auf 120° im Rohr erhitzt. Das Benzylphosphin wurde so mit den von v. Hofmann beschriebenen Eigenschaften gewonnen. Mit den Halogenwasserstoffsäuren giebt es schön krystallisirte Verbindungen, welche in einer Atmosphäre der betreffenden Säure unzersetzt sublimirt werden können. In Benzol und den concentrirten wässerigen Lösungen der Halogenwasserstoffsäuren sind die Verbindungen schwer löslich, wodurch weitere Darstellungsweisen für sie gegeben sind. Wasser zersetzt die Verbindungen. Unter dem Einflusse der Luft oxydirt sich Benzylphosphin zu Phosphorsäure, Benzylphosphinsäure und Benzylphosphosäure. Brom wirkt auf das rohe Oxydationsproduct, je nach den Versuchsbedingungen verschieden, in complexer Reaction, indem einmal eine Verbindung $(C_7H_7)_3P_2Br_2H_3O_7$, ein anderes Mal eine bei 176° schmelzende Säure $C_{26}H_{24}P_2O_5$, deren Baryumsalz mit 4 H_2O krystallisirt, erhalten wurde. Schwefel löst sich unter heftiger Schwefelwasserstoffentwicklung in Benzylphosphin auf, indem wahrscheinlich Pyrobenzylthiophosphinsäure $(C_7H_7)_2P_2S_5H_2$ entsteht. Wässrige Schwefelbaryumlösung wirkt auf das Reactionsproduct unter Entstehung eines Salzes $(C_7H_7)_2P_2S_3O_2Ba$, 2 H_2O , während durch Barytwasser das Salz $C_7H_7PO_2SBa$, H_2O gebildet wird, welches in heissem Wasser schwerer löslich ist als in kaltem. Die entsprechende Säure spaltet, sobald sie in Freiheit gesetzt ist, Schwefelwasserstoff ab. Die Einwirkung von Schwefelkohlenstoff, Chlor- und Bromessigsäure, sowie von Chlorkohlensäureester auf Benzylphosphin wurde studirt. Der aus den vom Benzylphosphin befreiten Reactionsrückständen von v. Hofmann isolirte und als Dibenzylphosphin angesprochene feste Körper hat sich als Tribenzylphosphinoxyd herausgestellt. Es hat sich erweisen lassen, dass, entgegen dem bisher allgemein beobachteten Reactionsverlauf, bei der Einwirkung von Benzylchlorid auf Jodphosphonium und Zinkoxyd neben Benzylphosphin nicht nur Dibenzylphosphin, sondern auch Tribenzylphosphin und aller Wahrscheinlichkeit nach auch Tetrabenzylphosphoniumjodid entsteht. Nur aus der ursprünglichen Bildung des letzteren kann man wohl die sehr reichliche Entstehung von Tribenzylphosphinoxyd erklären, indem unter dem Einflusse des dem Reactionsproduct zum Zweck der Abscheidung des Dibenzylphosphins zugesetzten Kalis eine Zersetzung nach der Gleichung $(C_7H_7)_4PJ + KOH = (C_7H_7)_3PO + C_7H_8 + KJ$ vor sich geht. Neben jenen Reactionsproducten wurden noch kleine Mengen Mono- und Dibenzylphosphinsäure und Benzylphosphosäure aufgefunden; ausserdem liess sich aus dem nach

dem Behandeln des vom Benzylphosphin befreiten Reactionsproductes mit Kali verbleibenden Harze durch viel heisses Wasser ein Körper ausziehen, der bei 111° schmilzt, mit Jodcadmium eine Doppelverbindung giebt und vielleicht die Zusammensetzung $(C_7H_7)_2HPO$ besitzt. Beim Behandeln des das secundäre und tertiäre Phosphin enthaltenden Oeles mit Aether bleibt neben Tribenzylphosphinoxyd, welches durch siedenden Alkohol entfernt werden kann, ein bei 276° — 277° schmelzender Körper ungelöst zurück, welcher aus Eisessig krystallisirt und die Zusammensetzung $(C_7H_7)_3PO_2$ besitzt. Dibenzyl- und Tribenzylphosphin entstehen auch durch Einwirkung von Benzyljodid auf Benzylphosphin und zwar ist bei gewöhnlicher Temperatur Dibenzylphosphin das Hauptproduct der Reaction. Benzylchlorid wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nicht ein, bei gesteigerter Temperatur entsteht fast nur Tribenzylphosphin und Tetrabenzylphosphoniumchlorid. Dibenzylphosphin ist eine ölige, nicht unzersetzt destillirbare Flüssigkeit; Tribenzylphosphin krystallisirt aus Alkohol in quadratischen Platten. Mit gasförmigen Halogenwasserstoffsäuren vereinigen sich beide Phosphine zu krystallisirten Verbindungen, welche durch Wasser zersetzt werden. Das Tribenzylphosphin bildet ein bei 276° schmelzendes Sulfid und ein bei $256,5^{\circ}$ schmelzendes Selenid. Löst man 40 Theile Phosphor und 68 Theile Jod in Schwefelkohlenstoff, destillirt den Schwefelkohlenstoff vollkommen ab und lässt in einer Kohlensäureatmosphäre zu der erhaltenen »Phosphormischung« Benzylalkohol tropfen, so geht unter starker Wärmeentwicklung eine stürmische Reaction vor sich. Als Producte derselben konnten alle Oxydationsproducte von Mono-, Di- und Tribenzylphosphin nachgewiesen werden, nämlich: Phosphorsäure, phosphorige Säure, Benzylphosphinsäure, Benzylphosphosäure, Dibenzylphosphinsäure und Tribenzylphosphinoxyd; daneben wird in erheblicher Menge Toluol abgespalten. Die Reaction entspricht anscheinend derjenigen von Wasser auf »Phosphormischung«, wobei Jodphosphonium, Phosphor und Phosphorsäure entstehen. Bei einem Versuch, bei welchem der Reactionsverlauf besonders gemässigt und überschüssige »Phosphormischung« angewandt wurde, konnte auch Tetrabenzylphosphoniumjodid erhalten werden. Als reducirtes Product tritt Jodwasserstoffsäure in grossen Mengen auf. Diese Reaction scheint auch auf andere Alkohole anwendbar zu sein. Benzylphosphinsäure wird aus dem rohen Oxydationsproducte des Benzylphosphins dadurch abgeschieden, dass man Phosphorsäure und Benzylphosphorsäure in Gestalt ihrer Blei- bzw. Baryumsalze entfernt und aus den Mutterlaugen die Benzylphosphinsäure in Freiheit setzt. Die Säure ist eine syrupartige, nicht krystallisirende Flüssigkeit, welche in Wasser, Alkohol und Aether löslich ist und beim Erhitzen sich nach der Gleichung: $3(C_7H_7 = H_2PO_2) = 2 C_7H_7H_2PO_3 + C_7H_7PH_2$ zer-

setzt. Von ihren Salzen wurden die folgenden analysirt: $(C_7H_7HPO_3)_2$ Ba, 4 H_2O ; 3 $[(C_7H_7HPO_3)_2Ca]H_2O$; $(C_7H_7HPO_3)_2$ Mg, 5 H_2O ; $(C_7H_7HPO_3)_2$ Zn; $(C_7H_7HPO_3)_2$ Cd; 2 $[(C_7H_7HPO_3)_2Pb]H_2O$. Mit Kupferacetat giebt eine conc. Lösung eines benzylphosphinsauren Salzes einen hellgrünen Niederschlag; aus den Mutterlaugen scheidet sich beim Erwärmen ein ebensolcher aus, um sich jedoch beim Abkühlen wieder zu lösen. Der Niederschlag ist unreines benzylphosphosaures Kupfer. Benzylphosphosäure entsteht in untergeordneter Menge bei der Oxydation von Benzylphosphin, sowie als Nebenproduct bei der Darstellung des letzteren. In reichlicher Menge erhält man sie jedoch bei der Einwirkung von Benzylalkohol auf »Phosphormischung«. Die Säure löst sich leicht in Wasser und Alkohol und schmilzt bei 169^0 — $169,5^0$. Folgende Salze wurden analysirt: $C_7H_7PO_3$ Ba, 2 H_2O ; $(C_7H_7HPO_3)_2$ Ba, 3 H_2O ; $C_7H_7PO_3$ Ca, H_2O ; $C_7H_7PO_3$ Mg, H_2O ; $C_7H_7PO_3$ Zn, H_2O ; $C_7H_7PO_3$ Cd, H_2O ; $C_7H_7PO_3$ Pb, H_2O ; $C_7H_7PO_3$ Cu, H_2O ; $C_7H_7PO_3$ K₂, H_2O . Von diesen ist besonders das neutrale Baryumsalz dadurch charakterisirt, dass es in heissem Wasser sehr viel weniger löslich ist als in kaltem. Bei vorsichtigem Erhitzen giebt die Benzylphosphosäure die entsprechende Pyrobenzylphosphosäure, welche in Wasser weniger löslich ist als jene und ein in langen Nadeln mit 3 H_2O krystallisirendes schwer lösliches Baryumsalz giebt. Mit phosphoriger Säure erhitzt giebt die Benzylphosphosäure Benzylphosphin, ähnlich wie phosphorige Säure für sich erhitzt, Phosphorwasserstoff liefert.

Dibenzylphosphinsäure wird in reichlicher Menge bei der Einwirkung von Benzylalkohol auf Phosphormischung erhalten und dem Reaktionsprodukt durch Auskochen mit Wasser entzogen. Beim Erkalten der Lösung krystallisirt die Säure in perlmutterglänzenden Blättchen aus, welche aus Alkohol umkrystallisirt werden und bei 192^0 schmelzen. Aus der Mutterlauge erhält man dann die Benzylphosphosäure und Benzylphosphinsäure, welche auf Grund der verschiedenen Löslichkeit ihrer Baryumsalze leicht zu trennen sind. Folgende zum Theil sehr schön krystallisirenden Salze wurden analysirt: $[(C_7H_7)_2PO_2]_2$ Ba, 8 H_2O ; $[(C_7H_7)_2PO_2]_2$ Ca, 8 H_2O ; $[(C_7H_7)_2PO_2]_2$, Mg, 3 H_2O ; $[(C_7H_7)_2PO_2]_2$ Cd; $[(C_7H_7)_2PO_2]_2$ Cu; $(C_7H_7)_2PO_2$ Ag; 2 $[(C_7H_7)_2PO_2Na]$, 7 H_2O ; 2 $[(C_7H_7)_2PO_2K]$, 7 H_2O ; $(C_7H_7)_2PO_2NH_4$ 7 H_2O . Beim Erhitzen der Säure destillirte der grössere Theil derselben unzersetzt über, ein anderer Theil zersetzt sich nach der Gleichung $2(C_7H_7)_2HPO_2 = (C_7H_7)_3PO + HPO_3 + C_7H_8$; ein dritter Theil verkohlt.

Tribenzylphosphinoxyd ist bereits früher mehrfach erhalten worden. Seine Lösung in Eisessig liefert auf Zusatz von Lösungen der Halogene im gleichen Lösungsmittel krystallisirte, leicht zersetzliche Verbindungen. Die Analysen lassen es zweifelhaft, ob dem Bromid

die Formel $7(\text{C}_7\text{H}_7)_3\text{PO}$, 5Br_2 od. $5(\text{C}_7\text{H}_7)_3\text{PO}$, 4Br_2 zukommt; das Jodid ist nach der Formel $7(\text{C}_7\text{H}_7)_3\text{PO}$, 5J_2 zusammengesetzt. Durch Einleiten von trockenen gasförmigen Halogenwasserstoffsäuren in die eisessigsäure Lösung des Tribenzylphosphinoxydes erhält man unbeständige Additionsverbindungen; das Chlorhydrat entsteht beim Ueberleiten von Salzsäuregas über das trockene Oxyd; es scheint die Formel $4(\text{C}_7\text{H}_7)_3\text{PO} \cdot 3\text{HCl}$ zu haben; ein Bromhydrat constanter Zusammensetzung konnte nicht erhalten werden; die Analysen des Jodhydrates stimmen auf die Formel $3(\text{C}_7\text{H}_7)_3\text{PO}$, 2HJ . Durch schmelzendes Kali wird Tribenzylphosphinoxyd nach der Gleichung $(\text{C}_7\text{H}_7)_3\text{PO} + \text{KOH} = (\text{C}_7\text{H}_7)_2\text{PO}_2\text{K} + \text{C}_7\text{H}_8$ verändert. Foerster.

Methylguanicyl und Trimethylguanicyl von T. Curatolo. (*Gazz. chim.* XX, 585 — 593). Das bereits von R. Behrend dargestellte Methylguanicyl wurde auch vom Verfasser durch Digestion von Guanidincarbonat mit Acetessigäther erhalten. Es krystallisirt aus Wasser, besser aus verdünntem Ammoniak in schönen Prismen, sublimirt ohne zu schmelzen, in geschlossenen Röhren erfolgt bei $292 - 294^\circ$ Schmelzung unter vollständiger Zersetzung. Die Substanz löst sich leicht in alkoholischem Alkali zu den entsprechenden Alkalisalzen; ebenso ist sie leicht in Säuren löslich. Das Chlorhydrat bildet salmiakähnliche, leicht lösliche Krystalle, das Chlorplatinat krystallisirt in Rhomboedern. Das Formiat bildet Nadelchen, welche sich in Wasser leichter lösen als in Alkohol und welche bei 125° vollkommen dissociirt sind. Das Acetat ist amorph und nur zum Theil dissociirbar. Durch Methylierung bei $130^\circ - 140^\circ$ gelangt man zum Trimethylguanicyl, dessen Jodhydrat seidenglänzende Nadelchen vom Schmp. $219^\circ - 220^\circ$ bildet. Die freie Base krystallisirt aus heissem Wasser oder Alkohol in Nadelchen vom Schmp. 320° , welche auch leicht sublimiren.

Nitro- und Amidoderivate des α -Toluylamids und ihre Constitution, von A. Purgotti (*Gazz. chim.* XX, 593 — 600). Nitriert man α -Toluylamid (vergl. diese Berichte XXIII, Ref. 336) in der Kälte und giesst die salpetersaure Lösung in Wasser, so scheidet sich ein Mononitroproduct ab, das aus Alkohol in langen, farblosen Nadeln vom Schmp. $197 - 198^\circ$ krystallisirt und durch Ueberführung in *p*-Nitro- α -toluylsäure als *p*-Nitro- α -toluylamid erkannt wurde. Aus der wässerigen Lösung, aus welcher der Körper ausgefällt war, erhält man durch Eindampfen bei gelinder Temperatur kleine Mengen von *m*-Nitro- α -toluylamid vom Schmp. $109 - 110^\circ$. Der Körper ist sowohl in Wasser wie in Alkohol wesentlich leichter löslich als die Paraverbindung; seine Constitution folgt aus seiner Ueberführbarkeit in *m*-Nitro- α -toluylsäure. Durch Reduction von *p*-Nitro- α -toluylamid

mit wässerigem Schwefelammonium erhält man *p*-Amido- α -toluylamid, welches aus heissem Alkohol in glänzenden Blättchen vom Schmp. 153—154° krystallisirt. Erhitzt man die letztere Verbindung mit Acetamid auf 160—170°, so erhält man unter Ammoniakentwicklung *p*-Acetylamido- α -toluylamid, welches sich aus siedendem Wasser als ein weisses amorphes Pulver vom Schmp. 235° abscheidet.

Foerster.

Einige Bemerkungen über das Verhalten des Cumarons, von D. Bizzari (*Gazz. chim.* XX, 607—611). Die vor Kurzem von Krämer und Spilker gemachte Bemerkung (*diese Berichte* XXIII, 78), dass Cumaron gegen Ammoniak vollkommen beständig sei, wird unter den verschiedensten Bedingungen bestätigt. Ebenso verhält sich im Allgemeinen auch Anilin. Wenn man aber Cumaron und Anilin mit Zinkchlorid 5 Stunden bei 220° einschliesst, aus dem Reactionproduct das Anilin mit Wasserdampf abbläst, den dann verbleibenden Rückstand in warmem Alkohol löst und die entstandene Lösung in concentrirtes wässriges Ammoniak giesst, so lässt sich aus dem nunmehr ausfallenden Körper durch siedendes Benzol eine beim Erkalten der Lösung in weisslichen Blättchen auskrystallisirende Substanz isolieren. Dieselbe löst sich in Alkohol und in Aether und zersetzt sich beim Erhitzen. Mit Pikrinsäure und Salzsäure verbindet sie sich. Der Analyse nach liegt ein Amidophenanthren vor; in der That konnte durch Elimination der Amidogruppe Phenanthren daraus erhalten und durch Ueberführung in Phenanthrenchinon als solches erkannt werden.

Foerster.

Ueber die Diazoverbindungen der aromatischen Reihe, von G. Oddo (*Gazz. chim.* XX, 631—654). Natriumalkoholat wirkt auf Diazobenzolchlorid sehr lebhaft ein; der dabei sich abspielende Vorgang lässt sich annähernd durch folgende Gleichung ausdrücken: $5 \text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{Cl} + 5 \text{NaOC}_2\text{H}_5 = \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 + \text{NH}_3 + 2 \text{C}_6\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_5 + 5 \text{NaCl} + 5 \text{C}_2\text{H}_4\text{O} + 4 \text{N}_2$. Natriummethylat wirkt in demselben Sinne. — Lässt man Halogenalkyl auf Diazobenzolchlorid bei Gegenwart des Gladstone-Tribe'schen Zinkkupferpaares einwirken, so erhält man z. B. mit Jodmethyl glatt Jodbenzol; etwas weniger glatt verläuft bei Anwendung von Bromoform die Darstellung von Brombenzol nach dieser Methode, während Chloroform und Diazobenzolchlorid bei Gegenwart des Zinkkupferpaares in sehr complexer Reaction auf einander wirken, bei welcher u. A. auch Diphenyl entsteht. Für die Darstellung des bisher stets nur in geringer Menge erhaltenen β -Bromnaphtalins eignet sich die neue Methode ebenso wenig wie die Sandmeyer'sche Reaction. Man gelangt jedoch nach der Gattermann'schen Methode (*diese Berichte* XXIII, 1218) auf folgende Weise zu befriedigendem Resultate: Man giesst 60 g HBr

(spec. Gew. 1.19) und 50 g Wasser auf 14.3 g β -Naphtylamin und diazotiert mit 7.3 g NaNO_2 in 40 g Wasser, indem man auf das Sorgfältigste von aussen durch eine Kältemischung, von innen durch Eisstückchen die Temperatur unter 10° hält. Die filtrirte Lösung lässt man zu einer Lösung von 36 g KBr in 100 g Wasser und zu 30 g feuchtem Kupferpulver fliessen, welche man vorher im Wasserbade auf $50-70^\circ$ erhitzt hat; schliesslich kocht man eine Viertelstunde am Luftkühler. Ausbeute 46—48 pCt. der Theorie. — Lässt man anorganische Salze auf Diazobenzolsalze einwirken, so findet dann ein Austausch der negativen Radikale statt, wenn das an das Metall gebundene Radikal weniger negativ ist als das in der Diazoverbindung enthaltene. So wirken Kaliumbromid, -cyanid, -nitrit auf Diazobenzolchlorid unter Bildung von Brom-, Cyan-, Nitrobenzol. Dagegen kann aus Chlornatrium und Diazobenzolbromid kein Chlorbenzol gewonnen werden. Aus demselben Grunde, der übrigens aus dem thermochemischen Verhalten der Halogene schon von vornherein einleuchtet, kann man auch aus Diazobenzolchloriden durch Fluormetalle nicht zu Fluorbenzolkohlenwasserstoffen gelangen, sondern muss zu diesem Zweck von Diazoamidverbindungen ausgehen, falls man nicht, wie es Eckbom und Mauzelius (*diese Berichte* XXII, 1846) mit den Naphtylaminen zuerst thaten, die Diazotierung der Amine bei Gegenwart starker Flusssäure vornehmen will. Die auf gleichem Wege angestrebte Darstellung von Fluornitrobenzolen ist dem Verfasser bisher nicht gelungen. Diazotiert man nämlich *p*-Nitranilin bei Gegenwart von 33—40procentiger Flusssäure, so wird auf Wasserzusatz aus der Lösung Dinitro-*p*-Amidoazobenzol $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_5$. $(\text{NO}_2)\text{NH}_2$ gefällt, welches aus Alkohol in kleinen röthlichgelben Krystallen erhalten wird. Dieselben schmelzen bei $201-215^\circ$ unter Zersetzung und lösen sich in Alkalien mit prächtigrother Farbe. Aus dem wässrigen Filtrat erhält man *p*-Nitrophenol, welches bei Anwendung von verdünnter Flusssäure als einziges Reactionsproduct auftritt. Diazotirt man *m*-Nitroanilin bei Gegenwart etwa 40procentiger Flusssäure, so erhält man ein Dinitro-*m*-amidoazobenzol, welches in Alkohol schwer löslich ist und daraus in geraden, glänzenden, rothen Prismen vom Schmp. $193-195^\circ$ krystallisirt. In Alkali löst sich der Körper mit rother Farbe. Aus den alkoholischen Mutterlaugen scheiden sich noch leichte flockige Krystalle ab, sowie eine kleine Menge einer undeutlich krystallisirten Substanz. In letzterer liegt scheinbar ein isomeres Dinitro-*m*-amidoazobenzol vor. Es ist zu bemerken, dass weder dieser, noch der eben beschriebene Körper mit dem früher von Hallmann (*diese Berichte* IX, 389) dargestellten Isomeren in seinen Eigenschaften übereinstimmt.

Eine neue Bildungsweise des Benzoësäureanhydrids, von G. Minunni und L. Caberti (*Gazz. chim.* XX, 655—656). Wenn man 50 g frisch destillirtes Benzoylchlorid mit 150 g geschmolzenem und gepulvertem Natriumnitrit 12 Stunden im Wasserbade erwärmt, so lässt sich Benzoësäureanhydrid durch Aether in einer Ausbeute von 74 pCt. dem Reactionsproducte entziehen. Der Vorgang entspricht der Gleichung: $2\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl} + 2\text{NaNO}_2 = (\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})_2\text{O} + 2\text{NaCl} + \text{N}_2\text{O}_3$. Acetylchlorid giebt unter entsprechenden Bedingungen nur sehr geringe Mengen von Essigsäureanhydrid, während der grösste Theil der in Reaction tretenden Substanz verharzt. Der beschriebene Vorgang ist also ein ganz ähnlicher, wie derjenige, nach welchem Lachowicz (*diese Berichte* XVII, 1281 und XVIII, 2990) durch Einwirkung von Nitraten auf Säurechloride zu den entsprechenden Säureanhydriden gelangte.

Foerster.

Physiologische Chemie.

Ueber den eigenthümlichen Geruch des Erdbodens, von Berthelot und André (*Compt. rend.* 112, 598—599). Der eigenartige, nicht unangenehme Erdgeruch, welchen man nach dem Befuchten des Bodens, z. B. nach einem kurzen Regen, wahrnimmt, ist nach den vorliegenden Versuchen im Wesentlichen durch eine organische Materie verursacht; dieselbe lässt sich mit Dampf übertreiben, riecht durchdringend, fast stechend, ähnlich den Kampherarten; ihre Menge beträgt etwa einige Millionstel. Der Körper ist neutral und kein Aldehyd; seine concentrirte Lösung wird durch Soda unter Bildung eines Harzes gefällt, giebt mit Kali erhitzt einen scharfen Geruch ähnlich dem Aldehydharz, liefert mit ammoniakalischem Silber keine Metallabscheidung und giebt mit Kali und Jod reichlich Jodoform.

Gabriel.

Ueber das glycolytische Vermögen des Blutes, von R. Lépine und Barral (*Compt. rend.* 112, 604—605). Verfasser haben das glycolytische Vermögen des Blutes, d. h. die Procente Zucker, welche das Blut durch einstündiges Erwärmen auf 38—39° einbüsst, bei verschiedenen Kranken gemessen und u. a. gefunden, dass es bei Diabetikern sehr gering (zuweilen unter 2) ist, während es bei Gesunden erheblich über 25 beträgt.

Gabriel.