

Organische Chemie.

Studien über das Citronenöl, von V. Oliveri (*Gazz. chim.* XXI, 318—330). Im Citronenöl ist ausser dem gewöhnlichen Limonen, welches 90 pCt. des ganzen Oeles ausmacht, noch ein Terpen, $C_{10}H_{16}$, vom Sdp. 170—170.5°, der Dichte $d_0^\circ = 0.8867$ und $[\alpha]_D = +64^\circ 82'$, bei 16°, enthalten, dessen Tetrabromid bei 31° schmilzt, während das Dichlorhydrat die Eigenschaften des von Wallach (*Lieb. Ann.* 227, 280, *diese Berichte* XVIII, Ref. 222) beschriebenen Dichlorhydrates des Limonens zeigt. In den höchst siedenden Fractionen des Citronenöls findet sich ein Sesquiterpen, $C_{15}H_{24}$, vom Sdp. 240—242°, $d_0^\circ = 0.9847$, dessen Menge bei längerem Aufbewahren des Citronenöls erheblich zunimmt. Tetrabromid und Dichlorhydrat dieses Körpers sind Flüssigkeiten.

Um eine Verfälschung des Citronenöls durch Terpentingöl nachzuweisen, untersucht man zweckmässig das Drehungsvermögen des fraglichen Oeles. Da das französische Terpentingöl im Durchschnitt ein $[\alpha]_D = -55^\circ$ besitzt, während das Drehungsvermögen des Citronenöls im Durchschnitt $+120^\circ$ ist, so muss ein Zusatz von 1 pCt. Terpentingöl eine Verminderung der Drehung um $1^\circ 75'$ herbeiführen; in der That stimmt die darauf begründete Rechnung gut mit der Beobachtung überein, so dass durch Ermittlung des Drehungsvermögens eine Bestimmung der zugesetzten Mengen von Terpentingöl im Citronenöl leicht erfolgen kann. Es muss freilich bemerkt werden, dass diese Methode nur eine Verfälschung mit französischem Terpentingöl voraussetzt; ein Zusatz von russischen oder von amerikanischem Terpentingöl würde wegen des verschiedenen Drehungsvermögens der in diesen enthaltenen Terpene eine andere und zwar verhältnissmässig geringere Verminderung des Drehungsvermögens des Citronenöls herbeiführen.

Foerster.

Ueber einige Derivate der Lapachosäure, von E. Paternò und L. Caberti (*Gazz. chim.* XXI, 374—381). Die von Hocker und Greene (*diese Berichte* XXII, 1723) aufgestellte Ansicht, die früher von Paternò (*Gazz. chim.* XII, 383) dargestellte Bromlapachosäure sei ein Bromlapachon, wird dadurch widerlegt, dass dieselbe bei der Reduction mit Zinkstaub in sehr verdünnter Kalilauge in Lapachosäure übergeführt wird. Die Bedingungen der Reduction sind solche, dass ein Uebergang von etwa zuerst gebildetem Lapachon in Lapachosäure ausgeschlossen erscheint. — In früheren Untersuchungen über die Lapachosäure ist einer Verbindung Erwähnung gethan, welche durch Condensation von Lapachosäure mit Thiophen unter dem Einfluss der Schwefelsäure entsteht. Es wird nun gezeigt, dass die

Schwefelsäure und ebenso andere Condensationsmittel, wie Chlorwasserstoffgas, geschmolzenes Zinkchlorid, Chlorcalcium, zunächst dehydratisirend auf die Lapachosäure einwirken und die Bildung von Lapachon veranlassen. Dieses ist es nun, welches sich mit Thiophen zu einer blauen, amorphen Substanz verbindet. Man gewinnt den Körper, wenn man gleiche Theile Lapachon oder Lapachosäure und Thiophen in Eisessig löst und die Lösung mit dem gleichen Volumen concentrirter Schwefelsäure versetzt, mehrere Stunden stehen lässt, bis sie dunkelsmaragdgrün geworden ist, dann in viel Wasser giesst und die ausgeschiedene blaue Substanz erst mit Wasser und dann mit etwa 50 procentigem Spiritus gründlich auswäscht. Der Körper ist in Alkohol, Aether, Chloroform, Ligroin sehr leicht mit intensiv blauer Farbe löslich; in alkoholischer Lösung wird er durch Wasser nicht gefällt, wohl aber durch Alkali. In Essigsäure und Schwefelsäure löst er sich mit smaragdgrüner Farbe, und Wasser fällt ihn aus diesen Lösungen. Der Körper enthält Schwefel, ist aber nicht quantitativ analysirt worden. Bei der Herstellung der Lapachosäure hat es sich als zweckmässig herausgestellt, die in dem rohen, aus dem Lapachosalz mit Soda erhaltenen Extracte durch Salzsäure gefällte rohe Substanz mit Barytwasser auszuziehen (auf 100 g rohe Substanz 30—35 g Baryumhydrat und 15 L Wasser); die aus der dabei resultirenden Lösung durch Salzsäure gefällte Lapachosäure ist meist fast rein und ist es nach nochmaliger Wiederholung dieses Verfahrens. Aehnlich dem Baryt wirkt auch Magnesia.

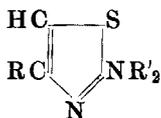
Foerster.

Untersuchungen über die Dehydracetsäure, von D. Tivoli (*Gazz. chim.* XXI, 414—420). Dehydracetsäure giebt beim Erhitzen mit der fünffachen Menge Kalk ein Destillat (80 g aus 200 g Dehydracetsäure), welches zu einem Theil aus Aceton besteht; daneben bildet sich Mesityloxyd und ein nach mehrfacher Fractionirung bei 220 bis 225° übergehendes Oel, welches beim Erkalten Krystalle vom Schmelzpunkt 62° abscheidet. Nach der Analyse und kryoskopischen Moleculargewichtsbestimmung, sowie nach seinen sonstigen Eigenschaften ist dieser Körper das Parametaxylenol. Es erscheint nicht ausgeschlossen, dass dasselbe secundär durch Einwirkung des Kalkes auf Aceton entsteht. Bei dahin zielenden Versuchen wurde aber nur einmal eine sehr kleine Menge eines hochsiedenden Oeles erhalten, während Fittig (*Lieb. Ann.* 110, 32; 112, 311) auf diese Weise ein bei 210—220° siedendes und bei 28° schmelzendes Product erhielt, welches er freilich als Phoron angesprochen hat.

Foerster.

Ueber einige Thiazolverbindungen, von P. Spica und G. Carrara (*Gazz. chim.* XXI, 421—432). Analog den symmetrischen Thioharnstoffen sollten unsymmetrische disubstituirte Thioharnstoffe sich

mit Halogenderivaten von Ketonen zu Thiazolderivaten vom Schema



condensiren. Die vorliegende Untersuchung zeigt, dass dies jedoch nicht der Fall ist. Von den hierbei studirten unsymmetrischen Thioharnstoffen sind die folgenden noch nicht beschrieben: unsymmetrischer Dimethylthioharnstoff, harte, zerfliessliche Prismen, Schmp. 81—82°, in Wasser und Alkohol leicht löslich; unsymmetrischer Diäthylthioharnstoff, schwer krystallisirbare, zerfliessliche Substanz vom Schmp. 169—170°; unsymmetrischer Diisoamylthioharnstoff, krystallisirt in durchsichtigen Tafeln, welche in Wasser ziemlich reichlich, in Alkohol leicht löslich sind, Schmelzpunkt 208—209°, und im Aeusseren sehr an Kampher erinnern. Auch beim Werfen auf Wasser verhält sich der Körper wie Kampher. Alle diese Körper wurden nach der Wöhler'schen Methode dargestellt. Nach derselben lässt sich auch der unsymmetrische Diisoamylselenoharnstoff darstellen. Derselbe bildet farblose Schuppen, welche bei 171—172° unter Zersetzung schmelzen, und krystallisirt mit 2 Mol. H₂O. Die beschriebenen unsymmetrischen Thioharnstoffe und ausser ihnen unsymmetrischer Methylphenylthioharnstoff und unsymmetrischer Dibenzylthioharnstoff wurden in ihrer Einwirkung auf Monochloraceton und Acetophenonbromid studirt. Es findet eine Reaction statt, welche etwa durch folgende Gleichung wiedergegeben werden kann:



indem das Salz einer secundären Base und, soweit es sich um Acetophenonbromid handelt, Rhodanphenaceton entsteht. Die gesuchten Thiazolderivate sind, wenn anders sie überhaupt existenzfähig sind, jedenfalls sehr unbeständig; die Verfasser halten darum auch die dem Thiazylamin von Hantzsch und Weber zuertheilte Formel für unwahrscheinlich; sie führen Gründe an, nach welchen in dieser Verbindung vielmehr ein Diimidthiazolin, analog den einzig beständigen, aus symmetrischen Thioharnstoffen entstehenden Thiazolverbindungen, vorliegen würde.

Foerster.

Ueber das Lupinidin in *Lupinus albus*, G. Campani und S. Grimaldi (*Gazz. chim.* XXI, 432—437). Die Samen von *Lupinus albus* wurden bei 70° mehrmals hintereinander mit Alkohol, dem nacheinander immer kleinere Mengen von Salzsäure zugefügt waren, extrahirt, die filtrirte Lösung vom Alkohol befreit, der zurückbleibende Syrup neutralisirt, eingedampft und nach dem Zusatz von Alkali mit Aether ausgeschüttelt. Der Rückstand aus der ätherischen Lösung

wird mit Salzsäure aufgenommen, die gelöste Base wird mit Alkali in Freiheit gesetzt, mit Aether ausgeschüttelt und schliesslich zur letzten Reinigung in das Phosphormolybdat übergeführt und aus diesem wieder abgeschieden. Das Platinsalz der so dargestellten Base gleicht im Aussehen und Zusammensetzung dem, welches Baumert (*diese Berichte* XVII, Ref. 533) aus dem Samen von *Lupinus luteus* erhielt. Es ist somit auch in dem Samen von *L. albus* das Lupinidin $C_8H_{15}N$, enthalten. Dasselbe wurde aus dem Platindoppelsalz als gelbe, dem Coniin ähnlich riechende, sehr bitter schmeckende Flüssigkeit von stark alkalischer Reaction mit allen von Baumert beschriebenen Eigenschaften abgeschieden. Auch in physiologischer Beziehung verhielt sich das Lupinidin aus *L. albus* nicht anders als früher bereitete Präparate derselben Base.

Foerster.

Ueber Acetothienonoxalester, von A. Angeli (*Gazz. chim.* XXI, 444—449). Die vorliegende Arbeit ist im Wesentlichen bereits in *diesen Berichten* XXIV, 232 mitgetheilt. Es ist jedoch noch Folgendes nachzutragen. Der dort beschriebene Acetothienonoxalester löst sich leicht in Schwefelsäure, welche ihn dabei verseift. Giesst man die Lösung in viel Wasser, löst den ausgeschiedenen Körper in Essigäther und fällt ihn mit Ligroin, so erhält man nach mehrfacher Wiederholung der beiden letzten Operationen die Acetothienonoxalsäure in schwach gelb gefärbten Nadelchen. Dieselbe schmilzt bei 180° unter Gasentwicklung, nachdem sie sich schon vorher dunkler gefärbt hat. Die Säure vermag Kohlensäure in Freiheit zu setzen und löst sich leicht in Alkohol und Essigäther, weniger leicht in Wasser, Benzol und Chloroform. Ihr Ammoniumsalz giebt mit Silber- und Bleilösung gelbe, mit Quecksilber- und Baryumlösung weisse Niederschläge.

Foerster.

Ueber Bromderivate des Carvacrols, von G. Mazzara und G. Plancher (*Gazz. chim.* XXI, 470—472). Da Fileti und Crosa (*diese Berichte* XX, Ref. 235) gezeigt haben, dass Bromnitrocymol durch Oxydation in Bromnitrotoluylsäure übergeht, also Br und NO_2 in Parastellung zu einander stehen, so liegt auch in dem aus Bromnitrocymol entstehenden Bromoxycymol das Parabromcarvacrol vor. Ein Dibromcarvacrol erhält man, wenn man eine Lösung von 50 g Carvacrol im gleichen Gewicht Eisessig mit 107 g Brom in 120 g Eisessig bei 0° versetzt und schliesslich mit Wasser fällt. Dibromcarvacrol ist ein Oel, welches mit Wasserdämpfen übergeht. Da man durch Nitrirung desselben das Dinitrocarvacrol vom Schmp. 117 bis 119° erhält, so kommt dem Dibromcarvacrol dieselbe Constitution wie diesem zu (vergl. *diese Berichte* XXIII, Ref. 332); durch Kochen mit Benzoylchlorid am Rückflusskühler giebt Dibromcarvacrol das Benzoyldibromcarvacrol, welches aus Alkohol in durchsichtigen Krystallen vom Schmp. 97 — 98° erhalten wird.

Foerster.

[44*]

Ueber Chloralimide, von R. Schiff (*Gazz. chim.* XXI, 490—497).

Die beim Zusammenschmelzen von Chloralhydrat mit Ammoniumacetat erhaltene Substanz, welche Pinner und Fuchs (*diese Berichte* X, 1063) bereits als Chloralimid beschrieben haben, ist keine einheitliche Substanz. Durch fractionirte Krystallisation aus Spiritus kann man das Reactionsproduct in 3 Körper zerlegen: Zuerst krystallisirt eine Verbindung vom Schmp. 146°, dann eine solche vom Schmp. 97°, und schliesslich erhält man aus der Mutterlauge Krystalle, welche bei 225° schmelzen. Der erste Körper giebt sich nach der Analyse und der kryoskopischen Moleculargewichtsbestimmung als dimoleculares Chloralimid ($\text{CCl}_3 \cdot \text{CH} = \text{NH}$)₃ zu erkennen. Die nach dieser Verbindung auskrystallisirende Substanz vom Schmp. 97° ist dimoleculares Chloralimid ($\text{CCl}_3 \cdot \text{CH} = \text{NH}$)₂. Beim Erhitzen, zumal bei 130°, wird der Körper wieder fest, indem er in die trimoleculaire Modification übergeht. Daher entsteht von ihm bei der Darstellung des ursprünglichen Gemisches umso weniger, je länger das Erhitzen des Chloralhydrates mit Ammoniumacetat andauert. Essigsäureanhydrid wirkt auf tri- wie auf dimoleculares Chloralimid in gleicher Weise ein; durch Erhitzen beider erhält man eine in allen Lösungsmitteln wenig oder gar nicht lösliche Substanz, welche aus viel siedendem Alkohol in Nadelchen vom Schmp. 235° krystallisirt. In derselben liegt das trimoleculaire Diacetylchloralammoniak ($\text{CCl}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{OC}_2\text{H}_3\text{O} \cdot \text{NHC}_2\text{H}_3\text{O}$)₃ vor. Aus der essigsäuren Mutterlauge desselben erhält man das vom Verfasser schon früher (*Gazz. chim.* VII, 203) dargestellte Diacetylchloralammoniak vom Schmp. 117—118°. Das Essigsäureanhydrid hat also sowohl eine condensirende, wenigstens soweit das dimoleculaire Chloralimid in Betracht kommt, als auch eine spaltende Wirkung ausgeübt. Der dritte aus den alkoholischen Mutterlängen krystallisirende Körper vom Schmp. 225° ist scheinbar ein secundäres Reactionsproduct; es hat die Formel: $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_5\text{N}_3\text{O}$.

Foerster.

Ueber die Einwirkung des Lichts auf reinen Aether in Gegenwart von wasserhaltigem Sauerstoff, von A. Richardson (*Chem. Soc.* 1891, I, 51—58). Verfasser findet in Uebereinstimmung mit seinen früheren Versuchsergebnissen, dass bei der Einwirkung des Sonnenlichts auf reinen Aether in Gegenwart von wasserhaltigem Sauerstoff Wasserstoffsperoxyd gebildet wird. Zu demselben Resultat sind Dunstan und Dymond (*diese Berichte* XXIV, Ref. 157) gekommen, nachdem sie vorher (*diese Berichte* XXIII, Ref. 559) die Bildung des Wasserstoffsperoxyds von einer Verunreinigung des Aethers abhängig gemacht hatten. Verfasser findet jetzt ferner, dass Wasserstoffsperoxyd auch dann entsteht, wenn reiner Aether mit wasserhaltigem Sauerstoff in geschlossenen Gefässen unter Lichtabschluss

mehrere Tage lang einer Temperatur von 60—88° ausgesetzt wird. Seine frühere Annahme, dass bei dem in Rede stehenden Process nicht der Aether, sondern direct das vorhandene Wasser vom Sauerstoff angegriffen werde, verlässt der Verfasser und ist geneigt, mit Dunstan und Dymond anzunehmen, dass eine aus Aether und Sauerstoff entstandene Verbindung mit Wasser Wasserstoffsuperoxyd liefere.

Schotten.

Notiz über Normal- und Isopropyl-*p*-toluidin, von E. Hori und H. F. Morley (*Chem. Soc.* 1891, I, 33—37). Isopropyl-*p*-toluidin, durch Erhitzen äquimolecularer Mengen *p*-Toluidin und Isopropyljodid in Röhren auf 130° dargestellt und durch Ueberführen in Isopropyl-*p*-tolylnitrosamin (Schmp. 58—59°) gereinigt, ist ein farbloses, bei 219—221° (uncorr.) siedendes Oel; spec. Gew. 0.9226 bei 20°. Es bildet mit Oxalsäure ein saures und ein neutrales krystallinisches Salz. Letzteres ist in Wasser schwer löslich und schmilzt bei 130°. Das Chlorhydrat, in Wasser und Alkohol leicht löslich, krystallisirt aus letzterem in grossen bei 170° schmelzenden Krystallen. Normalpropyl-*p*-toluidin, in derselben Weise durch Erhitzen auf 160° dargestellt, ist ein farbloses bei 230—233° siedendes Oel, spec. Gewicht 0.9296 bei 20°. Das neutrale Oxalat, Schmp. 116°, ist in Wasser und Alkohol leichter löslich, als das saure Oxalat, Schmp. 172°. Das Chlorhydrat, Schmp. 150°, ist in Wasser und Alkohol leicht löslich.

Schotten.

Beiträge zur Kenntniss der Schleimsäure, IV., von S. Ruhemann und S. F. Dufton (*Chem. Soc.* 1891, I, 26—33). Lässt man Chlorphosphor in Gegenwart von etwas Phosphoroxychlorid etwa 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur auf Schleimsäure einwirken, giesst dann die Masse auf Eis, löst die dabei übrigbleibenden Krystalle in Wasser und dampft vorsichtig ein, so erhält man orthorhombische Prismen von der Zusammensetzung $C_6H_4Cl_2O_4 \cdot 2H_3PO_4 \cdot 4H_2O$, Phosphordichlormuconsäure. Diese Säure, in welcher die Phosphorsäure durch Magnesiamixtur nicht nachweisbar ist, bildet mit zwei und mit vier Aequivalenten Base saure und neutrale Salze. Das krystallisirte Baryumsalz, in Wasser nur wenig löslich, hat nach dem Trocknen bei 100° die Zusammensetzung $C_6H_6Ba_2Cl_2P_2O_{12} + H_2O$. Krystallisirt sind auch erhalten worden das Anilinsalz, $C_6H_4Cl_2O_4 \cdot 2H_3PO_4 \cdot 2C_6H_5NH_2$, und ein Ammoniumsalz, $C_6H_4Cl_2O_4 \cdot 2H_3PO_4 \cdot 6NH_3 \cdot 5H_2O$. — Erhitzt man Schleimsäure mit Phosphorpentachlorid mit oder ohne Zusatz von Oxychlorid auf 100°, aber nicht höher, so erhält man das krystallinische Chlorid der Phosphordichlormuconsäure; bei 120° wird Dichlormuconylchlorid gebildet. Das Phosphordichlormuconchlorid liefert bei der Behandlung mit wässrigem Ammoniak das in Wasser schwer lösliche β -Dichlormuconamid und das auch in

heissem Wasser unlösliche α -Dichlormuconamid. Die Leichtigkeit, mit welcher die β -Dichlormuconsäure in wässriger Lösung auf Zusatz einiger Tropfen Bromwasser in die α -Säure übergeht, spricht dafür, dass die Säuren stereochemisch isomer sind. Schotten.

Ueber Aethyl-Phenanthroxylencetoacetat, von Fr. Japp und F. Klingemann (*Chem. Soc.* 1891, I, 1—26). Der aus Phenanthrenchinon und Acetessigester mit Hilfe von concentrirtem Ammoniak dargestellte Phenanthroxylencetoessigester (*diese Berichte* XVI, 275, 726, 819) geht beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure und beim Erhitzen mit Ameisensäure im Rohr in den aus Essigester in triklenen Prismen krystallisirenden, bei 177° schmelzenden Isophenanthroxylencetoessigester, $C_{20}H_{16}O_4$, über. Das aus demselben unter der Einwirkung des Essigsäureanhydrids entstehende Monoacetylderivat bildet sich auch beim Erhitzen des Phenanthroxylencetoessigesters, in letzterem Fall aber neben einem Anhydrid $C_{20}H_{14}O_3$ und einem acetylrten Anhydrid $C_{44}H_{34}O_9$. Mit Phenylhydrazin verbindet sich der Isoester zu einem Monohydrizon; von Zink und Salzsäure und von Jodwasserstoff wird er in der Wärme zu $C_{20}H_{16}O_3$, Schmp. $123—124^{\circ}$, reducirt; während er beim Erhitzen mit sehr viel Jodwasserstoffsäure im Rohr unter Abspaltung von Alkohol und Kohlensäure in $C_{17}H_{12}O$, Schmp. 215° , übergeführt wird. Von heisser wässriger Kalilauge wird der Isoester verseift. Die dabei entstehende Isophenanthroxylencetoessigsäure, $C_{18}H_{12}O_4$, krystallisirt aus Alkohol in platten Nadeln, Schmp. $267—269^{\circ}$. Beim Erhitzen mit starker Kalilauge im Rohr auf 150° und beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 150° spaltet die Säure Kohlensäure und Wasser ab unter Uebergang in einen in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslichen Körper $C_{17}H_{10}O$. Beim Erhitzen mit absolutem Alkohol und einigen Tropfen Schwefelsäure geht der Phenanthroxylencetoessigester in das Aethoxyderivat, $C_{22}H_{20}O_4$, des oben erwähnten Reductiionsproductes $C_{23}H_{16}O_3$ über, während sich bei Anwendung von viel Schwefelsäure ein Körper der Formel $C_{17}H_{12}O_2$ ausscheidet. Die beim Verseifen des Aethoxyderivates entstehende Säure $C_{16}H_{11}(OC_2H_5)(COOH)_2$ schmilzt bei 203° . In alkoholischer Lösung wird der Phenanthroxylencetoessigester von Chlorwasserstoff in das Chlorid, $C_{20}H_{15}ClO_3$, Schmp. 145° , übergeführt; von alkoholischer Kalilauge in einen Körper $C_{17}H_{12}O_2$; von alkoholischem Ammoniak im Rohr in ein Amid $C_{40}H_{38}N_4O_5$. Schotten.

Notiz über Dibenzanilid, von J. B. Cohen (*Chem. Soc.* 1891, I, 67—71). Dibenzanilid entsteht in nachweisbarer Menge weder beim Erhitzen von Phenylthiocarbimid mit Benzoesäure auf 220° , entgegen der Angabe von Losanitsch (*diese Berichte* VI, 176), noch auch

beim Erhitzen von Benzanilid und Benzoylchlorid, entgegen der Angabe von Steiner (*Lieb. Ann.* 178, 235). Die irrthümlichen Angaben erklären sich aus der Unvollständigkeit der ausgeführten Analysen.

Schotten.

Ueber Betaïne von Pyridinbasen, von M. Krüger (*Journ. für prakt. Chem.* 43, 271—303 und 364—377), ist im Auszug in *diesen Berichten* XXIII, 2608 schon mitgetheilt.

Schotten.

Ueber die Condensation des Aceton-Phenanthrenchinons, von G. H. Wadsworth (*Chem. Soc.* 1891, I, 105—106). Zu dem zwanzigfachen Gewicht eines kalt gehaltenen Gemisches gleicher Theile conc. Schwefelsäure und absoluten Alkohols wird das Aceton-Phenanthrenchinon allmählich zugefügt, dann wird kurze Zeit auf 45° erwärmt und wieder kalt gestellt. Der ausgeschiedene Körper bildet nach dem Umkrystallisiren aus Aether und Benzol feine Nadeln, Schmp. 238°. Aus Eisessig, in welchem er sich auch in der Hitze nur spärlich löst, krystallisirt er in kleinen, schräg abgeschnittenen Prismen. Die Zusammensetzung ist C₃₄H₂₂O₃. (Vergl. auch *Chem. Soc.* 1885, I, 17).

Schotten.

Ueber die Spectra von blauem und gelbem Chlorophyll; einige Beobachtungen über das Blattgrün, von W. N. Hartley (*Chem. Soc.* 1891, I, 106—124). Das Gegebene lässt sich in ein kurzes Referat nicht zusammenfassen; es wird daher auf das Original verwiesen.

Schotten.

Ueber einige Piperonylderivate, von Fr. M. Perkin (*Chem. Soc.* 1891, I, 150—164). Die durch Nitriren von Piperonylacrylsäure *diese Berichte* XXIII, 757) dargestellte Nitropiperonylacrylsäure, von welcher eine Anzahl Salze und Ester beschrieben wird, ist identisch mit der durch Behandlung von Nitropiperonal (*diese Berichte* XXIII, 1566) mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid gewonnenen Säure; die Nitrogruppe steht also in Orthostellung zur Acrylsäuregruppe. Ferrosulfat reducirt die Nitrosäure in ammoniakalischer Lösung zu Amidopiperonylacrylsäure, Schmp. 205—207°; Zink oder Zinn und Salzsäure hingegen zu dem aus Berberin dargestellten ω-Amidoäthylpiperonylcarbonsäureanhydrid (*diese Berichte* XXIV, Ref. 158) isomeren Aethylamidopiperonyl-ω-carbonsäureanhydrid, Schmp. 235°. Die Piperonylacrylsäure geht, wenn sie fein gepulvert den Dämpfen von Brom ausgesetzt wird, leicht in Tetrabrompiperonylacrylsäure, C₁₀H₆Br₄O₄, Schmp. 188°, über, welche ihrerseits leicht von alkoholischer Kalilauge unter Bildung einer ganzen Anzahl von Zersetzungsproducten angegriffen wird. Von diesen wurden jedoch nur vier isolirt, nämlich α- und β-Tribrompiperonylacrylsäure, Tribrom- und Dibrompiperonyläthylen. — Bei der Einwirkung von Cyankalium auf eine alkoholische

Lösung von Piperonal entsteht das zu letzterem in demselben Verhältniss, wie das Benzoin zum Benzaldehyd, stehende Piperonyloin, $C_{16}H_{12}O_6$, Schmp. 120° .

Schotten.

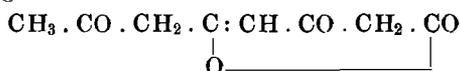
Die α - und β -Modification des Benzolhexachlorids, von F. E. Matthews (*Chem. Soc.* 1891, I, 165—172). Ein Gemisch von α - und β -Benzolhexachlorid bildet sich in reichlicher Menge, wenn Chlor durch eine Flasche geleitet wird, in welcher Benzol auf verdünnter, etwa 1 procentiger Natronlauge schwimmt. Bei Anwendung von Wasser an Stelle der Natronlauge ist die Ausbente erheblich schlechter. Die Isolirung der β -Verbindung nach dem Vorgang von Meunier durch Kochen mit alkoholischem Cyankalium ergab, dass in dem Gemisch etwa 70 pCt. α -Verbindung enthalten sind. Ein Mittel zur Trennung der beiden Modificationen wurde in der Destillation mit Wasser gefunden, bei welcher nur die α -Modification übergeht. Das α -Benzolhexachlorid ist eine farblose, blättrig-krystallinische Masse, Schmp. 157° , unlöslich in Wasser, leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Von alkoholischem Alkali oder Cyanalkali wird das Chlorid in der Hitze zersetzt, dagegen nicht von warmer rauchender Salpetersäure, nicht von Chromsäure, nur schwierig von Kaliumpermanganat, nicht von Chlor, nicht von wässrigem Ammoniak oder von heisser alkoholischer Silbernitratlösung. Bei der Destillation über Zinkstaub scheint Diphenyl zu entstehen; beim Erhitzen über den Schmelzpunkt 1, 2, 4-Trichlorbenzol. Das β -Benzolhexachlorid ist Agentien gegenüber noch beständiger als die α -Verbindung; es ist in allen Lösungsmitteln weniger löslich. Mit Versuchen, die Structur der beiden Benzolhexachloride aufzuklären, ist der Verfasser beschäftigt, ebenso mit der Untersuchung der Einwirkung des Chlors und Broms auf Kohlenwasserstoffe nach der oben angegebenen Methode.

Schotten.

Ueber die Wirkung der Wärme auf den Aethylester der β -Amidocrotonsäure, von N. Collie (*Chem. Soc.* 1891, I, 172—179). Der bei der Destillation von β -Amidocrotonsäureester neben Ammoniak und Alkohol auftretende Lutidoncarbonsäureester, $C_{10}H_{13}NO_3$ (*diese Berichte* XVIII, Ref. 25), Schmp. 163 — 164° , Sdp. zwischen 240 und 250° , liefert bei der Behandlung mit Brom in Eisessiglösung einen Monobromlutidoncarbonsäureester, Schmp. 250° ; bei der Behandlung mit Chlorphosphor ein Chlorid $C_{10}H_{12}NO_2Cl$, welches in alkoholischer Lösung durch Soda in eine chlorhaltige Säure übergeführt wird, die ihrerseits bei der Destillation das bei 177 — 180° siedende Chlorlutidin liefert. Die dem oben erwähnten Ester entsprechende Lutidoncarbonsäure (*loc. cit.*), Schmp. 257 — 258° , zerfällt beim Schmelzen glatt in Kohlensäure und $\alpha\alpha'$ -Dimethylpyridon (*diese Be-*

richte XX, 156). Das aus letzterem durch die Einwirkung von Chlorphosphor hergestellte, mit dem oben erwähnten identische Chlorlutidin liefert bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure und bei der Destillation über Zinkstaub $\alpha\alpha'$ -Dimethylpyridin. Dieselbe Base entsteht bei der Destillation von Lutidoncarbonsäure mit Kalihydrat; sie wird von Kaliumpermanganat zu Dipicolinsäure oxydirt. Schotten.

Ueber die Constitution der Dehydracetsäure, von N. Collie (*Chem. Soc.* 1891, I, 179—189). Verfasser erörtert an der Hand der Publication von Feist (*diese Berichte* XXIII, Ref. 463) die Frage nach der Structur der Dehydracetsäure; er fasst dieselbe nicht als ein Derivat des Pyrons, sondern des α -Oxyprons oder δ -Lactons der β -Oxyacrylessigsäure auf



und nimmt nach dem Vorgang von Geuther an, dass sie durch Condensation von vier Molekülen Essigsäure entstehe; sie wäre also das δ -Lacton einer Tetracetsäure. Schotten.

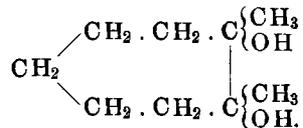
Beiträge zur Kenntniss der Constitution der Phenuvinsäure und über ihre Beziehung zur Phenylmethylfurfurancarbonsäure, von A. Colefax (*Chem. Soc.* 1891, I, 190—198). Bei der Einwirkung von verdünnter Salzsäure auf das Product der Einwirkung von Chloraceton auf Natriumbenzoylessigester entsteht in grosser Menge Acetophenon und daneben der Aethylester einer Säure, $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_3$, ein neutraler Körper, Schmp. $38.5-39^\circ$, und etwas Benzoësäure. Die Säure ist identisch mit Phenuvinsäure (*diese Berichte* XXI, 2133; XXII, Ref. 201) und isomer mit Paal's Phenylmethylfurfurancarbonsäure. Aus beiden Säuren entsteht durch Abspaltung von Kohlensäure dasselbe Product, Phenylketopenten oder Phenylmethylfurfuran, Schmp. $38.5-39^\circ$, Sdp. 241° . Die Erörterungen über die Constitution der Phenuvinsäure siehe im Original. Vergl. auch *diese Berichte* XXIII, Ref. 743. Schotten.

Ueber gechlorte Phenylhydrazine, von J. T. Hewitt (*Chem. Soc.* 1891, I, 209—214). *o*-Chlorphenylhydrazinchlorhydrat bildet farblose, gegen 190° unter Zersetzung schmelzende Nadeln, leicht löslich in Wasser und Alkohol. Das freie Hydrazin wurde in Form eines Oeles erhalten. *o*-Chlorphenylsemicarbazid, mit Hilfe von Kaliumcyanat hergestellt, krystallisirt aus heissem Wasser in farblosen Blättchen, Schmp. 164° . *o*-Chlorphenylphenylthiosemicarbazid, mit Phenylsenföl hergestellt, schmilzt bei 134° . *o*-Chlorphenylhydrazinpyrotraubensäure krystallisirt aus Alkohol in Nadeln, Schmp. 178° . Beim Zusammenschmelzen von

p-Chlorphenylhydrazin mit Aethylcarbammat entsteht unter Entwicklung von Ammoniak Di-*p*-chlorphenylcarbamid. *p*-Chlorphenylphenylsemithiocarbazid schmilzt bei 149°. Biuret und *p*-Chlorphenylhydrazin vereinigen sich unter Abspaltung von Ammoniak zu *p*-Chlorphenylurazol, Schmp. 266°. Bei der Einwirkung von Chloroform und alkoholischer Kalilauge auf *p*-Chlorphenylhydrazin wurde dessen Formylverbindung erhalten. Ob neben derselben das gechlorte Diphenyltetrazin entsteht, soll die weitere Untersuchung zeigen.

Schotten.

Ueber die Einwirkung reducirender Mittel auf $\alpha\alpha'$ -Diacetylpentan. Synthese von Dimethyldihydroxyheptamethylen, von St. Kipping und W. H. Perkin jun. (*Chem. Soc.* 1891, I, 214—229). Bei der Einwirkung von Natrium auf eine wässerig-ätherische Lösung von $\alpha\alpha'$ -Diacetylpentan (*diese Berichte* XXIII, Ref. 249) entsteht als erstes Product Dimethyldihydroxyheptamethylen, $C_9H_{18}O_2$,



Dasselbe bildet ein dickes, nach Thymian riechendes Oel, specifisch leichter als Wasser und mit Wasser und Alkohol flüchtig. Unter 100 mm Druck siedet es zwischen 180 und 185°. Es mischt sich mit allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln in jedem Verhältniss. In kaltem Wasser ist es wenig löslich, unlöslich in warmem Wasser und in Soda. Bei der Darstellung des Heptamethylen-derivates scheidet sich häufig die Verbindung $C_9H_{17}O_2Na + H_2O$ als halbkristallinische Masse aus. Mit Natriumbisulfit, Hydroxylamin und Phenylhydrazin verbindet sich das Dimethyldihydroxyheptamethylen nicht. Mit Essigsäureanhydrid liefert es Dimethylheptamethylen-diacetat, ein farbloses unter 65 mm Druck bei 199—202° siedendes Oel; mit Jodwasserstoffsäure ein öliges Jodid, $C_9H_{17}JO$; mit Bromphosphor in Gegenwart von Chloroform ein öliges Bromid, $C_9H_{16}Br_2$. Bei energischer Behandlung mit Jodwasserstoffsäure im Rohr wird das Dimethyldihydroxyheptamethylen zu Dimethylheptamethylen, Sdp. 153°, reducirt. In der Wärme condensirt es sich allmählich zu einem unter 200 mm Druck bei 305—310° siedenden Product der Zusammensetzung $C_{18}H_{34}O_3$. — Verfasser glauben in den eben beschriebenen Derivaten zum ersten Male solche eines Heptamethylens hergestellt zu haben und meinen, dass die von Markownikoff (*diese Berichte* XXIII, Ref. 282) als Heptamethylen-derivate beschriebenen Körper ebensowohl als Ketohexamethylene, Ketopentamethylene oder andere Ketopolymethylene aufgefasst werden können.

Schotten.

Die Krystallform des Calciumsalzes der neuen optisch activen Glycerinsäure, von A. Tutton (*Chem. Soc.* 1891, I, 233 bis 238). Wie Frankland und Frew in diesem Jahre gezeigt haben, wird die Glycerinsäure unter der Einwirkung des *Bacillus ethaceticus* zur Hälfte zerstört, zur Hälfte aber in eine rechtsdrehende Glycerinsäure umgewandelt. Die anderen Lösungen des Kalksalzes dieser Säure sind linksdrehend, $\alpha_D = -12.09$. Das Kalksalz, $(C_3H_5O_4)_2Ca + 2aq$, krystallisirt aus Wasser in farblosen, gut ausgebildeten hemiedrischen Prismen des monoklinen Systems; $\beta = 69^\circ 6'$; $a : b : c = 1.4469 : 1 : 0,6694$.

Schotten.

Ueber die Constitution des Benzols von Ad. Claus (*Journ. pr. Chem.* 43, 321—343). Anknüpfend an die Erörterungen Zincke's in der Abhandlung »über die Einwirkung von Chlor auf Oxybenzoesäuren« (*Lieb. Ann.* 261, 208) tritt der Verfasser für seine Auffassung der centralen Diagonalstructur des Benzols ein.

Schotten.

Zur Kenntniss des Thymols von Ad. Claus und E. Krause (*Journ. pr. Chem.* 43, 344—355). Wenn Thymol mit dem dreifachen Gewicht Schwefelsäure, spec. Gewicht 1.8, bei -5° behandelt wird, so entsteht neben der Parasäure mit einer Ausbeute von etwa 5 pCt. die Thymol-*o*-sulfosäure, die β -Thymolsulfosäure von Engelhardt und Latschinoff (*Zeitschr. Chem.* 1869, 46), während die γ -Säure dieser Autoren ein Gemisch von *p*-Säure mit Disulfosäure gewesen sein dürfte. Die Thymol-*o*-sulfosäure wird vermöge der geringeren Löslichkeit ihres Baryum- und ihres Kaliumsalzes von der *p*-Säure getrennt. Mit der Untersuchung des aus der bromirten Thymol-*o*-sulfosäure erhältlichen Bromthymols sind die Autoren noch beschäftigt. Von der isomeren *o*-Bromthymol-*p*-sulfosäure wird eine Anzahl von Salzen beschrieben und ihre Ueberführung in *o*-Bromthymol durch Erhitzen mit verdünnter Salzsäure im Rohr auf $100-150^\circ$. Von Chromsäure wird die *o*-Bromthymol-*p*-sulfosäure glatt zu *o*- oder (2)-Bromemochinon, Schmelzpunkt 48° , oxydirt.

Schotten.

Ueber die Bildung von Alkylketonen aus Halogenderivaten aromatischer Kohlenwasserstoffe von Ad. Claus (*Journ. pr. Chem.* 43, 355—363). *o*-Chlor-*a-m*-Acetyltoluol, aus *o*-Chlortoluol und Acetylchlorid in Schwefelkohlenstofflösung mit Hilfe von Aluminiumchlorid hergestellt, bildet eine farblose, stark lichtbrechende, bei $238-242^\circ$ siedende Flüssigkeit. Das zugehörige Oxim krystallisirt in gelblichen, bei 112° schmelzenden Nadeln. Bei der Oxydation des Ketons mit alkalischer Permanganatlösung entsteht die mit Wasserdampf flüchtige *p*-Chlor-*m*-toluylsäure, Schmp. 209° , und die mit Wasserdampf nur wenig flüchtige (4)-Chlorisophtalensäure. *o*-Brom-*a-m*-Acetyltoluol, Siedep. $262-264^\circ$, liefert

unter denselben Umständen ein bei 104° schmelzendes Oxim, *p*-Brom-toluylsäure (*diese Berichte* XIV, 2352) und (4)-Bromisophtal-säure. — *m*-Chlor-*a-o*-Acetyltoluol, Sdp. 240°, und *m*-Brom-*a-o*-Acetyltoluol, Sdp. 258°, verhalten sich gegen Hydroxylamin und Permanganat, wie die oben beschriebenen Isomeren. — Mit der Acetylierung der parasubstituirten Toluole und der Monohalogenderivate der Xylole sind die Verfasser noch beschäftigt; zu der vorliegenden Publikation sind sie durch die Mittheilung von Schweitzer (*diese Berichte* XXIV, 550) veranlasst worden. Schotten.

Ueber Abkömmlinge des Salols von W. Knebel (*Journ. f. pr. Chem.* 43, 378—389). Acetylsalol krystallisirt aus absolutem Alkohol in sternförmig gruppirten Krystallen, Schmp. 97°, während beim Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol wasserhaltige, niedriger schmelzende Krystalle erhalten werden. Bei der Nitrirung des Salols treten zunächst 1 bezw. 2 Nitrogruppen in das Oxybenzoylradical, dann erst eine dritte Nitrogruppe in das Phenylradical. α -Nitrosalol oder *a-m*-nitrosalicylsäures Phenyl, Schmp. 150—151°, stellt man zweckmässig dar, indem man eine mit Salpetersäure, spec. Gewicht 1.525, versetzte Eisessiglösung von Salol in der Kälte sich selbst überlässt. Dasselbe entsteht auch bei der Behandlung von *m*-Nitrosalicylsäure mit Phenol und Phosphoroxchlorid. Acetyl- α -Nitrosalol bildet farblose, bei 118° schmelzende Nadeln. Das aus β -Nitrosalicylsäure, Phenol und Phosphoroxchlorid dargestellte β -Nitrosalol schmilzt bei 101°, Acetyl- β -nitrosalol bei 95°. Beim Nitriren einer Eisessiglösung von Salol oder Acetylsalol mit Salpetersäure in der Wärme entsteht Dinitrosalol, Schmp. 183°, dessen Acetyl-derivat bei 118° schmilzt. Trägt man Salol, ohne abzukühlen in ein Gemisch von Salpetersäure, spec. Gew. 1.525, und conc. Schwefelsäure ein, so bilden sich 2 Trinitrosalole und zwar das in Eisessig schwer lösliche Dinitrosalicylsäure *p*-Nitrophenol, Schmp. 176°, und das in Eisessig leichter lösliche und zunächst in den Mutter-laugen des vorigen bleibende Dinitrosalicylsäure *o*-Nitrophenol, Schmp. 100°. — Alle Versuche, durch Nitriren von Salicylsäure oder von Salol zu einer Trinitrosalicylsäure zu gelangen, haben sich als erfolglos ausgewiesen. Bei weitergehender Wirkung der Salpetersäure auf das Dinitrosalicylradical entsteht Pikrinsäure. Schotten.

Ueber die Addition von Natriumacetessig- und Natrium-malonsäureäthern zu den Aethern ungesättigter Säuren II, von A. Michaël und P. Freer (*Journ. f. prakt. Chem.* 43, 390—395). Wenn man das Gemisch alkoholischer Lösungen von Zimmtsäureäthylester und Natriumacetessigester sich selbst überlässt, so entsteht als erstes Product eine Verbindung von 1 Mol. des ersteren mit 2 Mol. des

letzteren Esters in Form grosser durchsichtiger Krystalle. Beim Erhitzen dieser Krystalle mit Alkohol bildet sich das bei 144—145° schmelzende Condensationsproduct $C_{15}H_{16}O_4$, welches mit Phenylhydrazin ein bei 74—75° schmelzendes Hydrazon liefert. Durch Verseifung des Condensationsproductes mit alkoholischem Kali entsteht eine Säure, welche bei 95° unter Abgabe von Kohlensäure schmilzt. Dabei resultirt ein bei 184—185° schmelzendes Lacton, dem wahrscheinlich die Formel $C_{24}H_{24}O_4$ zukommt. Es vereinigt sich mit einem und mit zwei Molekülen Hydroxylamin zu krystallisirten Oximen und mit einem Molekül Anilin zu einem gleichfalls krystallisirten Anilid, jedesmal unter Wasseraustritt (vergl. auch *diese Berichte* XX, Ref. 258 ff.).

Schotten.

Ueber die Reactionsfähigkeit des Monochlortrimethylens und einiger verwandter Verbindungen, von G. Gustavson (*Journ. f. prakt. Chem.* 43, 396—402). Monochlortrimethylen, C_3H_5Cl , ist eine süsslich riechende, in Wasser unlösliche und specifisch leichtere Flüssigkeit, welche unter 744 mm Druck bei 43° siedet. Mit dem Monochlortrimethylen verbinden sich zwei Atome Brom bei Lichtabschluss zwar viel schneller, als mit dem Dichlortrimethylen, immerhin aber noch sehr langsam und langsamer als mit Trimethylen. Gegenüber alkoholischer Kalilösung erweist sich das Monochlortrimethylen beständiger, als alle bisher untersuchten Isomeren.

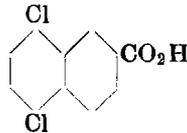
Schotten.

Zur Kenntniss des dimolecularen Cyanäthyls, von P. S. Burns (*Journ. f. prakt. Chem.* 43, 406—408). Beim Zusammenbringen ätherischer Lösungen von Dicyanäthyl oder Imidopropylcyanäthyl (*diese Berichte* XXI, Ref. 833 und XXII, Ref. 325) und Benzoylchlorid, Verdampfen des Aethers, Behandlung des Rückstandes mit Wasser und Ammoniak und Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man Benzoylimidopropylcyanäthyl in Form farbloser, bei 198° schmelzender Nadeln, löslich in verdünnten Säuren, unlöslich in Alkalien. Auf die in Petroleumäther suspendirte Natriumverbindung des Dicyanäthyls wirkt Benzoylchlorid unter Bildung eines öligen isomeren Benzoylderivates, welches durch Salzsäure sofort unter Abscheidung von Chlorammonium zerlegt wird. Phtalsäureanhydrid setzt sich beim Schmelzen mit Dicyanäthyl glatt um in Phtalimid und Propionylcyanäthyl (α -Cyandiäthylketon). Schüttelt man gleichmoleculare Mengen Dicyanäthyl und salzsaures Hydroxylamin mit Wasser, so erhält man das bei 42° schmelzende Oximidopropylcyanäthyl, $C_2H_5C(NO) \cdot CH(CH_3)CN$. Dasselbe vereinigt sich mit Salzsäure und mit Chlorzink zu gut krystallisirten Verbindungen.

Schotten.

Zur Kenntniss der Naphtoëssäuren III, von A. G. Ekstrand (*Journ. f. prakt. Chem.* 43, 409—432). Bei der Nitrirung der β -Naphtoëssäure entsteht ausser den beiden in *diesen Berichten* XXIV, Ref. 158

beschriebenen Mononitronaphtoësäuren eine dritte Isomere, Schmp. 279°. Ihr Aethylester, Schmp. 92°, wurde aus den Mutterlaugen von den Aethern der andern Säuren erhalten. Die zugehörige Amidonaphtoësäure schmilzt bei 211°. Eine vierte und eine fünfte Nitro- β -naphtoësäure konnten wegen zu geringer Ausbeute nicht charakterisirt werden. Beim Chloriren des mit etwas Jod in kaltem Eisessig gelösten β -Naph-tonitrils, Schmp. 66—67°, entsteht ein bei 144° schmelzendes Chlor- β -naph-tonitril, welches bei der Verseifung mit alkoholischem Kali in eine bei 263° schmelzende Chlor- β -naphtoësäure übergeht. Aus dieser lassen sich durch geeignete Behandlung mit Salpetersäure eine Chlornitro-, eine Chlordinitro- und eine Chlortrinitronaphtoësäure darstellen. Eine bei 260° schmelzende Chlornitronaphtoësäure wurde mittelst der Sandmeyer'schen Reaction aus der bei 219° schmelzenden Amido- β -naphtoësäure dargestellt. Das durch Chloriren in der Wärme hergestellte Dichlor- β -naph-tonitril, Schmp. 140°, liefert bei der Verseifung Dichlor- β -naphtoësäure, Schmp. 291°. Diese Säure entsteht auch bei der Chlorirung der beiden eben erwähnten Monochlornaphtoësäuren. Ihr kommt wahrscheinlich die Constitutionsformel



zu. Bei der Oxydation mit Permanganat scheint Dichlorphtalsäure und Trimellithsäure zu entstehen, es würden mithin beide Benzolkerne angegriffen. Beim Nitriren der Dichlorsäure mit einem warmen Gemisch von rauchender Salpetersäure und Schwefelsäure bildet sich Dichlordinitro- β -naphtoësäure, Schmp. 283°; eine einheitliche Mononitrodichlornaphtoësäure konnte nicht erhalten werden. Die bei 226° schmelzende Dinitro- β -naphtoësäure liefert beim Amidiren, Diazotiren und weiteren Behandeln mit Kupferchlorür und Salzsäure eine isomere Dichlor- β -naphtoësäure, Schmp. 282°, während aus der bei 248° schmelzenden Dinitrosäure auf demselben Wege eine dritte isomere, bei 254° schmelzende Dichlor- β -naphtoësäure entsteht. Bei der Oxydation der β -Naphtoësäure mit Kaliumpermanganat resultirt mit etwa 30 pCt. Ausbeute eine bei 216—220° schmelzende Trimellithsäure, welche mit der aus Kolophonium gewonnenen Säure nicht identisch zu sein scheint; denn sie bildet beim Erhitzen kein Anhydrid, sondern Phtalsäure. Es ist dem Verfasser nicht gelungen, weder das Amido- β -naphtoësäureanhydrid noch die Azonaphtoësäure von Rakowsky (*diese Berichte* V, 1020) zu erhalten; überhaupt konnte aus den Mononitro- β -naphtoësäuren eine *o*-Nitrosäure nicht isolirt werden.

Ueber die Einwirkung von Ammoniak auf substituirte *o*-Amidobenzoësäureester, von E. Zacharias (*Journ. f. prakt. Chem.* 43, 432—450). Der von Hübner bei der Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf den Diäthyläther der *m*-Nitro-*o*-oxybenzoësäure erhaltene, als *m*-Nitro-*o*-amidobenzamid angesprochene, bei 109° schmelzende Körper (Vergl. *Lieb. Ann.* 195, 38) ist als *m*-Nitro-*o*-amidobenzoësäureäthylester aufzufassen. Der aus diesem Ester mit Hülfe von Acetylchlorid hergestellte *m*-Nitro-*o*-acetylamidobenzoësäureester existirt in zwei Modificationen; eine weisse, bei 102° schmelzende, geht beim Erhitzen in eine gelbe, gegen 90° schmelzende über. Wässriges Ammoniak verwandelt den Acetylkörper in Nitroamidobenzoësäure, alkoholisches Ammoniak im Rohr bei etwa 170° in *o*-Nitro- β -methyl- δ -oxychinazolin, Schmp. 264°, welches mit Alkalien und mit Säuren Verbindungen eingeht. *m*-Nitro-*o*-benzoylamidobenzoësäureester, Schmp. 85.5°, wird von alkoholischem Ammoniak in *m*-Nitro- β -phenyl- δ -oxychinazolin übergeführt. Bei Anwendung von Methylamin an Stelle von Ammoniak entstehen die entsprechenden Methyläther, welche sich auch aus den einfachen Körpern mit Hülfe von Jodmethyl herstellen lassen. Der Methyläther der Methylverbindung schmilzt bei 175°, der der Phenylverbindung bei 138°. Wässriges Ammoniak verwandelt den salzsauren *o*-Diazobenzoësäureester in der Kälte in Benzazimid (*diese Berichte* XXI, Ref. 571). Bei der Einwirkung von wässrigem Ammoniak auf δ -Nitrosomethylamidobenzoësäureester tritt Anhydrisirung und Ringbildung nicht ein, so entsteht vielmehr *o*-Methylamidobenzoësäure, Schmp. 165—170°, und ihr loc. cit. beschriebenes Amid.

Schotten.

Ueber die Einwirkung von Ammoniak und Methylamin auf nitrirte Oxybenzoësäureäther, von P. Thiem (*Journ. f. prakt. Chem.* 43, 451-482). Die directe Bildung von Nitrooxybenzamidin durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak im Rohr ist nur bei einem von fünf untersuchten Estern, dem (*a*)-*m*-Nitro-*o*-oxybenzoësäureester gelungen. Auf die andern vier Ester hat alkoholisches Ammoniak keinen Einfluss; wässriges Ammoniak wirkt bei 150° verseifend, bei höheren Temperaturen unter tief greifenden Zersetzungen ein. Für den Eintritt von Amid an Stelle des Aethoxyls im Kern oder im Carboxäthyl von Nitrooxybenzoësäureäther ist die Stellung des Aethyls, sowie die Höhe der Temperatur von entscheidendem Einfluss. Methylamin wirkt leichter als Ammoniak ein. Ist das Aethoxyl im Kern gegen Amid ausgetauscht, so wird auch das des Carboxäthyls leichter durch Amid ersetzt. In die Amidogruppe eingeführte Säureradicale bewirken im Allgemeinen keine leichtere Ersetzbarkeit des Aethoxyls gegen Amid. In zwei Fällen wurde das Acetyl durch das Ammoniak aus dem

Amid wieder herausgenommen. Bei der Behandlung des (α -) *m*-Nitro-*o*-acetylamidobenzoësäurediäthyläthers mit Ammoniak entsteht unter Wasserabspaltung und Ringschliessung das (α -) *m*-Nitro- β -methyl- δ -oxychinazolin. Die Beschreibung der vom Verfasser im Laufe dieser Untersuchung dargestellten neuen Körper mag im Original nachgesehen werden.

Schotten.

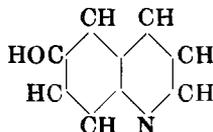
Ueber Pikryl-, *o-p*-Dinitrophenyl- und Nitroazo-, resp. Nitronitrosoazo-*p*-chlorphenylhydrazin und deren Derivate, von C. Willgerodt und A. Böhm (*Journ. f. prakt. Chem.* 43, 482—496). Die Beschreibung der reichhaltigen, in der Ueberschrift bezeichneten Körpergruppe mag im Original nachgesehen werden.

Schotten.

Ueber die Einwirkung von unterchloriger Säure auf Monobromchinoline, Bromcarbostyrile und Dibromchinoline, von Ad. Welter (*Journ. f. prakt. Chem.* 43, 497—504). *p*-Bromcarbostyril, Schmp. 269°, wurde durch Behandlung einer borsäuren Lösung von *p*-Bromchinolin mit Chlorkalklösung erhalten. Von Bromphosphor wird es in *p*- α -Dibromchinolin, Schmp. 166—167°, übergeführt. Das in derselben Weise hergestellte *m*-Bromcarbostyril, Schmp. 194°, liefert bei der Behandlung mit Bromphosphor *m*- α -Dibromchinolin, Schmp. 134°; *ana*-Bromcarbostyril, Schmp. 300°, liefert das bei 86° schmelzende *ana*- α -Dibromchinolin. Einschliesslich des von Decker dargestellten und demnächst ausführlich zu beschreibenden γ - α -Dibromchinolins (vergl. diese Berichte XXIV, 691) sind von den von der Theorie vorgesehenen 21 Dibromchinolinen jetzt 14 bekannt geworden; es fehlen noch das *o*- α -Dibromchinolin und diejenigen, welche ein Bromatom in β -Stellung haben. Verschiedene Versuche, zu letzteren zu gelangen, sind negativ ausgefallen.

Schott-n.

Ueber die Halogenalkylate des *p*-Oxychinolins und die aus ihnen durch Einwirkung von Alkalien entstehenden quaternären Ammoniumhydroxyde, I, von Ad. Claus und H. Howitz (*Journ. für prakt. Chem.* 43, 505—530). Die aus den Halogenalkylaten des *p*-Oxychinolins:



durch Alkalien oder durch feuchtes Silberoxyd in fassbarer und haltbarer Form abgeschiedenen Ammoniumbasen haben alle charakteristischen Eigenschaften der wahren quaternären Ammoniumhydroxyde; sie

lösen sich mit stark alkalischer Reaction in Wasser, sie sind unlöslich in Aether, sie verbinden sich mit Säuren zu Salzen, die mit den ursprünglichen Additionsproducten oder mit den aus denselben durch doppelte Umsetzung mit Salzen entstehenden Verbindungen identisch sind. Die durch Stehen über Schwefelsäure von Krystallwasser leicht zu befreienden Ammoniumbasen geben beim Erwärmen auf 60—70° oder bei vieltägigem Stehen über Schwefelsäure im Vacuum ein Molekül Wasser ab und liefern so Anhydride, die man als eine Art Betaïne auffassen kann. Sie ziehen mit grosser Begierde Wasser an und gehen auf diese Weise wieder in die Ammoniumbasen über. Ein Erhitzen auf höhere Temperatur vertragen die Basen sämmtlich nicht. Die theoretischen Erörterungen der Verfasser, welche den Grund für die dem *p*-Oxychinolin eigenthümliche Befähigung zur Bildung wahrer Ammoniumbasen in den eigenthümlichen centralen Bindungsverhältnissen erblicken, mögen im Original nachgelesen werden.

p-Oxychinolinmethoxyhydrat, $C_9H_6 \cdot OH \cdot N \cdot CH_3OH + H_2O$, aus dem Jodmethylat durch die berechnete Menge Kalihydrat oder Ammoniak in heisser alkoholischer Lösung abgeschieden, erstarrt beim Erkalten zu einem Brei gelber Nadeln. Mit Silberoxyd wird die Base zweckmässig in concentrirter wässriger Lösung abgeschieden und nach Abfiltriren des Halogensilbers durch Alkohol und Aether gefällt. Die Base ist in kaltem Wasser leicht, in kaltem Alkohol wenig, in kochendem reichlich löslich und krystallisirt daraus in hellgelben Prismen. Das in der oben angedeuteten Weise hergestellte *p*-Oxychinolinmethylbetaïn, $C_9H_6N \cdot CH_3$, behält die Form der



wasserhaltigen Base bei; (ob es in Aether löslich ist, wird von den Autoren nicht besprochen. Ref.). Von anderen Ammoniumbasen werden hier noch beschrieben das *p*-Oxychinolinäthylhydroxyd, $C_9H_6 \cdot OH \cdot N \cdot C_2H_5OH + H_2O$, und das *p*-Oxychinolinbenzylhydroxyd, $C_9H_6 \cdot OH \cdot N \cdot C_7H_7OH + 2H_2O$. Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Schotten.

Zur Kenntniss der gemischten fettaromatischen Ketone und ihrer Oxydation durch Kaliumpermanganat (Fortsetzung), von Ad. Claus (*Journ. für prakt. Chem.* 43, 531—537). Die Natur des bei 254° siedenden Aethyl-*p*-Cymylketons ergiebt sich daraus, dass bei energischer Oxydation mit Permanganat (4)-Methylisophtalsäure, bei gemässiger Oxydation *p*-Cymyl- α -ketonsäure entsteht. Dieselbe *p*-Cymyl- α -ketoncarbonsäure entsteht bei der Oxydation des bei 266° siedenden normalen Propyl-*p*-Cymylketons. Bei der Reduction der genannten Ketonsäure entsteht immer die bei 123° schmelzende Cymyloxyessigsäure (vergl. diese Berichte XXIV, Ref. 159 und 267).

Schotten.

Ueber absolute Ortsbestimmungen durch Ueberführen von *p*-Dinitroverbindungen in Chinone, von Ad. Claus (*Journ. f. prakt. Chem.* 43, 562—586). Die Angabe, dass sich das *p*-Dinitrodibromcymol nicht reduciren lasse (*diese Berichte* XXIII, Ref. 633), hat sich als irrthümlich erwiesen; sowohl mit Hilfe von alkoholischer Zinnchlorürlösung, als mit Hilfe von Zink- oder Eisenstaub und Salzsäure erhält man daraus das (3-6)-Diamido-(2-5)-dibrom-*p*-isocymol, Schmp. 105°, welches, als Chlorhydrat in Wasser gelöst, von Chromsäure zu Dibromisocymochinon, Schmp. 74°, oxydirt wird. Die (4-6)-Stellung der beim directen Bromiren in das *m*-Cymol eintretenden Bromatome ergibt sich daraus, dass sich die Dinitroverbindung, Schmp. 140°, durch die Diamidoverbindung, Schmp. 95°, in das (4-6-Dibrom-(1-3)-cymo-(2-5)-chinon überführen lässt. (4-5)-Dibrom-*o*-cymol wird in derselben Weise in (4-5)-Dibrom-(1-2)-cymo-(3-6)-chinon und das (2-5)-Dibrom-*p*-cymol in das (2-5)-Dibromcymochinon übergeführt. Letztere drei Dibromcymochinone sind zwischen 30 und 40° schmelzende Substanzen, die mehr als 100° höher schmelzende Hydrochinone bilden, während das Hydrochinon des bei 74° schmelzenden Dibromisocymochinons schon bei 64° schmilzt. Die Nitrirung des sich bei directem Chloriren des *o*-Xylols bildenden Dichlorxylols (*diese Berichte* XVIII, 1368) führt zu einem bei 155° schmelzenden Dinitrodichlorxylol, welches durch die Amidoverbindung in (4-5)-Dichlor-(1-2)-xylo-(3-6)-chinon, Schmp. 159°, umgewandelt wird.

Schotten.

Zur Kenntniss der Halogenentziehung bei organischen α - β -Halogensäureäthern, von A. Michaël und O. Schulthess (*Journ. f. prakt. Chem.* 43, 587—596). Verfasser haben die Halogenentziehung durch die Einwirkung von Zinkspähnen auf die mit einer Spur Wasser versetzten ätherischen Lösungen der Halogensäureäther bei gewöhnlicher Temperatur ausgeführt. Die Ergebnisse, dass aus Allodibrombernsteinsäureäther Fumarsäureäther und aus Citradibrombrenzweinsäureäther Mesaconsäureäther entstand, befinden sich mit der van 't Hoff-Wislicenus'schen Hypothese (*Lieb. Ann.* 248, 324 und 250, 226) nicht in Einklang und veranlassen die Verfasser u. A. zu dem Schluss, dass man bei chemischen Untersuchungen auf dem Gebiet der »geometrischen Chemie« kein zu grosses Vertrauen auf die Folgerungen jener Hypothese setzen dürfe (vergl. auch Liebermann, *diese Berichte* XXIV, 1109).

Schotten.

Zur Kenntniss des Hexamethylenamins, von L. Hartung (*Journ. f. prakt. Chem.* 43, 597—598). Durch Kochen mit Salzsäure zerfällt das Hexamethylenamin nicht, wie man bisher annahm, glatt in Ammoniak und Formaldehyd, sondern es entsteht dabei in merk-

licher Menge Methylamin. Das letztere entsteht auch bei der Einwirkung von Salpetersäure und salpetriger Säure. Ueber die Producte, welche bei der Einwirkung der schwefligen Säure, des Monochloressigesters, der Säurechloride und Anhydride, sowie des Anilins auf Hexamethylenamin entstehen, soll später eingehend berichtet werden.

Schotten.

Ueber Acetonkali und Acetonnatron, von W. Vaubel (*Journ. f. prakt. Chem.* **43**, 599—600). Erhitzt man festes Aetzkali mit Aceton, so erhält man eine krystallinische Verbindung beider Körper, $\text{KOH} + \text{C}_3\text{H}_6\text{O}$, welche sich absaugen, zwischen Fliesspapier pressen und mit Ligroin auswaschen lässt. Bei längerem Stehen über Schwefelsäure giebt die ausserordentlich hygroskopische Verbindung Aceton ab. Die entsprechende Aetznatronverbindung zersetzt sich anscheinend noch leichter als die Kaliverbindung.

Schotten.

Ueber das Pseudocodein, ein neues Codeinderivat [Mittheilung der chemischen Fabrik von E. Merck], (*Arch. d. Pharm.* **229**, 161—164). Das neue Alkaloid, welches bei der Darstellung von Apocodein als Nebenproduct erhalten wurde, bildet eine weisse, krystallinische Masse, welche aus wässrigem Alkohol in Nadeln krystallisirt erhalten werden kann. In Aether ist die Verbindung schwer löslich; sie schmilzt bei $178-180^\circ$ und hat das specifische Drehungsvermögen $-91^\circ 04'$. Ausser der freien Base, welche die Formel $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{NO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ besitzt, wurde eine Anzahl Salze untersucht. Das Chlorhydrat, $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{NO}_3 \cdot \text{HCl}$, bildet in Wasser schwer lösliche Nadeln, welche vom Krystallwasser befreit bei $217-218^\circ$ schmelzen. Das Bromhydrat hatte den Schmp. $228-230^\circ$, das Nitrat zersetzt sich bei $190-192^\circ$. Die Platinverbindung, $(\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{NO}_3 \cdot \text{HCl})_2 \text{PtCl}_4$, krystallisirt aus Wasser in gelben Nadelchen, Schmp. 214° . Das Quecksilbersalz, $(\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{NO}_3 \cdot \text{HCl})_2 \cdot 3\text{HgCl}_2, 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, zeigt keinen scharfen Schmelzpunkt; das Pikrat, $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{NO}_3, \text{C}_6\text{H}_5(\text{NO}_2)_3\text{OH}$, zersetzt sich bei $209-210^\circ$.

Freund.

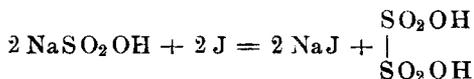
Neue Alkaloide aus Sabadillasamen [Mittheilung aus der chemischen Fabrik von E. Merck], (*Arch. d. Pharm.* **229**, 164 bis 169). Aus den Sabadillasamen sind zwei neue Basen isolirt worden, für welche die Namen Sabadin und Sabadinin eingeführt werden. a) Sabadin. Zur Reindarstellung des Alkaloids benutzt man das Nitrat, welches bei 308° unter Zersetzung schmilzt. Die aus dem Salze durch Soda abgeschiedene Base wurde in Aether aufgenommen, woraus sie sich zum Theil in schönen Krystallen, die nunmehr in Aether und auch in Wasser schwer löslich sind, ausscheiden. Ein anderer Theil der Base, welcher im Aether gelöst blieb, wird beim Verdunsten des letzteren als krystallinischer Lack erhalten. Auch

[45*]

aus Alkohol lässt sich das Alkaloïd umkrystallisiren. Charakteristisch sowohl für das Sabadin wie auch für das Sabadinin ist die Eigenschaft, dass die durch Alkalien, Soda oder Ammoniak in Freiheit gesetzten Basen gelöst bleiben und erst beim Erwärmen sich in Flocken abscheiden. Das Sabadin hat die Zusammensetzung $C_{29}H_{51}NO_8$. Das Chlorhydrat, $C_{29}H_{51}NO_8 \cdot HCl + 2 H_2O$, krystallisirt in Nadeln vom Schmp. $282-284^{\circ}$; das Bromhydrat bildet Tafeln; das Nitrat, $C_{29}H_{51}NO_8 \cdot HNO_3$, zersetzt sich bei 308° . Das Goldsalz, $C_{29}H_{51}NO_8 \cdot HCl, AuCl_3$, wird aus der alkoholischen Lösung des Chlorids krystallisirt erhalten. b) Sabadinin. Dieses Alkaloïd wurde aus dem Sulfate durch Soda abgeschieden und der wässerigen Lösung durch Aether und Chloroform entzogen. Aus Aether krystallisirt es in Nadeln, welche keinen bestimmten Schmelzpunkt zeigen, sondern bei 160° zu sintern beginnen. Die Substanz wirkt nicht niesen-erregend; sie hat die Formel $C_{27}H_{45}NO_8$ und bildet gut krystallisirende Salze. Das Chlorid hat die Zusammensetzung $C_{27}H_{45}NO_8 \cdot 5 H_2O$; das Sulfat gab, bei 104° getrocknet, Zahlen, welche auf die Formel $C_{27}H_{45}NO_8, H_2SO_4, 2\frac{1}{2} aq$ hinweisen. Auch das Goldsalz, $C_{27}H_{45}NO_8, HCl, AuCl_3$, wurde analysirt. — Nach dem Verhalten gegen Natriumnitrit charakterisiren sich die neuen Alkaloïde als tertiäre Basen.

Freund.

Bildung von Dithionsäure aus primärem Natriumsulfit mittelst Jods, nach Versuchen von A. Holst, mitgetheilt von Robert Otto (*Arch. d. Pharm.* 229, 171—177). Bei allmählichem Zusatz einer schwachen Lösung von Jod in Jodkalium zu einer schwachen Lösung von saurem schwefligsaurem Natrium soll, nach den Angaben von N. Sokolow und P. Malschewski, ausser Schwefelsäure auch Dithionsäure gebildet werden:



und zwar sollen etwa 20 pCt. der theoretischen Menge an Dithionsäure dabei entstehen. Da diese Behauptung von W. Spring und E. Bourgeois angezweifelt worden ist, so haben die Verfasser die Versuche wiederholt und dabei die obigen Angaben in jeder Beziehung bestätigt gefunden.

Freund.

Die Krystallform des Methylacetanilids (sog. Exalgin), von Robert Otto (*Arch. d. Pharm.* 229, 178). Verfasser theilt die Zahlen mit, welche Brugnatelli bei der Messung des prachtvoll krystallisirenden Methylacetanilids erhalten hat.

Freund.

Chemische Untersuchung des fetten Oeles von Schleichera trijuga Willd. (Makassaröl), von K. Thümmel und W. Kwasnik (*Arch. d. Pharm.* 229, 182—197). Das aus dem Samen entweder

durch Pressen oder durch Extraction mit Petroläther gewonnene Oel war hellgelb, und besass die Consistenz weicher Butter. Beim Stehen schied es sich in flüssiges und festes Glycerid. Verfasser haben dieses Oel näher untersucht, die darin enthaltenen freien Fettsäuren, seine Sättigungscapacität, die Hehner'sche und Hübl'sche Zahl bestimmt. In dem durch Verseifung des Oeles gewonnenen Säuregemisch wurde Essigsäure, Oelsäure, Palmitin- und Arachinsäure nachgewiesen, so dass das Oel als ein Gemenge der Glyceride dieser Säuren zu betrachten ist. Ausserdem ist in dem Oel ein Gehalt an Blausäure in ungefährer Höhe von 0.05 pCt. vorhanden. Da ferner die Anwesenheit von Zucker und Benzaldehyd in den Samen erwiesen werden konnte, lässt sich der Schluss ziehen, dass die Blausäure durch Spaltung von Amygdalin entstanden sei, welches letzteres aber sich aus den Samen nicht isoliren liess.

Freund.

Ueber die Bestandtheile von Rhizoma Podophylli, von Rudolf Kürsten (*Arch. d. Pharm.* 229, 220—248). Podwyssotzki hat als wirksamen Bestandtheil der Podophyllwurzel einen amorphen Körper, das Podophyllotoxin, aufgefunden, welches bei der Behandlung mit Alkalien einen gut krystallisirenden, schwach wirksamen Körper, das Pikropodophyllin, liefert. Ausserdem hat derselbe noch das Vorkommen von einer Anzahl anderer Körper beobachtet, die als Pikropodophyllinsäure, Podophyllinsäure, Podophylloquercetin bezeichnet wurden. Da die chemischen Beziehungen, in welchen jene Körper zu einander stehen, wenig geklärt sind, hat der Verfasser die Droge nochmals bearbeitet, und zwar nach folgender Methode: Zunächst wurde die gepulverte Wurzel zur Extraction des Fettes mit Petroläther behandelt und hierauf mit kaltem Chloroform ausgezogen. Der beim Abdestilliren verbleibende Rückstand wurde in heissem Benzol gelöst und das Filtrat der freiwilligen Verdunstung überlassen, wobei schöne Krystalle gewonnen wurden. Die Ausbeute an letzteren betrug das eine Mal 0.2 pCt. der angewendeten Wurzeln. Für die so gewonnene Substanz, welche das wirksame Princip der Droge ist, wird der Name Podophyllotoxin von dem Verfasser beibehalten. Dasselbe schmilzt bei 93—95°. In Wasser, Aether und Benzol ist es wenig löslich, leichter in Aceton und starkem Spiritus. Die besten Krystallisationsmittel sind verdünnter Spiritus von 45 pCt. und Benzol. Der Körper, welcher stark linksdrehend ist, hat die Zusammensetzung $C_{23}H_{24}O_9 + 2aq$ und enthält drei Methoxylgruppen, so dass seine Formel in $C_{20}H_{15}O_6(OCH_3)_3 + 2aq$ aufgelöst werden kann. Freie Hydroxylgruppen liessen sich nicht nachweisen. Bei der Oxydation des Podophyllotoxins mit Permanganat in saurer Lösung wurde eine geringe Menge einer bei 204—206° schmelzenden Verbindung erhalten. In alkalischer Lösung oxydirt, liessen sich zwei Körper iso-

liren, von denen der eine saure Eigenschaften besitzt und bei 158 bis 160° schmilzt. Derselbe wird mit dem Namen »Podophyllsäure« belegt; er krystallisirt aus Aether oder einem Gemenge von Benzol und Spiritus in Nadeln, welche die Zusammensetzung $C_{20}H_{24}O_9$ haben, während sich das zur Analyse gelangte Kupfersalz von einer um 1 Mol. Wasser reicheren Säure ableitet. Der Schmelzpunkt des anderen, bei der Oxydation in alkalischer Lösung gebildeten Körpers liegt bei 170°. Er bildet kleine, mikroskopische, wasserunlösliche Prismen von hellgelber Farbe und hat den Charakter einer Säure. Die alkalische Lösung zeigt prachtvolle Fluorescenz. Bei weiterer Untersuchung des Podophylltoxins und des von Podwysstozki daraus gewonnenen Pikropodophyllins ergab es sich, dass letzteres nicht durch Spaltung, sondern durch Umlagerung des ersteren entsteht. Wird nämlich eine alkoholische Lösung von Podophyllotoxin mit etwas Ammoniak im Sieden erhalten, so erstarrt der Kolbeninhalt beim Erkalten zu einem Brei von Krystallen, die aus Pikropodophyllin vom Schmelzpunkt 227° bestehen. Abweichend von den Angaben von Podwysstozki erhielt der Verfasser bei der Analyse Zahlen, aus welchen hervorgeht, dass die Substanz mit dem Podophyllotoxin gleiche procentische Zusammensetzung hat. Auch die Moleculargrösse ist dieselbe; die beiden Körper sind also isomer. — Ausser dem Podophyllotoxin wurde ferner aus der Droge die von Podwysstozki bereits erwähnte Pikropodophyllinsäure isolirt. Es gelang dem Verfasser, dieselbe in krystallisirtem Zustande mit dem Schmelzpunkt 158—160° zu gewinnen, und es liegt die Vermuthung nahe, dass diese Substanz identisch ist mit der durch Oxydation von Podophyllotoxin erhaltenen Säure $C_{20}H_{24}O_9$. Endlich wurde das anfangs erwähnte, von Podwysstozki isolirte Podophylloquercetin etwas eingehender untersucht. Es bildet hellgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 275—277°, die den Analysen zufolge die Zusammensetzung $C_{23}H_{16}O_{10}$ besitzen. Die durch Acetyliren resp. Benzoyliren gewonnenen Derivate scheinen sich jedoch von einem um die Elemente des Wassers reicheren Körper herzuleiten. Die Acetverbindung, $C_{23}H_{12}(C_2H_3O)_6O_{11}$, schmilzt bei 180—182°, das Benzoylderivat, $C_{23}H_{12}(C_7H_5O)_6O_{11}$, bei 239°.

Freund.

Ueber Rhizoma Pannae (Aspidium athamanticum Kunze), von Rudolf Kürsten (*Arch. d. Pharm.* 229, 258—264). Rhizoma Pannae seu Uncomocomo ist der Stamm einer in Südafrika einheimischen Farnart, deren sich die Eingeborenen als Bandwurmmittel bedienen. Zur Gewinnung des wirksamen Bestandtheiles wurde das Rhizom mit 95procentigem Weingeist erschöpft und der nach dem Abdestilliren des Alkohols verbleibende Rückstand nach dem Vertheilen in Wasser mit Aether ausgeschüttelt. Letzterer hinterliess eine mit Krystallen durchsetzte, braune Masse. Die abgetrennten

Krystalle liessen sich mittelst Eisessig oder 50procentigem Alkohol reinigen, und es wurden schliesslich aus 10 k Rhizom 15 g einer Säure vom Schmelzpunkt 187—192° gewonnen, welcher der Verfasser den Namen »Pannasäure« beilegte. Dieselbe ist fast unlöslich in kaltem, wenig löslich in kochendem Wasser, leicht dagegen in starkem Alkohol, Aether und Eisessig. Die Krystalle, welche aus dünnen, lichtgelben Prismen bestehen, haben die Formel $C_{11}H_{14}O_4$ und sind, wie in der procentischen Zusammensetzung, auch sonst deutlich von der Filixsäure unterschieden.

Freund.

Rohrzucker aus Ipecacuanhawurzel [Mittheilung aus der chemischen Fabrik von E. Merck], (*Arch. d. Pharm.* 229, 169—170). Bisher ist das Vorkommen von Rohrzucker in der Ipecacuanhawurzel nicht beobachtet worden. Verfasser hat nur bei der Darstellung von Emetin in beträchtlicher Menge (5 pCt.) einen Körper vom Schmelzpunkt 163—164° erhalten, welcher als Rohrzucker charakterisirt wurde.

Freund.

Ueber das Fett und ein ätherisches Oel der Sabadillsamen, von Ernst Opitz (*Arch. d. Pharm.* 229, 265—289). Das Fett wurde durch Erschöpfen der gemahlene Sabadillsamen mit Petroleumbenzin und Abdestilliren des Extractionsmittels im Vacuum erhalten. Es ist flüssig, von braungrüner Farbe, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und hat das spec. Gewicht 0.953. Bei dem Versuche, etwa darin vorhandene flüchtige Säuren mit Wasserdämpfen abzutreiben, wurde festgestellt, dass solche in wesentlicher Menge nicht vorhanden sind. Dagegen ging ein ätherisches Oel mit über, von welchem weiter unten die Rede sein wird. — Durch sehr genaue und eingehend beschriebene Versuche hat der Verfasser festgestellt, dass das Sabadillfett annähernd folgende Zusammensetzung besitzt: Oelsäure 50 pCt., Palmitinsäure 36.3 pCt., Cholesterin 4.12 pCt., Glycerin 9.55 pCt. Das ätherische Oel enthält ausser unverseifbaren, aromatischen Bestandtheilen noch die Ester zweier Säuren und Aldehyde. Letztere wurden dem Oel mit Kaliumbisulfit entzogen, dann wurde das übrig bleibende Oel verseift, nach dem Abdestilliren des Alkohols die terpenartigen Verbindungen mit Aether ausgeschüttelt und die zurückbleibende Seife mit Säure zersetzt. — Die Aldehyde, welche in dem Oel vorhanden sind, gehören der Fettreihe an. Die Hauptmenge des Oeles bildet hochsiedendes Terpen, welches nicht näher charakterisirt werden konnte. Ferner findet sich darin Oxymyristinsäure und Veratrumsäure, verestert mit Aethyl- resp. Methylalkohol.

Freund.

Ueber das Fett aus Amanita pantherina und Boletus luridus, von Ernst Opitz (*Arch. d. Pharm.* 229, 290—292). Beide Fette waren bei niederer Temperatur von butterartiger Consistenz und enthielten Oelsäure, Palmitinsäure, Glycerin und Phytosterin.

Freund.

Phytolaccatoxin, von N. Nagai (*Bericht der Japanischen pharm. Gesell.*, No. 98, 1891). Aus den Phytolaccawurzeln (*Phytolacca Acinosa*, var. *esculentia*), welche in Japan seit alten Zeiten als Volksmittel gegen Oedem und Berberie Anwendung findet und bei ihrem Gebrauch nicht selten tödtliche Vergiftungen eingetreten sind, hat der Verfasser einen giftigen Bestandtheil isolirt, welchen er mit dem Namen Phytolaccatoxin belegt hat. Prof. D. Takahashi hat damit physiologische Untersuchungen angestellt und gefunden, dass Phytolaccatoxin ein Krampfgift, ähnlich wirkend wie Pikrotoxin, Coryamyrin und Cicutoxin, sein soll. — Das Phytolaccatoxin stellt ein kaum gelblich gefärbtes, an der Luft unveränderliches Pulver dar, welches bei 170° C. schmilzt. Es ist leicht löslich in Alkohol und Aether, schwerer löslich in Eisessig, Benzol und Schwefelkohlenstoff. Unter Zugrundlegung der vom Verfasser ausgeführten analytischen Ergebnisse hat er dem Phytolaccatoxin vorläufig die empirische Formel $C_{24}H_{30}O_8$ beigelegt. Der Verfasser bemerkt: das Phytolaccatoxin sei zwar von neutralem Charakter, jedoch kein Glycosid. Er beschäftigt sich jetzt mit der Erforschung der Constitution des neuen Körpers und wünscht später darüber Weiteres berichten zu können.

Tahara.

Einwirkung von Phosphorpentasulfid auf 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon und auf Antipyrin, von A. Andreocci (*Atti d. R. Acc. d. Lincei Rend.* 1891, I. Sem., 269—271). Phosphorpentasulfid wirkt in derselben Weise wie auf Phenylmethyl- bzw. Dimethylpyrodiazolon oder auf Phenylpyrodiazolon auch auf 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon und auf Antipyrin reducirend ein. Erhitzt man nämlich einen dieser Körper mit 2 Theilen Phosphorpentasulfid im Oelbade auf 200—210°, so findet eine Entwicklung von Schwefelwasserstoff statt, und bei Anwendung von Antipyrin bemerkt man den Geruch von Schwefelalkylen. Das Reactionsproduct wird mit 7-procentigem Kaliumcarbonat in der Wärme schwach alkalisch gemacht und die so in Freiheit gesetzte Base mit Wasserdampf abgeblasen und schliesslich fractionirt destillirt. Sowohl aus dem Phenylmethylpyrazolon wie aus Antipyrin erhält man dieselbe Base $C_{10}H_{10}N_2$, welche sich nach ihren Eigenschaften als das von Claisen und Stylas (*diese Berichte* XXI, 1147) beschriebene Phenylmethylpyrazol ausweist. Ihrer Entstehungsweise nach kann sie aber nur das 1-Phenyl-3-methylpyrazol sein, also entgegen der von ihren Entdeckern ausgesprochenen Ansicht. Das Chlorhydrat der Base löst sich leicht in Wasser und wird durch einen Ueberschuss desselben zersetzt; das Platinsalz krystallisirt mit 1 H_2O in Blättchen oder in Nadeln, welche bei 100° ihr Krystallwasser verlieren. Die freie Base giebt bei der Reduction mit Natrium und Alkohol die intensive Rothviolett-färbung der Pyrazoline, sie addirt Jodmethyl und verhält sich also durchaus analog den früher aus den

Pyrodiazolonen (*diese Berichte* XXIV, Ref. 203) erhaltenen Basen $C_8H_9N_3$ und $C_9H_9N_3$; die Reaction ist also in unserem Fall der früher beschriebenen ganz entsprechend verlaufen. Foerster.

Ueber eine neue Methode, die Constitution der Homologen des Pyrrols zu bestimmen, von C. U. Zanetti (*Atti d. R. Acc. d. Lincei Rndet.* 1891, I. Sem., 344—346). Nach den Untersuchungen von Ciamician und Zanetti (*diese Berichte* XXIII, 1787) wirkt Hydroxylamin auf Pyrrol so ein, dass Dioxime entstehen, welche sich entweder von Diketonen oder von Ketoaldehyden ableiten je nach der Constitution der ursprünglichen Pyrrole. Wie Verfasser gefunden hat, gelingt es mit Hilfe von 30 procentigem Kali leicht, die durch Hydroxylamin erhaltenen Reactionsproducte in die entsprechenden zweibasischen Säuren bezw. in die entsprechenden Ketonensäuren überzuführen. So wurde auf diesem Wege aus Pyrrol Bernsteinsäure und aus $\alpha\beta'$ -Dimethylpyrrol die β -Acetoisobuttersäure (CH_3COCH_2). $(CH_3)CH \cdot CO_2H$ erhalten. Die Betrachtung der Formeln lehrt ohne Weiteres, dass nach dieser Reaction aus α -Pyrrolen γ -Ketonensäuren, dagegen aus β -Pyrrolen substituirte Bernsteinsäuren entstehen werden. Die Untersuchung einer Reihe substituierter Pyrrole unter den angegebenen Gesichtspunkten ist in Aussicht genommen.

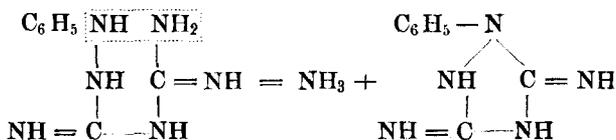
Foerster.

Ueber das Moleculargewicht des Nitrosoindols, von C. Zatti und A. Ferratini (*Atti d. R. Acc. d. Lincei Rndet.* 1891, I. Sem., 347—351). Schon bei ihrer Entdeckung des Nitrosoindols (*diese Berichte* XXIII, 2299) machten die Verfasser auf den ungewöhnlich hohen Schmelzpunkt der Verbindung aufmerksam, der ihnen als ein Zeichen dafür erschien, dass nicht die einfache, sondern die doppelte Formel des Nitrosoindols das Moleculargewicht desselben ausdrückte. Nach der Beckmann'schen Methode der Siedepunktserhöhung, welche in Acetonlösung zur Anwendung gelangte, ist nun in der That festgestellt worden, dass dem Nitrosoindol die doppelte Formel $C_{16}H_{12}N_4O_2$ zukommt. Die Art und Weise, in welcher die beiden einfachen Moleküle mit einander verknüpft sind, könnte die sein, dass durch die beiden NO-Gruppen die Verbindung erfolgt, oder dass ein Dinitrosoderivat des Diindols vorläge.

Foerster.

Untersuchungen über das Guanidin. — Herstellung des Phenylguanazols, von G. Pellizzari (*Atti d. R. Acc. d. Lincei Rndet.* 1891, I. Sem., 351—354 und 418—424.) Bei der Einwirkung von salzsaurem Phenylhydrazin auf Dicyandiamid entsteht nicht das zu erwartende Anilbiguanid, sondern, wenn man die beiden Substanzen zu gleichen Molekülen im Schwefelsäurebade auf 150° erwärmt, so tritt unter reichlicher Ammoniakentwicklung eine lebhaft Reaction ein, welche sich durch die von ihr selbst erzeugte Wärme vollendet,

und es entsteht eine Base von der Zusammensetzung $C_8H_9N_5$, welche man zur Reinigung in ihr salzsaures Salz überführt und aus diesem durch concentrirtes Kali abscheidet. Die Entstehung dieses Körpers, des Phenylguanazols, erfolgt nach der Gleichung:



Das als Zwischenproduct angenommene Anilbiguanid condensirt sich also zu einem Derivate eines den Triazolen nahestehenden Ringes, des Guanazols. Das Phenylguanazol bildete harte, weisse Krystalle vom Schmp. $174-175^{\circ}$ und ist leicht löslich in Alkohol, reichlich in Chloroform, wenig in Aether und Benzol. In Wasser ist es sehr leicht löslich, wird aber aus dieser Lösung durch Kali- oder Natronlauge gefällt. Das Chlorhydrat bildet dünne Nadelchen vom Schmelzpunkt 240° , welche in Wasser und Alkohol sehr löslich sind. Das Chloroplatinat krystallisirt aus concentrirten Lösungen in prismatischen Nadeln. Mit Metallsalzen vereinigt sich das Phenylguanazol zu schwerlöslichen Molecularverbindungen, von denen beispielsweise die Verbindung $C_8H_9N_5 \cdot AgNO_3$ ein weisses krystallinisches Pulver darstellt. Die Verbindungen mit Kupfersalzen haben eine gelblichgrüne Farbe. Dass dem Phenylguanazol die oben bezeichnete Constitution zukommt, lässt sich auf verschiedene Weise sehr wahrscheinlich machen. Dass man zunächst bei der Reaction zu der Annahme des Anilbiguanids als Zwischenproduct berechtigt ist, folgt daraus, dass das früher (*diese Berichte* XXIV, Ref. 399) vom Verfasser beschriebene Anilguanidinchlorhydrat bei 6stündigem Kochen mit einer wässerigen Lösung von Cyanamid oder auch beim Erwärmen mit Guanidincarbonat auf 160° Phenylguanazol giebt, indem 1 bzw. 2 Molekül Ammoniak abgespalten werden. Das Phenylguanazol entsteht ferner, wenn freilich auch nur in geringer Menge: wenn gleiche Moleküle von Biguanid und Phenylhydrazin etwa eine halbe Stunde auf $150-160^{\circ}$ erwärmt werden. Diese Reactionen thun zumal die Analogie des Phenylguanazols mit dem Phenylurazol dar (vergl. *diese Berichte* XX, 2358, 3372; XXI, 1219), indem letzteres aus dem Phenylsemicarbazid ebenso entsteht, wie ersteres aus Anilguanidin. Dass bei der Condensation des hypothetischen Anilbiguanids der die Phenylgruppe tragende Stickstoff des Phenylhydrazins mit der austretenden Amidgruppe sich zu Ammoniak condensirt, ergibt sich daraus, dass Aethylphenylhydrazin mit salzsaurem Dicyandiamid bei $\frac{1}{2}$ stündigem Erhitzen auf $160-170^{\circ}$ kein dem Phenylguanazol ähnliches Condensationsproduct bildet, da eben das zur Ammoniakabspaltung nöthige dritte Wasserstoffatom

durch Aethyl ersetzt ist, sondern dass Aethylanilbiguanid entsteht. Die Base bildet, durch Alkali in Freiheit gesetzt und mit Aether ausgeschüttelt, eine amorphe, glasige Masse, welche gegen 50° weich wird, stark alkalisch reagirt und Kohlensäure aus der Luft anzieht. Das Sulfat krystallisirt gut und ist in Wasser sehr leicht, in Alkohol wenig löslich.

Foerster.

Ueber die Constitution des Naphtalins, von G. Ciamician. (*Atti d. R. Acc. d. Lincei Rendct.* 1891, I. Sem., 378—384.) Verfasser ist der Ansicht, dass in der Bamberger'schen Naphtalinformel der Wegfall der Bindung zwischen den beiden Kernen gemeinsamen Kohlenstoffatomen nicht genügend gerechtfertigt sei. Er ist der Ansicht v. Baeyer's, dass im Naphtalin ein Kohlenwasserstoff »mittlerer Festigkeit« (vergl. *diese Berichte* XIII, 1285) vorliege, dass dasselbe also wie in der Formel von Graebe und Liebermann thatsächlich 5 doppelte Bindungen enthalte, welche aber weder eine dem idealen Baeyer'schen Benzol noch der lockeren Phloroglucinformentsprechende Configuration bilden, was beides mit dem chemischen Verhalten der Naphtalinderivate nicht verträglich wäre. Die Configuration des Naphtalins macht man sich nach dem Verfasser am besten an einem Modell klar, indem man die Kohlenstoffatome als Centren der Tetraëder in einer Ebene orientirt und die Wasserstoffe in dem einen Kern nach unten, im andern nach oben gelegen sein lässt. Eine solche Figur ist vollkommen symmetrisch und zeigt auch eine genügende gegenseitige Annäherung der Periwasserstoffatome, um das zum Theil eigenthümliche Verhalten der Periderivate zu erklären.

Foerster.

Metallderivate von Halogennitrophenolen, von A. Ling (*Abstr. Proc. Chem. Soc.* 60, 122). Zu den bereits früher (*diese Berichte* XXII, Ref. 137) beschriebenen Calciumsalzen von Halogennitrophenolen ist noch hinzuzufügen, dass das Calciumsalz des Dichlor-*o*-nitrophenols sowohl orange gelbe Nadeln mit 1 H₂O als auch rothe Krystalle mit 4 H₂O bildet. Bei diesem und ähnlichen Calciumsalzen ist ganz allgemein die Eigenschaft vorhanden, dass sie ihr Krystallwasser nur sehr schwer verlieren, manchmal, wie z. B. das Dibrom-*o*-nitrophenol es thut, nicht eher, als bis die Salze sich auch schon zersetzen.

Foerster.

Versuche über das Butterfett, von A. Wynter-Blyth und G. H. Robertson (*Abstr. Proc. Chem. Soc.* 61, 5). Butter besteht aus etwa 45.5 pCt. eines flüssigen und 54.5 pCt. eines krystallinischen Fettes. Aus letzterem wurde ein Glycerid von der Formel C₃H₅(C₄H₇O₂)(C₁₆H₃₁O₂)(C₁₈H₃₄O₂) abgeschieden; doch scheinen im Allgemeinen nicht Glyceride des einfachen Glycerins, sondern solche von Polyglycerinen vorzuliegen.

Foerster.

Untersuchungen über die Constitution von Azo- und Diazo-derivaten. Verbindungen der Naphtalin- β -reihe, von R. Meldola und G. Morgan (*Abstr. Proc. Chem. Soc.* 62, 4). In ähnlicher Weise wie die Amidogruppe in Naphtalinderivaten sich durch die Acetylgruppe ersetzen lässt (*diese Berichte* XXI, 601 und Ref. 478), kann man auch von Amidonaphtalinen zu benzoylirten Naphtalinen gelangen, indem man Amidonaphtaline in Gegenwart von Benzoesäure diazotirt. *m*-Nitrobenzolazo- β -naphtolbenzoat, welches auch durch directe Einwirkung von Natriumbenzoat und Benzoylchlorid auf *m*-Nitrobenzolazo- β -naphtol erhalten wird, bildet orangefarbene Nadeln vom Schmp. 171°. Benzolazo- β -naphtolbenzoat, orangefarbene Prismen vom Schmp. 125°. Bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure giebt Benzolazo- β -naphtolacetat Anilin und α -Amido- β -naphtol neben einer geringen Menge eines Monoacetylderivates der Base $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_5(\text{OH}^\beta)(\text{NH}_2^\alpha)$, deren Triacetylderivat weisse Nadeln vom Schmp. 252° bildet. Geschieht die Reduction mit Hülfe von alkoholischem Zinnchlorür, so ist das Monoacetylderivat der oben genannten Base das Hauptproduct der Reaction. Ganz ähnlich verläuft die Reaction bei dem Benzolazo- β -naphtolbenzoat, indem sowohl bei energischer wie bei schwächerer Reduction Anilin und α -Amido- β -naphtol entstehen; im letzteren Falle bildet sich auch die Verbindung $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_5(\text{OH}^\beta)(\text{NHC}_7\text{H}_5\text{O}^\alpha)$, Schmp. 172—173°. Das Diacetyl- α -amido- β -naphtol, $\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{NHC}_2\text{H}_3\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_3\text{O})$, bildet rhombische Prismen vom Schmp. 206°. Das entsprechende Dibenzoyl- α -amido- β -naphtol bildet Nadeln vom Schmp. 226.5°.

Foerster.

Ueber die Einwirkung von Salpetersäure auf Anthracen, von A. G. Perkin (*Abstr. Proc. Chem. Soc.* 62, 13). Fügt man Anthracen allmählich zu starker Salpetersäure, welche durch Kochen mit Harnstoff sorgfältig von nitrosen Producten befreit ist, so verwandelt sich dasselbe in eine gelbe Substanz, welche nach dem Umkrystallisiren aus Theeröl bei der Analyse sich als Dinitroanthracen erweist. Dasselbe bildet lange, glänzende, gelbe Nadeln, welche in den gewöhnlichen Lösungsmitteln schwer löslich sind, beim vorsichtigen Erhitzen unzersetzt sublimiren, beim raschen Erhitzen aber unter Abgabe nitrosen Dämpfe quantitativ in Anthrachinon übergehen; dieselbe Umwandlung findet statt, wenn man das Dinitroanthracen mit Chromsäure oxydirt oder längere Zeit dem Sonnenlichte aussetzt. Sie beweist, dass hier ein Di- γ -derivat, $\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4$, vorliegt. Aus den Mutterlaugen vom Dinitroanthracen wird ein Mononitroanthracen in kleinen, gelben Nadeln erhalten. Durch eine siedende alkoholische Lösung von Schwefelnatrium wird Dinitroanthracen zu Diamidoanthracen reducirt, welches man aus der Lösung mit Salzsäure fällt. Aus heissem Alkohol, dem etwas

Pottasche zugesetzt ist, krystallisirt der Körper in orangefarbenen, seideglänzenden Nadeln vom Schmp. 146° , welche sich in Benzol und Schwefelkohlenstoff reichlich, weniger in Alkohol auflösen.

Foerster.

Ueber Darstellung von Glycerinsäure, von F. Lewkowitsch (*Abstr. Proc. Chem. Soc.* 62, 14). Bei der Darstellung der Glycerinsäure aus ihrem Bleisalze durch Schwefelwasserstoff bleibt, wie eine ganze Reihe von Versuchen gezeigt hat, stets eine gewisse Menge Blei in Lösung. Man ist daher genöthigt, zur Darstellung von Glycerinsäure dieselbe nach den früheren Vorschriften von Debus und Sokoloff (*Ann.* 106) aus ihrem Calciumsalz durch Oxalsäure darzustellen.

Foerster.

Ueber das 1,3-Homo- und das isomere α - β -Heterodichlor-naphtalin, welche fast bei derselben Temperatur schmelzen, von H. E. Armstrong und W. P. Wynne (*Abstr. Proc. Chem. Soc.* 61, 5—8). Die von mehreren Autoren (vergl. Cleve, *diese Berichte* XXI, 3275; Erdmann, *diese Berichte* XXI, 3446) mitgetheilte Thatsache, dass es zwei Dichlornaphtaline von sehr nahe gleichem Schmelzpunkt gäbe, ist von den Verfassern zuerst mit Sicherheit aufgefunden und auch publicirt worden (*British. Assoc. Rep.* 1887, 231). Dieselben haben auch eine leichte und sichere Art, diese beiden Isomeren von einander zu unterscheiden, kennen gelehrt. Bei sorgfältiger Reindarstellung des von Erdmann und Kirchhoff (*diese Berichte* XXI, Ref. 133) zuerst synthetisch erhaltenen heteronuclealen Dichlornaphtalins vom ungefähren Schmp. 61° wurde nach der Methode dieser Forscher bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf das zunächst entstehende Chlornaphtol ein Product erhalten, welches aus einem Tri- und einem Dichlornaphtalin bestand. Ersteres krystallisirt aus Alkohol zuerst aus und schmilzt bei 120° . Das Dichlornaphtalin wurde in eine Sulfosäure verwandelt, deren Kaliumsalz aus Pottasche-haltigem Wasser in wasserfreien Säulen krystallisirt, und deren Chlorid aus Benzol in Nadeln vom Schmp. 117° krystallisirt. Das aus dem letzteren erhaltene Dichlornaphtalin schmilzt bei 63.5° , während Erdmann und Kirchhoff den Schmp. 61.5° fanden. Das isomere 1,3-Dichlornaphtalin schmilzt bei $60—61^{\circ}$ (*diese Berichte* XXI, 3445). Ob das bei 63.5° schmelzende Dichlornaphtalin die ihm von Erdmann und Kirchhoff ertheilte Constitution eines 1,2'- oder etwa die eines 1,3'-Derivates besitzt, erscheint den Verfassern durch die Synthese allein nicht sicher zu entscheiden zu sein. Mit der Constitution dieses Dichlornaphtalins wäre auch die der sogen. Badischen β -Naphtylaminsulfosäure aufgeklärt, da sich dieselbe leicht in jenes verwandeln lässt.

Foerster.

Ueber die Constitution der β -Naphtol- α -sulfosäure, von H. E. Armstrong (*Abstr. Proc. Chem. Soc.* 61, 8—10). Verfasser weist nach, dass O. N. Witt (*diese Berichte* XXI, 3489) irrthümlicher Weise die Angabe mache, er habe die β -Naphtol- α -sulfosäure (Baeyer's Säure) für ein 1,2-Naphtalinderivat angesehen. Vielmehr hat Verfasser aus dem Grunde, weil seiner Ansicht nach aus β -Naphtol nur dadurch Diazoderivate entstehen können, dass die Diazo- α -gruppe an der dem Hydroxyl benachbarten Stellung eingreift, stets gezweifelt, dass in der genannten, als einer in hervorragendem Maasse Diazofarbstoffe liefernden Säure, ein 1,2-Derivat vorliege. Zudem hat es sich ergeben, dass die Säure eine dem bei 63.5° schmelzenden Dichlornaphtalin entsprechende Constitution besitzt.

Foerster.

Ueber Sulfurirung von β -Naphtalinsulfosäure, von H. E. Armstrong (*Abstr. Proc. Chem. Soc.* 61, 10). Die von Pick und Ewer (*diese Berichte* XXI, Ref. 910) durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Naphtalin- β -sulfosäure oder deren Salze erhaltene Naphtalindisulfosäure ist identisch mit derjenigen, welche der Verfasser in Gemeinschaft mit Wynne durch Einwirkung von Chlorsulfosäure früher dargestellt hat. Diese Disulfosäure entspricht in ihrer Constitution dem Dichlornaphtalin vom Schmp. 48°.

Foerster.

Ueber Nitrirung von Naphtalin- β -sulfosäure, von H. E. Armstrong und W. P. Wynne (*Abstr. Proc. Chem. Soc.* 62, 17—19). Bei der Nitrirung von Naphtalin- β -sulfosäure erhielt Cleve (*diese Berichte* XIX, 2179; XXII, 3264, 3271; XXIII, 954) drei Nitronaphtalinsulfosäuren, deren Chloride bei 169°, 140° und 125° schmelzen. Bei der Wiederholung dieser Versuche durch die Verfasser wurde naphtalin- β -sulfosaures Kalium mit 2.5 Mol. Salpetersäure (spec. Gew. 1.5) übergossen, auf dem Wasserbade erhitzt, bis Lösung eintrat, und dann unter häufigem Wasserzusatz eingedampft. Die Trennung der verschiedenen Sulfosäuren geschah dann nach Cleve's Angaben mittelst der Baryumsalze; dieselben wurden in die Sulfochloride übergeführt und diese dann aus Benzol, Essigsäure und Schwefelkohlenstoff umkrystallisirt. Die grösste Menge war von dem bei 169° schmelzenden Chloride entstanden. Dasselbe lässt sich in das bei 63.5° schmelzende Dichlornaphtalin überführen, ist also ein 1,3'- oder ein 1,2'-Derivat (vergl. ein früheres Referat), so dass auf diese Weise die von Cleve noch offen gelassene Frage nach der Constitution dieser Säure, seiner δ -Säure, dahin beantwortet ist, dass in ihr ein heteronucleales Derivat vorliegt. Neben dem Sulfochlorid vom Schmp. 169° konnte aber unter den oben genannten Bedingungen der Nitrirung nur dasjenige vom Schmp. 125° aufgefunden werden. Die dritte

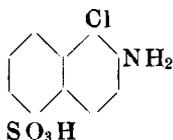
Säure, an deren Auffindung den Verfassern besonders lag, da ihre Entstehung der erste Fall der directen Bildung eines *m*-Naphtalin-derivates ist, konnte nicht erhalten werden: alle zwischen 125° und 169° schmelzenden Fractionen der Sulfochloride liessen sich schliesslich noch in eins der beiden vorgenannten spalten. Dass darum diese von C l e v e als γ -Säure bezeichnete Säure überhaupt nicht existirt, behaupten auch die Verfasser nicht; ihre Existenz erscheint umso weniger ausgeschlossen, als die aus ihr dargestellte Amidosäure in manchen Punkten bezüglich ihrer Salze sich von der aus der δ -Säure durch Reduction gewonnenen Säure unterscheidet. Es dürfte bemerkenswerth sein, dass beim Sulfuriren von α -Nitronaphtalin, wie Palmaer (*diese Berichte* XXI, 3260) gezeigt hat, nur zwei, und zwar heteronucleale α -Nitro- β -sulfosäuren entstehen, nämlich dieselben beiden Säuren, welche die Verfasser bei der Nitrirung von β -Naphtalinsulfosäuren erhielten.

Foerster.

Die Bestimmung der Constitution der heteronuclealen $\alpha\beta$ - und $\beta\beta$ -Biderivate des Naphtalins, von H. E. Armstrong und W. P. Wynne (*Abstr. Proc. Chem. Soc.* 64, 34—37 und 65, 48—54). Die Constitution der bei 48° und 63.5° schmelzenden Dichlornaphtaline, von denen das erstere nach den Untersuchungen von Erdmann und Kirchhoff (*diese Berichte* XXI, Ref. 733) das 1,3'-, das letztere das 1,2'-Dichlornaphtalin ist, halten die Verfasser nicht für einwandfrei festgestellt, da die von Erdmann und Kirchhoff angewandte synthetische Methode vor Allem einen sicheren Schluss auf die Constitution der als Zwischenproducte auftretenden Chlornaphtole nicht gestatte. Zur endgültigen Lösung der Frage schlagen die Verfasser den analytischen Weg ein, indem sie von einer Verbindung von ganz sicher festgestellter Constitution ausgehen, und aus dieser andere Verbindungen, die zu den zu untersuchenden in bestimmbarer Beziehung stehen, und deren Constitution selbst sicher bekannt ist, darstellen. Als solche erscheinen z. B. das 1,4'-Dichlornaphtalin (Schmp. 107°) und das 1,1'-Dichlornaphtalin (Schmp. 83°). Die Untersuchung geht aus vom 1,2'- α -Chlor- β -naphtylamin. Dasselbe geht durch Sulfurirung in drei verschiedene Sulfosäuren über. Durch die 4fache Menge einer 2procentigen SO₃ enthaltenden Schwefelsäure entsteht bei 6stündigem Erwärmen auf 70° die Säure I, bei 100° die Säure II und bei 160° die Säure III als Hauptproduct. Säure I ist in Wasser sehr schwer löslich; man reinigt sie am besten, wenn man ihr Natriumsalz in viel kochendem Wasser löst und mit Säure fällt und diese Operationen öfter wiederholt; sie krystallisirt in glänzenden, flachen, langen Prismen; ihre Salze krystallisiren gut, sind aber, besonders das Kalium- und das Ammoniumsals leicht löslich.

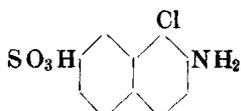
Säure II ist etwas leichter löslich als I; ihre Salze sind sehr schwer löslich, das Natriumsalz ist besonders charakteristisch, indem es in alkalischen Lösungen unlöslich ist und mit $4\frac{1}{2}$ H₂O in glänzenden, anscheinend monoklinen Platten krystallisiert. Säure III ist die löslichste und krystallisiert in büschelförmig angeordneten Nadeln; ihre Salze sind sehr löslich und krystallisieren schlecht. Man trennt sie von II am besten mit Hilfe der Ammoniumsalze oder der Natriumsalze. In diesen Sulfosäuren ist nun die Stellung, welche die Gruppen SO₃H, Cl und NH₂ zu einander einnehmen, dadurch festgestellt, dass einmal durch Reduction das Chlor, ein andermal mit Hilfe der Diazoreaction die NH₂-Gruppe eliminiert wurde, und die so erhaltenen Amidosulfo- bzw. Chlorsulfosäuren, nachdem die ersteren auch in Chlorsulfosäuren übergeführt waren, mittels Phosphorpentachlorids in Dichlornaphtaline verwandelt wurden. Die auf diese Weise erhaltenen Resultate sind die folgenden:

Säure I giebt nach Abscheidung der NH₂-Gruppe und Ersatz von SO₃H durch Cl das bei 107° schmelzende 1, 4'-Dichlornaphtalin. Die bei der Reduction nach der Elimination des Chlors erhaltene Amidosulfosäure ist die Dahl'sche Säure; dieselbe giebt nach Ueberführung in die Chlorsulfosäure ein Dichlornaphtalin, welches bei 48° schmilzt. Aus diesem Befunde und dem Umstande, dass im Ausgangsmaterial Cl und NH₂ die 1, 2-Stellung einnahmen, folgt für die Säure I die Constitution



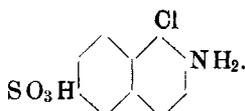
und es ergibt sich, dass das bei 48° schmelzende Dichlornaphtalin die 1, 3'-Stellung inne hat; dieselbe Constitution kommt der Dahl'schen β -Naphtylamin- α -sulfosäure zu.

Säure III giebt nach Elimination der Amidogruppe eine Chlorsulfosäure, welche in das bei 63.5° schmelzende Dichlornaphtalin übergeht. Da für dieses nur die 1, 3'- oder die 1, 2'-Stellung in Frage kommt, erstere aber, wie oben gezeigt, dem bei 48° schmelzenden Dichlornaphtalin angehört, so bleibt für das bei 63.5° schmelzende Dichlornaphtalin nur die 1, 2'-Stellung übrig. Dieselbe Constitution haben dann die Badische β -Naphtylaminsulfosäure und Cleve's α -Nitrornaphtalin- β -sulfosäure (vergl. die vorhergehenden Referate). Die Säure III hat demnach die Constitution



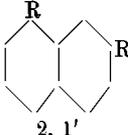
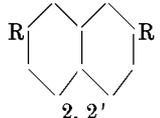
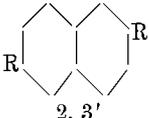
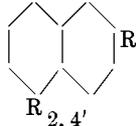
und die aus ihr durch Abspaltung des Chlors entstehende Amidosulfosäure. Die Baeyer-Duisberg'sche β -Naphthylamin- δ -sulfosäure hat 2,2'-Stellung; dieselbe hat auch das aus ihr darstellbare Dichlornaphtalin vom Schmp. 114°.

Säure II giebt durch Eliminirung der NH₂-Gruppe eine Chlor-sulfosäure, welche in das 1,3'-Dichlornaphtalin vom Schmp. 48° übergeht. Daraus folgt für diese Säure die Formel:



Die aus ihr durch Reduction entstehende Säure ist die Brönner'sche β -Naphthylaminsulfosäure, so dass dieser also, wie dem ihr entsprechenden ϵ -Dichlornaphtalin vom Schmp. 135° die 2,3'-Stellung zukommt.

Somit ist also die Constitution aller heteronuclealen Dichlornaphthaline — und zwar in Uebereinstimmung mit den von Erdmann und Kirchhoff auf synthetischem Wege gewonnenen Anschauungen — und gleichzeitig auch die Constitution aller heteronuclealen β -Naphthylaminsulfosäuren mit Sicherheit festgestellt. Zudem hat sich noch ergeben, dass die beim Sulfuriren von 1,2- α -Chlor- β -naphtol entstehende Chlor- β -naphtolsulfosäure ein Derivat der Schaeffer'schen β -Naphtholsulfosäure ist, welche ihrerseits aus der Brönner'schen β -Naphthylaminsulfosäure dargestellt werden kann, sodass auch nach dieser Richtung hin eine Klarstellung erfolgt ist. Allgemein ist zu bemerken, dass bei den Dichlornaphtalinen diejenigen sich als am höchsten schmelzend erwiesen haben, deren Constitution eine symmetrische ist. Von Interesse ist die Thatsache, dass die Badische β -Naphthylaminsulfosäure bisher keine Azofarben gegeben hat; möglicherweise ist die von der Diazogruppe einzunehmende 1-Stellung durch die in 1'- bezw. 2-Stellung stehenden SO₃H- und NH₂-Gruppen »geschützt«. Immerhin erscheint es bemerkenswerth, dass die entsprechende Naphtolsulfosäure (Baeyer's Croceinsäure), wenn freilich auch langsam, Azofarben giebt. Die folgende Uebersicht soll die nach den vorliegenden Forschungen neu ermittelten Beziehungen der untersuchten Körper zu einander und zu anderen ihrer Constitution nach bereits bekannten (vergl. auch die vorhergehenden Referate) Naphtalinbiderivaten zur Anschauung bringen.

			
Cl ₂ . Schmp. 63.5 ⁰	Cl ₂ . Schmp. 114 ⁰	Cl ₂ . Schmp. 135 ⁰	Cl ₂ . Schmp. 48 ⁰
NH ₂ ^β . SO ₃ H (Badische)	NH ₂ ^β . SO ₃ H (Baeyer und Duisberg)	NH ₂ ^β . SO ₃ H (Brönnner)	NH ₂ ^β . SO ₃ H (Dahl)
OH ^β . SO ₃ H (Baeyer)	OH ^β . SO ₃ H (Casella)	OH ^β . SO ₃ H (Schaeffer)	OH ^β . SO ₃ H (Dahl)
NO ₂ ^α . SO ₃ H Schmp. 169 ⁰	—	—	NO ₂ ^α . SO ₃ H Schmp. 125 ⁰
—	(SO ₃ H) ₂ (Ebert und Merz α)	(SO ₃ H) ₂ (Ebert und Merz β)	(SO ₃ H) ₂ (Armstrong und Wynne)
Cl ^α . SO ₂ Cl Schmp. 94 ⁰	—	—	Cl ^α . SO ₂ Cl Schmp. 114 ⁰
Cl ^β . SO ₂ Cl Schmp. 129 ⁰	Cl ^β . SO ₂ Cl Schmp. 86 ⁰	Cl ^β . SO ₂ Cl Schmp. 109 ⁰	Cl ^β . SO ₂ Cl Schmp. 70 ⁰

Die in den beiden letzten Reihen aufgenommenen Sulfochloride gehören zum Theil den Chlorsulfosäuren an, welche bei den vorgenannten Untersuchungen mehrfach als Zwischenproducte dargestellt wurden und im Folgenden noch kurz beschrieben werden sollen; ihre Darstellung ergibt sich unmittelbar aus dem Vorhergehenden.

2, 4'-β-Chlornaphthalin-α-sulfosäure, Natriumsalz + 1 H₂O-Blättchen; Chlorid-Prismen, Schmp. 70⁰, aus einem Gemenge von Benzol und Ligroïn. — 1, 4'-α-Chlornaphthalin-α-sulfosäure, Kaliumsalz + 1 H₂O lange dünne Platten, Chlorid aus Benzol in wohldefinierten kleinen Prismen vom Schmp. 95⁰; Amid (Schmp. 225⁰) aus Spiritus in dünnen Nadeln. — 2, 2'-β-Chlornaphthalin-β-sulfosäure, Chlorid aus Benzol in Prismen, Schmp. 86⁰, Amid aus Spiritus in kleinen Prismen, Schmp. 175⁰. — 2, 1'-α-Chlornaphthalin-β-sulfosäure, Kaliumsalz + 1 H₂O in langen, dünnen Säulen, Chlorid aus einer Mischung von Benzol und Ligroïn in langen Prismen, Schmp. 93—94⁰; Amid, dünne Nadeln, Schmp. 185—186⁰. — 2, 4'-α-Chlornaphthalin-β-sulfosäure, Kaliumsalz kleine Krystallkörner; Chlorid kleine Platten, welche halbkugelig zusammen-

wachsen, Schmp. 112° — 113° , Amid kleine Schuppen, Schmp. 185° — 186° . — Aus den drei Chloramidosulfosäuren wurden die entsprechenden Dichlorsulfosäuren sowie die Trichlornaphtaline dargestellt. Die der Säure I entsprechende Dichlorsulfosäure giebt ein in Blättchen krystallisirendes Kaliumsalz, das Chlorid krystallisirt aus Benzol in dicken Prismen von Schmp. 104° , das Amid aus Spiritus in langen, dünnen Platten, vom Schmp. 218° . Das entsprechende 1, 2, 4' Trichlornaphtalin krystallisirt in langen Nadeln vom Schmp. 78 — 78.5° . Die eben beschriebene Sulfosäure ist identisch mit derjenigen, welche beim Sulfuriren von 1, 2-Dichlornaphtalin (Schmp. 34°) als Hauptproduct entsteht. Daneben wird eine zweite Dichlornaphtalinsulfosäure gebildet, welche auch aus der Chloramidosulfosäure II entsteht; ihr Natriumsalz krystallisirt in Schüppchen, das Chlorid aus Benzol in Aggregaten von kleinen Prismen vom Schmp. 165 — 166° , ihr Amid aus Spiritus in dünnen, gelben Nadeln vom Schmp. 187 — 188° . Das entsprechende 1, 2, 3'-Trichlornaphtalin krystallisirt aus Alkohol in Büscheln von kurzen, dünnen Nadeln vom Schmp. 92° . Die aus Säure III entstehende Dichlornaphtalinsulfosäure giebt ein in langen rechtwinkeligen Platten mit 1 H₂O krystallisirendes Natriumsalz; das Chlorid bildet Prismen vom Schmp. 122 — 123° . Das Chlorid lange dünne Nadeln vom Schmp. 225 — 226° . Das entsprechende 1, 2, 2'-Trichlornaphtalin krystallisirt aus Alkohol in halbkugeligen Aggregaten, welche aus mikroskopischen Nadeln vom Schmp. 83 — 84° bestehen.

Foerster.

Linamarin, ein neues Glucosid aus *Linum usitatissimum*, welches bei der Spaltung Blausäure liefert, von A. Jorissen und Eugen Hairs (*Acad. roy. de Belgique* [3] 21, 529—540). Die an der Luft getrockneten und gröblich gepulverten Keimlinge des Leins werden wiederholt mit 94grädigem, kochendem Alkohol ausgezogen, der Alkohol abdestillirt und der Rückstand mit warmem Wasser aufgenommen. Durch einen Scheidetrichter wird die Lösung von Harz und Fett getrennt und mit einem geringen Ueberschuss von Bleiacetat versetzt. Man filtrirt, scheidet das Blei durch Schwefelwasserstoff aus und verdampft zur Syrupconsistenz. Die Masse wird wiederum mit heissem absolutem Alkohol erschöpft und nachdem der grössere Theil des Alkohols abdestillirt ist, mit dem zehnfachen Volumen Aether unter beständigem Schütteln versetzt. Die ätherische Lösung wird abgegossen, der Aether auf dem Wasserbade abdestillirt, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und die Lösung concentrirt. Dieselbe verwandelt sich unter der Glocke über Schwefelsäure in eine stark gefärbte krystallische Masse von Linamarin. Zur Reinigung derselben wird die successive Behandlung mit absolutem Alkohol und Aether nochmals vorgenommen. Zuletzt löst man in zwei Theilen

absolutem warmen Alkohol und lässt unter fortwährendem Schütteln abkühlen. Die ausgeschiedene Krystallmasse wird mit der Pumpe abgesaugt, zuerst mit einer Mischung von Alkohol und Aether — welche übrigens nicht unbeträchtliche Mengen des Glucosides aufnimmt — und zuletzt mit reinem Aether gewaschen. Man gewinnt aus den Keimlingen 1.5 pCt. ihres Gewichtes an Linamarin. Dasselbe bildet farblose, meist concentrisch gruppirte Nadeln, welche einen erfrischenden, aber sehr bitteren Geschmack besitzen. Sie sind leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol, fast unlöslich in Aether; bei 134° schmelzen sie ohne Zersetzung. Mit concentrirter Schwefelsäure färbt Linamarin in der Kälte sich nicht. Wird die wässrige Lösung mit Leinsamenmehl in Berührung gebracht, so wird Blausäure in reichlicher Menge in Freiheit gesetzt. Verdünnte Mineralsäuren spalten Linamarin in der Kochhitze in Cyanwasserstoff, in einen gährungsfähigen, die Fehling'sche Lösung reducirenden Zucker und in eine flüchtige Verbindung, welche mit Jod und Kaliumhydroxyd die Jodoformreaction giebt und einige Eigenschaften der Ketone besitzt. Durch Kochen mit Baryumhydroxyd wird Ammoniak ausgetrieben. Die Elementaranalyse ergab folgende Zahlen: C 47.88 pCt., H 6.68 pCt., N 5.55 pCt., O 39.89 pCt.

Schertel.

Ueber die Spaltung inactiver Milchsäure durch Schimmelpilze, von G. Linossier (*Bull. soc. chim.* [3] 6, 10—12). Lewkowitsch hat zuerst beobachtet, dass eine Lösung von Ammoniumlactat durch die Einwirkung von *Penicillium glaucum* rechtsdrehend werde. Verfasser hat in eine Lösung desselben Salzes Reinkulturen des Schimmelpilzes gesät und nach etwa drei Monaten beobachtet, dass die Lösung alkalisch und linksdrehend geworden war. Die Lösung wurde sodann angesäuert, mit Aether ausgeschüttelt und der Rückstand des ätherischen Auszuges mit Zinkoxyd behandelt. Aus der Lösung krystallisirte inactives Zinklactat, die Mutterlauge besass ein negatives Rotationsvermögen = 4'; nach dem Ansäuern wurde positive Rotation (1') beobachtet. Eine verdünnte Lösung von Zinkparalactat verhielt sich in gleicher Weise. Nach Ansicht des Verfassers wird die gewöhnliche Milchsäure durch *Penicillium glaucum* in zwei active isomere Säuren gespalten, von welchen die linksdrehende zum grössten Theile zur Ernährung des Pilzes verbraucht wird. (Siehe auch Scharдинг *Mon. für Chem.* 11, 545.)

Schertel.

Einwirkung des Benzylchlorids auf *m*-Xylidin, von Jablin-Gonnet (*Bull. soc. chim.* [3] 6, 21—22). Erhitzt man 1 Mol. Benzylchlorid mit 2 Mol. *m*-Xylidin längere Zeit auf 160—165°, so erhält man eine krystallische Masse, aus welcher eine kochende Lösung von Natriumcarbonat ein braunes Oel abscheidet. Dasselbe enthält

neben anderen Substanzen das bei 200—210° siedende Benzylmeta-xylylidin $C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot CH_3 \cdot NH \cdot CH_2C_6H_5$, eine lichtgelbe Flüssigkeit. Dasselbe bildet durch Wasser leicht zersetzbare Salze. Schertel.

Ueber die krystallisirten Producte des Citronen- und Bergamottöles, von L. Crismer (*Bull. soc. chim.* [3] 6, 30—33). Reines Citronenöl wurde unter einem Drucke von 10 mm destillirt und der zähe Rückstand mit Petroläther versetzt, bis ein Niederschlag aufzutreten begann. Ueberliess man nun die Flüssigkeit der Ruhe an einem kühlen Orte, so schieden sich nach einigen Tagen warzenförmige Krystalle aus, welche nach wiederholten Krystallisationen aus absolutem Aether bei 143—144° schmelzen. Die Substanz ist farblos und ohne Geruch. Mit concentrirter Schwefelsäure färbt sie sich gelb; nach Zusatz eines Tropfens Salpetersäure erscheint eine grüne, mit einer Spur von Kaliumpermanganat eine blaue, in grün übergehende Färbung. Die Zusammensetzung der Verbindung, welche hartnäckig eine unorganische Substanz zurückhält, entspricht der Formel $C_{10}H_{10}O_4$ (isomer mit Hoffmann's Hesperetinsäure (*diese Berichte* IX, 686). — Der Petroläther, aus welchem die Krystalle sich ausgeschieden haben, hinterlässt beim Verdunsten eine butterartige Masse, welche mit Alkohol gereinigt bei 50° schmilzt. — Behandelt man Bergamottöl auf die gleiche Weise wie Citronenöl, so erhält man einen weissen, bei 183 bis 184° schmelzenden Körper. — Die angeführten Producte sind verschieden von denjenigen, welche Tilden und Beck (*diese Berichte* XXIII, Ref. 500) aus denselben Substanzen gewonnen haben.

Schertel.

Ueber die Einwirkung von Ammoniak und Anilin auf Acetoglutarsäureester, von William Orren Emery (*Americ. Chem. Journ.* 13, 351—354). Ein Volum α -Acetoglutarsäureester wurde mit zwei Volumen alkoholischem Ammoniak stehen gelassen und nach dem Verdunsten des Alkohols destillirt. Nachdem der unveränderte Ester übergegangen war, krystallisirte der Rückstand in der Retorte. Man gewann daraus kleine, weisse Krystalle, die bei 156° schmelzen und der Formel $C_9H_{13}NO_3$ entsprechen. Dieselben können als das Lactam

des α -Amido- α -äthylidenglutarsäureesters,
$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \cdot \text{C} - \text{NH} - \text{CO} \\ \parallel \quad | \\ \text{RCO}_2 \text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \end{array},$$
 be-

trachtet werden. Durch die Reaction gleicher Moleküle Anilin und α -Acetoglutarsäureester erhält man den der vorigen Verbindung entsprechenden α -Phenylamido- α -äthylidenglutarsäureester in feinen, weissen Krystallen, welche bei 196—197° schmelzen. Schertel.

Die Constitution der aliphatischen Ketone und die Einwirkung von Natrium auf Aceton, von Paul C. Freer (*Americ. Chem. Journ.* 13, 308—322). In dieser Abhandlung werden die bisher ausgesprochenen Ansichten über die Constitution des Acetessig-

esters verglichen und die bekannten Thatsachen, soweit sie Aufschlüsse über den Bau des Esters geben können, bezüglich ihrer Bedeutung besprochen. Die vom Verfasser selbst ausgeführten Versuche sind folgende: I. Weil die Vermuthung aufgestellt worden ist, dass Natrium auf völlig wasserfreien und alkoholfreien Essigäther nicht einwirke, wurde essigsäures Aethyl über gekörntem Chlorcalcium stehen gelassen und dann in einer mit aufsteigendem Kühler verbundenen Flasche mit Phosphorsäureanhydrid zum Sieden erhitzt. Darauf verdünnte man dasselbe mit dem doppelten Volumen auf gleiche Weise getrockneten Aethyläther und setzte gepulvertes Natrium hinzu. Es trat sofort eine Reaction ein, das Natrium verschwand, während ein fester Körper sich bildete, aus welchem durch Ansäuern nur Acetessigester hervorging. Es muss also angenommen werden, dass als intermediäres Product Natriumessigäther gebildet worden ist.

II. Tetrinsäure oder deren Natriumsalz (1 Mol.) vereinigt sich mit Phenylhydrazin (1 Mol.) zu einer in concentrischen Prismen krystallisirenden, bei 191—192° schmelzenden Verbindung. Sie verhält sich also wie ein Keton. Durch Natriumamalgam wird, wie schon Demarcay bemerkte, die Säure nicht oder nur sehr schwierig reducirt — eine geringe Menge eines dicken Oeles wurde stets beobachtet. — Da Acetessigester Wasserstoff aufnimmt, so ist für das entgegengesetzte Verhalten der Tetrinsäure, wenn ihr die von Cornelius auf-

gestellte Formel $\text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} < \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CO} \end{array}$ wirklich zukommt, kein Grund

ersichtlich. Das Natriumsalz der Tetrinsäure reagirt nicht mit Jodäthyl. Der Aether der Tetrinsäure wurde aus dem Silbersalze (welches im Widerspruche mit Demarcay ziemlich löslich in Wasser gefunden wurde) dargestellt. Er ist durch Kalilauge verseifbar, sodass also die Alkylgruppe an Sauerstoff gebunden sein muss. (Unterschied von der aus Natriumacetessigester und Jodäthyl entstehenden Verbindung.) Beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid wird Tetrinsäure gelöst. Es

entsteht die Acetylverbindung, $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_4 = \text{CH}_2 \cdot \text{CO} = \text{C} \cdot \begin{array}{l} \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \\ \text{O} \end{array} \cdot \text{CO}$,

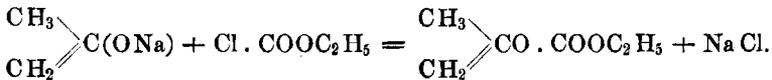
ein neutrales farbloses Oel, welches in Kali sich löst und wieder Tetrinsäure giebt. Verfasser nimmt demzufolge an, dass die Tetrinsäure im Gegensatze zum Acetessigester eine Hydroxylgruppe enthalte und durch die Formel $\text{CH}_2 \cdot \text{COH} = \text{C} \cdot \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CO} \end{array}$ dargestellt

werde.

III. Acetonnatrium. Diese Verbindung ist bereits in *diesen Berichten* XXIII, Ref. 585 beschrieben. Durch besondere Versuche wurde

nachgewiesen, dass bei der Einwirkung des Natriums auf Aceton ein der gebildeten Menge Acetonnatrium entsprechendes Volum Wasserstoff frei wird, und ferner, dass Salzsäure aus Acetonnatrium Aceton frei macht. (Siehe auch oben pag. 643: W. Vaubel.) Schertel.

Die Einwirkung von Chlorkohlensäureester auf Acetonnatrium, von Paul C. Freer und George O. Higley (*Americ. Chem. Journ.* 13, 322—326). Um die Stellung des Natriums im Acetonnatrium zu ermitteln, liess man Chlorkohlensäureäther auf dasselbe einwirken. In heftiger Reaction scheidet sich Chlornatrium aus, welches durch Wasser von einem Oele getrennt wird. Durch Destillation wird das Oel in einen grösseren, nach wiederholter Rectification bei 128—129° siedenden und einen kleineren, bei 250° siedenden Antheil geschieden. Die leichter siedende Portion ist farblos, von angenehmem Fruchtgeruche, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Die Verbindung ist isomer mit Acetessigäther, aber noch mit einer fast gleich siedenden Verbindung (Mesityloxyd?) vermischt. Sie reagirt nicht mit Phenylhydrazin und wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt. Durch Erhitzen mit verdünnter Salzsäure wird sie in Kohlensäure, Alkohol und Aceton gespalten. Die Bildung des neuen Aethers erfolgte nach der Gleichung:



Mit Brom bildet er Additionsproducte, im directen Sonnenlichte aber sofort Substitutionsproducte. — Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Schertel.

Ueber *p*-Xyloldisulfonsäure, von Jesse H. Holmes (*Americ. Chem. Journ.* 13, 371—385). Die Säure wurde dargestellt durch Behandlung des Xylolsulfonchlorides mit dem vier- bis fünffachen Volumen rauchender Schwefelsäure. Aus dem Natriumsalze wurde das Chlorid $\text{C}_6\text{H}_3 \begin{Bmatrix} (\text{SO}_2\text{Cl})_2 \\ (\text{CH}_3)_2 \end{Bmatrix}$ erhalten. Das rohe Chlorid wurde in der Wärme in Petroleumäther gelöst und bei langsamer Abkühlung in Krystallbündeln von beträchtlicher Grösse — aus einer anderen Darstellung in rechteckigen Tafeln — erhalten. Der Schmelzpunkt derselben liegt bei 72—74°. Durch etwa zwölfstündiges Kochen mit Wasser wird das Chlorid fast vollständig zersetzt. Die Säure ist in Wasser ausserordentlich löslich und krystallisirt in Nadeln. Das Baryumsalz ist wasserfrei. Das Calciumsalz bildet fast quadratische Tafeln mit schief abgeschnittenen Ecken. Es ist leicht löslich in Wasser und krystallisirt daraus mit vier Molekülen Krystallwasser, deren letztes nicht ohne Zersetzung der Verbindung ausgetrieben werden kann. Die Salze des Magnesiums und Bleies wurden nur

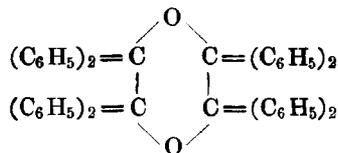
amorph erhalten, ersteres enthält sieben, letzteres drei Mol. Wasser. Das Silbersalz bildet perlgänzende Schüppchen, $C_6H_2(CH_3)_2(SO_3Ag)_2 H_2O$. — Xyloldisulfonamid, $C_6H_2 \cdot (CH_3)_2(SO_2NH_2)_2$, sehr schwer löslich in Wasser, wurde als feines krystallisches Pulver erhalten, welches unter dem Mikroskope in dünne Täfelchen sich auflöst, die Zwillingsstructur besitzen. Es schmilzt, theilweise sich zersetzend, bei $294-295^\circ$. — Durch Oxydation mit alkalischem Permanganat erhält man nicht das Disulfid, sondern Disulfaminparatoluylsäure, $C_6H_2 \cdot CH_3(SO_2NH_2)_2CO_2H$. Dieselbe wurde stets in baumartig verzweigten Fasern gewonnen, welche bei 272° schmelzen. Das Baryumsalz bildet kleine, sehr harte Krystallwarzen mit 5 Mol. Wasser, ungemein leicht in Wasser löslich. Das Calciumsalz krystallisirte nicht. Das Bleisalz, $[C_6H_2(CH_3)(SO_2NH_2)_2CO_2]_2Pb, 6 H_2O$, bildet lange glänzende Nadeln, die sich zu fächerförmigen Aggregaten vereinen. In gleicher Gestalt krystallisirt das Silbersalz, $C_6H_2 \cdot CH_3(SO_2NH_2)_2CO_2Ag$. Entscheidender Aufschluss über die Constitution der Säure lässt sich noch nicht geben.

Schertel.

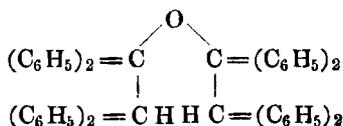
Ueber das Pinakon des Desoxybenzoïn, von Maurice Delacre (*Acad. roy. de Belgique* [3] 21, 539). Das durch Reduction des Desoxybenzoïn erhaltene Pinakon, $C_{28}H_{26}O_2$, schmilzt nach Limpricht und Schwanert bei 156° . Zagumenny giebt für denselben Körper, welchen er nach einer etwas verbesserten Methode dargestellt hat, den Schmelzpunkt 213° an. Nach Zagumenny's Verfahren erhielt Verfasser eine Substanz, welche bei 158° schmolz und diesen Schmelzpunkt durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol nicht änderte. Die Analyse bezeugte die Identität mit der Verbindung von Limpricht und Schwanert. Durch langsame Krystallisation aus Eisessig gelang es dem Verfasser, dieselbe in zwei isomere Verbindungen zu trennen. Zuerst schieden sich glasglänzende Nadeln aus, die bei 210° schmelzen und darauf kurze dicke, stark lichtbrechende Krystalle vom Schmelzpunkt 163° .

Schertel.

Ueber die Constitution des α -Benzopinakolins, von Maurice Delacre (*Acad. roy. de Belgique* [3] 21, 541—559). Durch den Nachweis, dass dem β -Benzopinakolin die symmetrische Constitution zukomme (*diese Berichte* XXIII, Ref. 769), wurde die Frage nach der Constitution des α -Benzopinakolins wieder eine offene. Aus den folgenden Versuchen zieht Verfasser den Schluss, dass dasselbe den Aether des Benzopinakon,



darstelle. — Um das nach M. Behrs Verfahren (*diese Berichte* V, 277) gewonnene α -Benzopinakolin von Antheilen der β -Modification zu befreien, wird es in einer genügenden Menge Essigsäure in der Wärme gelöst. Beim Erkalten scheidet sich das α -Benzopinakolin zuerst in schönen Nadeln aus; sobald die kleinen seidglänzenden Büschel der β -Modification erscheinen, wird die Lösung vorsichtig abgegossen. Das α -Benzopinakolin, in Eisessig gelöst, ist ohne Wirkung auf Phenylhydrazin. Der Zusatz einer geringen Menge Mineralsäure zur essigsäuren Lösung bewirkt unmittelbare Umwandlung in das β -Derivat; Essigsäure bedarf dazu mehrstündiger Einwirkung in der Siedehitze. Dagegen wird durch Alkalien, selbst durch schmelzendes Kalihydrat, das α -Derivat nicht verändert. Löst man reines, völlig trockenes α -Benzopinakolin in kochendem Amylalkohol, fügt Natriumstückchen hinzu und lässt nach vollendeter Reaction langsam abkühlen, so scheiden sich prachtvolle Nadeln einer neuen Verbindung aus, welche durch kleine Mengen Mineralsäuren nicht mehr verändert wird. Sie hat die Zusammensetzung $C_{52}H_{42}O$ und schmilzt bei 208° . Wird sie in essigsaurer Lösung mit rauchender Salpetersäure erhitzt, so erhält man β -Benzopinakolin. Mehrtägiges Kochen mit Chloracetyl spaltet die Verbindung in β -Benzopinakolin und Tetraphenyläthan, $C_{52}H_{42}O = C_{26}H_{20}O + C_{26}H_{22}$; die gleiche Spaltung wird durch Jodwasserstoff bei 200° bewirkt. Es gelingt nicht, dem α -Benzopinakolin mehr als zwei Wasserstoffatome einzuverleiben. Das beschriebene Reductionsproduct erscheint dem Verfasser als der Aether des Benzopinakolinalkohols



und das letztgenannte als Aether des Benzopinakon. Für die Verdoppelung der bisher angenommenen Formel scheint zu sprechen einerseits die Schwierigkeit, geometrische Isomeren auf die Formel

$(\text{C}_6\text{H}_5)_2 = \text{C} \text{---} \text{C} = (\text{C}_6\text{H}_5)_2$ zu begründen, andererseits die leichte Umwandlung des α -Benzopinakolins in die β -Modification, welche durch eintretende Spaltung sich ungezwungen erklärt. Doch muss erwähnt werden, dass sowohl die Moleculargewichtsbestimmung nach Raoult, als auch die Dampfdichte den beiden isomeren Verbindungen das gleiche Moleculargewicht zuerkennt, und auch dem Molekül des Alkohols nur 26 Atome Kohlenstoff zuweisen. — Ausführliche Messungen und Zeichnungen der Krystalle des Aethers und des Alkohols sowie der Verbindung des letzteren mit Benzol $C_{52}H_{42}O + 2 C_6H_6$ sind von A. Frank ausgeführt worden.

Schertel.

Versuch einer Classification der löslichen Colloïde, von A. Sabanejew (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1891 [1], 80 bis 83). Unter den Colloïden lassen sich 2 Gruppen unterscheiden. — 1. Gruppe. Niedere Colloïde. Sie werden durch Gefrierenlassen ihrer wässerigen Lösungen nicht verändert; ihr Moleculargewicht ist geringer als 30000. Hierher gehören: Wolframsäure, Molybdänsäure, Arabinsäure, Tannin, Glycogen, Inulin u. s. w. — 2. Gruppe. Höhere oder typische Colloïde. Sie coaguliren beim Gefrieren ihrer wässerigen Lösung und werden dadurch in Wasser unlöslich. Ihr Moleculargewicht beträgt über 30000. Hierher gehören: Stärke, Kieselsäure, Eisenoxyd, wahrscheinlich Antimonsulfid, Kupfersulfid, weinsaures Kaliumeisenoxyd, das lösliche Silber u. a. m. Grosset.

Ueber die Azoxybenzoësäuren, von N. Uspensky (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1891 [1], 89—92). Durch Erwärmen von 10 g *o*-Nitrobenzoësäure mit 10 g Kaliumhydroxyd und 10 g absolutem Alkohol wurde das Kaliumsalz der *o*-Azoxybenzoësäure erhalten und aus diesem zur Reinigung das in Wasser lösliche Baryumsalz dargestellt. Die freie Säure $(\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N})_2\text{O}$ krystallisirt aus Alkohol in glänzenden, durchsichtigen Prismen oder Tafelchen, die nach den Messungen von Prof. Armaschewsky dem asymmetrischen Krystallsystem angehören. Die Säure beginnt gegen 200° sich zu zersetzen und schmilzt bei 25° unter völliger Zersetzung. Sie ist in heissem Wasser und Alkohol leicht, in Aether schwer löslich. Der bei 115° schmelzende Methylester krystallisirt in langen Prismen, die in Alkohol und Aether leicht löslich sind. Die auf ähnlichem Wege erhaltene *m*-Azoxybenzoësäure krystallisirt aus heisser Essigsäure in kleinen Prismen, die in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, mit Ausnahme der Essigsäure, unlöslich sind; die Säure schmilzt unter Zersetzung bei 320° . In besserer Ausbeute werden beide Säuren durch Reduction der entsprechenden Nitrobenzoësäuren mit Natriummethylat erhalten. Durch Behandeln der *p*-Nitrobenzoësäure mit Kaliumhydroxyd und Alkohol wurde ein dunkelbraunes, in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln unlösliches Product erhalten, das sich nicht reinigen liess. Natriummethylat reducirt die *p*-Nitrobenzoësäure zu *p*-Azobenzoësäure. Grosset.

Ueber die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Azo- und Azoxybenzoësäure, von N. Uspensky (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1891 [1], 92—94). Durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die entsprechenden Säuren wurden die folgenden Chloride dargestellt: *p*-Azobenzoësäurechlorid krystallisirt in rothen Nadelchen, die bei 144.5 — 145° schmelzen und in Ligroïn und Benzol leicht, in Aether schwerer löslich sind. Der aus dem Chlorid durch

Kochen mit Alkohol dargestellte Aethylester schmilzt bei 114.5° und nicht bei 88° , wie Fittica angiebt. *m*-Azobenzoësäurechlorid schmilzt bei 97° . Das Product der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf *o*-Azobenzoësäure war eine schmierige, nicht zu reinigende Masse. *m*-Azoxybenzoësäurechlorid krystallisirt in Nadeln, die bei 120 — 121.5° schmelzen und in Benzol leicht löslich sind. Der daraus dargestellte Diäthylester schmilzt bei 76 — 78° . Mit *o*-Azoxybenzoësäure reagirt Phosphorpentachlorid äusserst heftig unter Bildung von Schmierem; als Benzol als Verdünnungsmittel angewandt wurde, entstand ein in gelblichen Nadeln krystallisirender, bei 210° schmelzender Körper, der 13.10 pCt. Cl enthält; es kommt ihm daher wahrscheinlich die Formel $\frac{\text{COCl} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}}{\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}} > \text{O}$ zu.

Grosset.

Ueber die Reaction von Säurechloriden auf Zinkalkyle, von A. Grigorowitsch und D. Pawlow (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1891 [1], 160—178). Während bisher bei der Einwirkung von Zinkäthyl und Zinkmethyl auf Säurechloride nur die Bildung tertiärer Alkohole beobachtet worden ist, glaubten die Verfasser, gestützt auf das Verhalten von Zinkäthyl zu Aldehyden einerseits und von Zinkpropyl zu Säurechloriden andererseits, auch das Entstehen secundärer Alkohole erwarten zu dürfen. Die Beobachtung bestätigte diese Erwartung. Ein Gemisch von 2 Theilen Zinkäthyl und 1 Theil Isobutyrylchlorid wurde erst 3 Tage bei 0° und dann bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Am 7. Tage begann die Entwicklung von Aethylen. Nach 5—6 monatlichem Stehen wurde der gelatinirte Kolbeninhalt durch Eiswasser zersetzt, das abgeschiedene Oel im Dampfstrom destillirt und das mit Pottasche getrocknete Destillat fractionirt. Die einzelnen Fractionen bestanden aus wenig Aethylalkohol, Aethylisopropylketon, Aethylisopropylcarbinol und Diäthylisopropylcarbinol. Das Aethylisopropylcarbinol ist ein ätherisch riechendes Oel von brennendem Geschmack, das unter einem Druck von 721 mm (corr.) bei 127 — 127.5° siedet und bei -21° dickflüssig wird. Das spec. Gewicht $d_0^0 = 0.8383$, $d_{20}^{20} = 0.8243$. Bei der Oxydation entstand Aethylisopropylketon. Zur weiteren Charakterisirung wurden einige Derivate dargestellt. Der Essigsäureester siedet bei 148 — 148.5° bei 747 mm (corr.). Das Chlorid, $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{Cl}$, siedet bei 115 — 116.5° bei 752 mm (corr.) unter theilweiser Zersetzung; das Jodid, $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{J}$, siedet bei 142 — 147° unter starker Zersetzung. Diäthylisopropylcarbinol siedet unter einem Druck von 749.7 mm (corr.) bei 159.5 — 161° . $d_0 = 0.8463$, $d_{20} = 0.8295$. Dargestellt wurden das Chlorid, $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{Cl}$ (siedet unter Zersetzung bei 150 — 155°) und das Jodid, $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{J}$. Durch Behandeln des Chlorids mit alkoholischem Kali entstand Dimethyldiäthyläthylen, $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C} : \text{C} (\text{C}_2\text{H}_5)_2$,

dessen Siedepunkt bei 114.5–116.5° bei 741 mm lag. Bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf Zinkäthyl entsteht Methyläthylcarbinol nur in sehr geringer Menge.

Grosset.

Zur Constitution der Angelica- und Tiglinsäure, von J. Kondakow (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1891 [1], 178 bis 217). Kondakow sucht die Frage nach der Constitution der genannten Säuren durch Oxydation derselben mit Chamäleonlösung zu entscheiden. Von Buchner ist die Angelicasäure als α -Aethylacrylsäure angesprochen worden. Zur Prüfung der Richtigkeit dieser Ansicht wurde zunächst roher α -Aethylallylalkohol (erhalten aus Fuselöl-amylen) in einprocentiger Lösung mit einer einprocentigen Chamäleonlösung ($1\frac{1}{2}$ Atome Sauerstoff) oxydirt. Unter den Oxydationsproducten wurden gefunden Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Formaldehyd, Acetaldehyd, Propionaldehyd, Glyoxylaldehyd (?) und ein Aldehyd C_5H_8O . Die nicht flüchtigen Producte waren hauptsächlich eine Dioxysäure und Pentenylglycerin, daneben wenig Glycolsäure. Der Aldehyd, C_5H_8O , wurde als α -Aethylacrolein aufgefasst, die daraus gewonnene Aethylacrylsäure war jedoch von Angelicasäure verschieden, ging aber wie letztere bei 40stündigem Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure auf 100° in Tiglinsäure über. Das Pentenylglycerin, $C_5H_9(OH)_3$, ein dicker Syrup, zeigte bei 68 mm Druck den Sdp. 186–189°, sein spec. Gew. = 1.1515 bei 19°. Aus den erhaltenen Oxydationsproducten des rohen Aethylallylalkohols lässt sich schliessen, dass derselbe ein Gemisch zweier Isomeren ist, von denen das eine α -Aethylallylalkohol ist, der bei der Oxydation α -Aethylacrolein und hauptsächlich Pentenylglycerin liefert; dem zweiten Isomeren kommt vielleicht die Formel $CH_2:C(CH_3).CH_2.CH_2.OH$ zu. — Oxydation der Angelicasäure. Die nach Meyer und Zenner dargestellte Angelicasäure schmolz bei 44–44.5°. Bei der Oxydation mit Chamäleon unter den oben genannten Bedingungen entstanden Acetaldehyd, Glycolaldehyd, Essigsäure, Dioxyangelicasäure und Citramalsäure. Es wäre somit die Angelicasäure als Methylisocrotonsäure, $CH_2:CH.CH_2.CO_2H$, zu betrachten. Das erste Oxydationsproduct ist vermuthlich die Dioxysäure, $CH_2(OH).CH(OH).CH(CH_3).CO_2H$, aus letzterer bildet sich bei weiterer Oxydation eine Säure $CHO.CH(OH).CH(CH_3).CO_2H$, die dann zu Citramalsäure oxydirt wird oder z. Th. in Milchsäure und Glycolaldehyd zerfällt, indem sie 1 Mol. H_2O aufnimmt. — Oxydation der Tiglinsäure. Die nach Kopp dargestellte Tiglinsäure schmolz bei 63.5 bis 64°. Bei der Oxydation mit Chamäleon entstehen Acetaldehyd, eine geringe Menge eines undefinirbaren Aldehyds, Essigsäure und Dioxytiglinsäure, dagegen entsteht keine Dioxyglycidsäure. Die Angelicasäure ist als mit der Tiglinsäure structurisomer anzusehen.

Grosset.