

des Eisens bedingt. Körniges und faseriges Kupfer kann leicht von dem einhüllenden Schlamm von Eisensesquioxihydrat frei gewaschen werden. Dasselbe verdankt seine Entstehung einem in der Lauge vorhandenen, basischen Eisensalze  $\text{Fe}_2(\text{HO})_4\text{SO}_4$ , auf welches metallisches Eisen in folgender Weise einwirkt:  $6[\text{Fe}_2(\text{HO})_4\text{SO}_4] + \text{Fe}_2 = 6\text{FeSO}_4 + 4\text{Fe}(\text{OH})_6$ .

Schertel.

**Ueber die Peroxyde des Cadmiums**, von B. Kouriloff (*Ann. Chim. Phys.* [6] 23, 429—432). Das von Thenard zuerst beobachtete später von Hass (*diese Berichte* XVII, 2249) wieder dargestellte Cadmiumhyperoxyd wurde vom Verfasser nach folgendem Verfahren gewonnen: Verdünnte Lösungen von Wasserstoffhyperoxyd (1,2 g  $\text{H}_2\text{O}_2$  in 100 ccm) wurden auf dem Wasserbade mit den Hydraten des Cadmiums oder Zinks bis nahe zur Trockne verdampft. Die Farbe des Cadmiumoxydhydrates geht in gelb über, die des Zinkoxydhydrates bleibt unverändert. Die Behandlung mit Wasserstoffhyperoxyd wurde mehrmals wiederholt und nach jedesmaligem Eindampfen eine Probe weggenommen, die sorgfältig gewaschen und im Exsiccator getrocknet wurde. Die Analyse von vier Präparaten ergab nach Abzug des (aus der gefundenen Kohlensäure berechneten) Gehaltes an Cadmiumcarbonat die Zusammensetzung des Cadmiumperoxydes entsprechend der Formel  $\text{CdO}_2 \cdot \text{Cd}(\text{OH})_2$ . Die gleiche Zusammensetzung zeigt das Peroxyd des Zinks. Beide Peroxyde besitzen mikrokristalline Structur. Die Cadmiumverbindung ist gelb, die Zinkverbindung weiss. Erstere ist unlöslich in Ammoniak; mit Säure behandelt liefern beide Wasserstoffhyperoxyd. Etwas über  $180^\circ$  werden beide vollständig zersetzt.

Schertel.

## Organische Chemie.

**Nitro- $\beta$ -Chlornaphtalin**, von H. E. Armstrong und W. P. Wynne (*Proc. Chem. Soc.* 1889, 71).  $\beta$ -Chlornaphtalin (ebenso  $\beta$ -Bromnaphtalin) lässt sich leicht nitriren, wenn man es im gleichen Gewicht Eisessig auflöst,  $2\frac{1}{2}$  Mol. Salpetersäure (specif. Gew. 1.42) hinzufügt und das Ganze 2—3 Tage stehen lässt. Das entstehende Nitrochlornaphtalin (aus Spiritus schwefelgelbe Nadeln vom Schmp.  $116^\circ$ ) giebt bei der Destillation mit  $\text{PCl}_5$  das bei  $63.5^\circ$  schmelzende Dichlornaphtalin und ist also 1, 2'- $\alpha$ -Nitro- $\beta$ -chlornaphtalin.

Foerster.

Die Einwirkung der Halogene auf  $\beta$ -Naphthol, von H. E. Armstrong und H. C. Rossiter (*Proc. Chem. Soc.* 1889, 71). Behandelt man  $\beta$ -Naphthol mit 1 Mol. Brom, so entsteht ein dem 1, 2-Chlor- $\beta$ -naphthol entsprechendes Monobrom- $\beta$ -naphthol, während ein Ueberschuss von Brom zu einem Tetrabromderivate führt, welches 1 Bromatom heteranucleal enthält, wie schon Smith gefunden hat. Wird  $\beta$ -Naphthol mit 2 Mol. Brom behandelt, so entsteht ein Dibrom- $\beta$ -naphthol, welches aus Essigsäure mit 1 Mol. Krystallessigsäure in Prismen vom Schmp.  $84^{\circ}$  krystallisirt, während die reine Substanz sich aus Ligroin in Nadeln vom Schmp.  $106^{\circ}$  ausscheidet. Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat entsteht Bromphtalsäure; es ist also das zweite Bromatom in den zweiten Benzolkern eingetreten. Bei der directen Chlorirung von  $\beta$ -Naphthol entsteht nur wenig Chlor- $\beta$ -naphthol (*diese Berichte* XXI, 1027, 3378). Die Chlorirung gelingt jedoch leicht, wenn man auf  $\beta$ -Naphthol, welches in seinem dreifachen Gewicht an Schwefelkohlenstoff gelöst ist, unter gelindem Erwärmen Sulfurylchlorid einwirken lässt. Man kann so Mono- und Dichlor- $\beta$ -naphthol erhalten, und zwar ersteres in theoretischer Ausbeute;  $\alpha$ -Naphthol giebt jedoch, mit überschüssigem  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  behandelt, grosse Mengen harziger Producte. Durch 1 Mol. Brom entsteht aus Chlor- $\beta$ -naphthol das dem oben beschriebenen Dibrom- $\beta$ -naphthol entsprechende Chlorbrom- $\beta$ -naphthol, welches mit 1 Mol. Krystallessigsäure in langen prismatischen Nadeln vom Schmp.  $92^{\circ}$  krystallisirt die sublimirte Substanz schmilzt bei  $101^{\circ}$ . Beim Bromiren von Schaeffer's  $\beta$ -Naphtholsulfosäure sowie beim Sulfoniren von Smith' Brom- $\beta$ -naphthol wird dieselbe Sulfosäure erhalten; dasselbe ist bei den entsprechenden Chlorderivaten der Fall. Wird aber Dibrom- $\beta$ -naphthol oder Chlorbrom- $\beta$ -naphthol sulfonirt, so entstehen andere Säuren, als wenn man von Schaeffer's Säure die entsprechenden Halogenderivate bildet. Während nämlich die nach der letzteren Methode entstehenden Säuren leicht lösliche Salze bilden, geben die aus Dibrom- oder Chlorbrom- $\beta$ -naphthol entstehenden Säuren schwer lösliche Salze und lassen sich auch nicht, wie die aus Monochlorbeziehtlich Monobrom- $\beta$ -naphthol sich bildenden Sulfosäuren, in die Schaeffer'sche Säure verwandeln. Beim Sulfoniren von Chlorbrom- $\beta$ -naphthol entstehen zwei isomere Säuren.

Foerster.

Ueber die Säuren, welche gebildet werden, wenn die Amidogruppe der Brönner'schen  $\beta$ -Naphtylaminsulfosäure durch Halogene ersetzt wird, von W. Houlding (*Proc. Chem. Soc.* 1889, 74). Beim Sulfoniren von  $\beta$ -Halogennaphthalinen bei gewöhnlicher Temperatur entstehen jedesmal 2 Sulfosäuren, und zwar in grösserer Menge eine 1', 2-Säure, in geringerer eine 2, 3'-Säure. Die letztere

entspricht also der Brönner'schen  $\beta$ -Naphtylaminsulfosäure. Armstrong und Wynne machten schon auf den abnorm niedrigen Schmelzpunkt ( $92.5^\circ$ ) des Chlorids derjenigen Sulfosäure aufmerksam, welche in geringerer Menge beim Sulfoniren von  $\beta$ -Jodnaphtalin entsteht. Verfasser hat nun die aus der Brönner'schen  $\beta$ -Naphtylaminsulfosäure durch Ersatz der Amidogruppe durch Halogene entstehenden Sulfosäuren mit den bei obiger Reaction in geringerer Menge entstehenden Sulfosäuren verglichen. Während die chlorirten und die bromirten Säuren sich als identisch erwiesen, wurden beträchtliche Unterschiede zwischen der von der Brönner'schen Säure sich ableitenden  $\beta$ -Jodnaphtalinsulfosäure und der in geringerer Menge beim Sulfoniren von  $\beta$ -Jodnaphtalin entstehenden Sulfosäure festgestellt. Das Chlorid und das Amid der ersteren Säure schmelzen bei  $140^\circ$  bez.  $220^\circ$ , die der letzteren Säure bei  $92.5^\circ$  bez.  $211^\circ$ ; die Baryum- und die Natriumsalze beider Säuren sind auch verschieden: die der Säure aus Brönner's Säure krystallisiren sowohl in wasserfreien Platten als auch mit  $1 \text{ H}_2\text{O}$  in Nadeln. — Die 2, 3'-Chlornaphtalinsulfosäure giebt ein Chlorid vom Schmp.  $109^\circ$ , ein Bromid vom Schmp.  $124^\circ$  und ein Amid vom Schmp.  $183^\circ$ . Das Chlorid der entsprechenden  $\beta$ -Bromnaphtalinsulfosäure schmilzt bei  $124^\circ$ , ihr Bromid bei  $118^\circ$ , ihr Amid bei  $204^\circ$ . Die Salze dieser Säuren krystallisiren wasserfrei.

Foerster.

**Ueber  $\beta$ -Bromnaphtalinsulfosäure**, von R. W. Lindall (*Proc. Chem. Soc.* 1889, 118). Zum Zweck des genauen Vergleiches der bei der Sulfonirung von  $\beta$ -Bromnaphtalin entstehenden Sulfosäuren (vergl. das vorhergehende Referat) wurden aus den  $\beta$ -Naphtylaminsulfosäuren, soweit dieselben noch nicht nach dieser Richtung hin untersucht sind, die entsprechenden  $\beta$ -Bromnaphtalinsulfosäuren nach der Sandmeyer'schen Reaction dargestellt. 2, 1'- $\beta$ -Bromnaphtalin- $\alpha$ -sulfosäure; das Chlorid schmilzt bei  $147^\circ$ , das Bromid bei  $151^\circ$ , das Amid bei etwa  $209^\circ$ ; die Säure ist identisch mit der als Hauptproduct der Sulfonirung von  $\beta$ -Bromnaphtalin entstehenden Sulfosäure. — 2, 4'- $\beta$ -Bromnaphtalin- $\alpha$ -sulfosäure; ihr Chlorid krystallisirt aus Petroleumäther in Aggregaten kleiner Prismen vom Schmp.  $77^\circ$ , das Amid schmilzt bei etwa  $217^\circ$ . — 2, 2'- $\beta$ -Bromnaphtalin- $\beta$ -sulfosäure; das Chlorid krystallisirt aus Benzol in dicken, schrägen Prismen vom Schmp.  $100^\circ$ , das Amid schmilzt bei etwa  $218^\circ$ . Alle 4  $\beta$ -Bromnaphtalinsulfosäurechloride geben bei der Destillation mit  $\text{P Cl}_5$  die entsprechenden Dichlornaphtaline.

Foerster.

**Isomere Umlagerungen in der Naphtalinreihe.** Die  $\beta$ -Jodnaphtalinsulfosäuren, von H. E. Armstrong und W. P. Wynne (*Proc. Chem. Soc.* 1889, 119). Die Versuche setzen diejenigen von Houlding (vergl. vorletztes Referat) fort, indem die den verschiedenen

$\beta$ -Naphtylaminsulfosäuren entsprechenden  $\beta$ -Jodsulfosäuren dargestellt und mit den bei der Sulfonirung von  $\beta$ -Jodnaphtalin entstehenden Sulfosäuren verglichen werden. 2, 2'- $\beta$ -Jodnaphtalin- $\beta$ -sulfosäure; das Chlorid krystallisirt aus Benzol in Prismen vom Schmp. 100°, das Amid schmilzt bei 210°. — 2, 1'- $\beta$ -Jodnaphtalin- $\alpha$ -sulfosäure ist identisch mit der beim kalten Sulfoniren von  $\beta$ -Jodnaphtalin in grösserer Menge entstehenden Säure. Das Chlorid schmilzt (entgegen früheren Angaben) bei 164—165°, das Amid bei etwa 240°. — 2, 4'- $\beta$ -Jodnaphtalin- $\alpha$ -sulfosäure ist identisch mit der bei der genannten Reaction in geringerer Menge auftretenden Sulfosäure; ihr Chlorid schmilzt bei 92.5°, ihr Amid bei etwa 213°. Während also beim Sulfoniren von  $\beta$ -Chlor- oder  $\beta$ -Bromnaphtalin neben einer grösseren Menge der 2, 1'-Säure eine kleinere der 2, 3'-Säure entsteht, bilden sich beim Sulfoniren von  $\beta$ -Jodnaphtalin zwei  $\alpha$ -Sulfosäuren. Dieselben gehen aber beide durch isomere Umlagerung in die 2, 3'-Säure über, sobald sie etwa 5 Stunden auf 150° erhitzt werden. Es erscheint möglich, dass auch beim kalten Sulfoniren von  $\beta$ -Chlor- und  $\beta$ -Bromnaphtalin ursprünglich eine zweite  $\alpha$ -Säure entsteht, welche sich aber alsbald von selbst in die 2, 3'-Säure umlagert, während im Falle der Jodverbindung diese zweite  $\alpha$ -Säure beständig ist.

Foerster.

**Studien über die Constitution der Triderivate des Naphtalins. I. Die Constitution der  $\beta$ -Naphtol- und  $\beta$ -Naphtylamin-disulfosäuren R und G; Naphtalinmetadisulfosäure, von H. E. Armstrong und W. P. Wynne (Proc. Chem. Soc. 1890, 11). Duisberg und Pfitzinger (diese Berichte XXII, 396) haben es wahrscheinlich gemacht, dass die  $\beta$ -Naphtylamin-disulfosäure R von der  $\alpha$ -Naphtalindisulfosäure von Ebert und Merz sich ableite, indem sie dieselbe durch Kalischmelze in ein Dioxynaphtalin vom Schmp. 183—184° überführten. Durch Vergleich der aus der Säure R entstehenden Disulfosäure mit Ebert und Merz'  $\alpha$ -Naphtalindisulfosäure, welcher die 2, 2'-Stellung zukommt, wird für die  $\beta$ -Naphtylamin-disulfosäure R obige Ansicht bestätigt und für sie somit die Constitution  $\text{NH}_2(\text{SO}_3\text{H})_2 = 2, 3, 3'$  sicher nachgewiesen. Dieser Säure entspricht eine Chlordisulfosäure, deren Chlorid strahlenförmig angeordnete, spiessartige Nadeln vom Schmp. 165° bildet. Das entsprechende Trichlornaphtalin (2, 3, 2') krystallisirt aus Alkohol in kugeligen Aggregaten, welche aus kleinen Säulen oder flachen Nadeln bestehen und bei 90—91° schmelzen. Als  $\beta$ -Naphtylamin-disulfosäure G zur Ermittlung ihrer Constitution nach v. Baeyer's Hydrazinmethode in die entsprechende Naphtalindisulfosäure verwandelt wurde, wurde eine neue, die fünfte Naphtalindisulfosäure erhalten. Das Baryumsalz derselben enthält 4 H<sub>2</sub>O, ist sehr löslich in Wasser**

und ist in keiner deutlich bestimmten Krystallform erhalten worden; bei 270° enthält es noch 1½ H<sub>2</sub>O, darüber hinaus zersetzt es sich. Das Kaliumsalz, + 2 H<sub>2</sub>O, ist sehr löslich und krystallisirt in kleinen Prismen. Das Natriumsalz ist sehr leicht löslich. Das Chlorid krystallisirt aus Benzol in Prismen, aus Essigsäure in Nadeln vom Schmp. 137° und geht in ein Dichlornaphtalin vom Schmp. 61.5° über; die Säure ist also die 1, 3-Metanaphtalindisulfosäure. Ueber die Stellung der Amidogruppe in der Säure G geben folgende Thatsachen Aufschluss: Die entsprechende Oxysäure G entsteht durch Sulfonyliren der Bayer'schen 2, 1'-β-Naphtolsulfosäure; andererseits giebt jene Oxysäure bei der Reduction mit Natriumamalgam die Schaeffer'sche 2, 3'-β-Naphtolsulfosäure. Aus diesem Verhalten folgt für die Säure G die Constitution NH<sub>2</sub>(OH)·(SO<sub>3</sub>H)<sub>2</sub> = 2, 1', 3'. Die Säure G geht in eine Chlorsulfosäure über, deren Chlorid bei 170° schmilzt. Das durch Destillation mit PCl<sub>5</sub> daraus erhaltene Trichlornaphtalin krystallisirt in sehr dünnen Nadeln vom Schmp. 113°; dasselbe ist identisch mit demjenigen, welches von Alén (*diese Berichte* XVII, Ref. 437) aus der Ebert und Merz'schen β-Disulfosäure (2, 3'-Säure) dargestellt ist, indem er dieselbe zunächst in eine α-Nitrosäure umwandelte.

Foerster.

**Studien über die Constitution von Triderivaten des Naphtalins. II. α-Amido-1, 3'-naphtalindisulfosäure,** von H. E. Armstrong und W. P. Wynne (*Proc. Chem. Soc.* 1890, 15). Durch Nitrirung der 1, 3'-Naphtalindisulfosäure (vergl. *diese Berichte* XXIV, Ref. 654) und Reduction der entstandenen Nitrosäure wird die als α-Naphtylamin-ε-disulfosäure in der Technik bekannte Säure dargestellt (vergl. *diese Berichte* XXII, 3327, XXIII, 77). Mittels der Hydrazinmethode lässt sich die ursprüngliche 1, 3'-Naphtalindisulfosäure wieder herstellen. Aus der α-Naphtylamin-ε-disulfosäure entsteht eine Chlordinisulfosäure, deren Chlorid bei 110° schmilzt; das entsprechende Trichlornaphtalin scheint dimorph zu sein, indem es entweder in langen, dünnen Nadeln vom Schmp. 87° oder in breiten, flachen Prismen vom Schmp. 90° aus Alkohol krystallisirt. In der 1, 3'-Disulfosäure sind drei α-Stellungen vorhanden; es leiten sich also drei α-Amidosulfosäuren davon ab; da aber das der 1, 3', 4-Säure entsprechende Trichlornaphtalin bei 78° schmilzt (*diese Berichte* XXIV, Ref. 655), das der 1, 4, 3'-Säure entsprechende bei 66° und 56° (s. das folgende Referat), so bleibt für die vorliegende Säure nur die Constitution NH<sub>2</sub>·(SO<sub>3</sub>H)<sub>2</sub> = 1, 3, 1' übrig. Dieses Resultat stimmt mit der Beobachtung von Bernthsen überein, dass die der α-Naphtylamin-ε-disulfosäure entsprechende α-Naphtoldisulfosäure eine Naphtalinsulfolactonsulfosäure giebt, was nur für eine 1, 1'-Verbindung der Fall sein kann.

Foerster.

**Studien über die Constitution von Naphtalintridervaten.**  
**III. Dahl'sche  $\alpha$ -Naphtylamindisulfosäure No. III; Constitution des Naphtolgelb S,** von H. E. Armstrong und W. P. Wynne (*Proc. Chem. Soc.* 1890, 16). Die aus Naphtionsäure entstehende Dahl'sche Naphtylamindisulfosäure No. III (*diese Berichte* XXII, Ref. 120) giebt, wenn man die  $\text{NH}_2$ -Gruppe durch OH ersetzt und nitriert, das als Farbstoff werthvolle Naphtolgelb S. Da dieses eine heteronucleale Dinitro- $\alpha$ -naphtolsulfosäure ist, indem es bei der Oxydation 1, 2, 4-Sulfophtalsäure giebt (vergl. *diese Berichte* XIX, 602, *Chem. Soc. Trans.* 1886, 522), und da ferner die  $\alpha$ -Naphtylamindisulfosäure III nach der Hydrazinmethode in 1, 3'-Naphtalindisulfosäure verwandelt wird, so ergiebt sich ohne Weiteres für die Säure die Formel  $\text{NH}_2, (\text{SO}_3\text{H})_2 = 1, 4, 2'$ , für das Naphtolgelb S die Formel  $\text{OH} \cdot (\text{NO}_2)_2 \cdot \text{SO}_3\text{H} = 1, 2, 4, 2'$ . Das Chlorid der Chlordisulfosäure, welche der obigen Amidodisulfosäure entspricht, krystallisirt in Prismen vom Schmp.  $107^\circ$ . Das entsprechende 1, 4, 2'-Trichlornaphtalin zeigt einen bemerkenswerthen Dimorphismus; aus Alkohol, in welchem es wenig löslich ist, krystallisirt es in dünnen Nadeln vom Schmp.  $66^\circ$ ; lässt man die geschmolzene Substanz erstarren und bestimmt alsbald wieder den Schmelzpunkt, so liegt er nunmehr bei  $56^\circ$ , nach längerer Zwischenzeit aber findet man ihn wieder bei  $66^\circ$ . Da dieses Verhalten bisher noch nicht erkannt war, sind mehrfach identische Körper als verschieden angesehen worden; das Trichlornaphtalin, welches von Widmann aus Dichlornaphtalindisulfosäure erhalten wurde, und dasjenige, welches Cleve aus dem Nitro-1, 3- $\eta$ -Dichlornaphtalin darstellte, sind mit dem oben beschriebenen Trichlornaphtalin identisch. Wird 1, 4-Chlornaphtalinsulfosäure mit der theoretischen Menge einer 20 procentigen rauchenden Schwefelsäure bei  $100^\circ$  sulfonirt, so erhält man die vorgenannte 1, 4, 2'-Chlornaphtalindisulfosäure; es verhalten sich also, wenigstens was das Endproduct der Reaction anbelangt, 1, 4-Amido-, 1, 4-Oxy- und 1, 4-Chlornaphtalinsulfosäure beim weiteren Sulfoniren gleich.

Foerster.

**Die homonuclealen Trichlornaphtaline,** von H. E. Armstrong und W. P. Wynne (*Proc. Chem. Soc.* 1890, 76). Das von Faust und Saame aus  $\alpha$ -Chlornaphtalintetrachlorid zuerst dargestellte und von Widmann in seiner Constitution erkannte 1, 2, 3-Trichlornaphtalin entsteht auch durch Destillation von Zincke und Kegel's  $\alpha\beta$ -Dichlor- $\beta$ -naphtol (*diese Berichte* XXI, 3385) mit Phosphorpentachlorid. Jene Substanz zeigte den Schmp.  $76-77^\circ$ ; gelegentlich erhielt man lange dünne, flache Nadeln vom Schmp.  $66^\circ$ , der bei erneutem Schmelzen bei  $74^\circ$  liegt. Die Entdecker der Verbindung geben für dieselbe den Schmp.  $81^\circ$  an, wie überhaupt die von ihnen an den Chlorderivaten des  $\beta$ -Naphtols beobachteten

Schmelzpunkte etwa  $4^{\circ}$  höher sind, als sie von den Verfassern gefunden wurden. Das 1, 2, 3-Trichlornaphtalin (Schmp.  $76-77^{\circ}$ ) wird sulfonirt, wenn es bei  $100^{\circ}$  1 Stunde mit 10 procentiger rauchender Schwefelsäure digerirt wird. Das Baryumsalz der entstehenden Monosulfosäure krystallisirt  $+ 3\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$  in kleinen kugeligen Aggregaten, welche in Wasser nur wenig löslich sind; das Kaliumsalz ist in Wasser sehr leicht, in Alkohol wenig löslich und krystallisirt daraus in kleinen Nadeln. Das Chlorid krystallisirt in Nadeln vom Schmp.  $182^{\circ}$ ; das Amid schmilzt bei  $296^{\circ}$ . Durch andauerndes Erhitzen mit conc. HCl bei  $260^{\circ}$  wird aus der Sulfosäure das Trichlornaphtalin wiedergewonnen. 1, 2, 4-Trichlornaphtalin wurde von Cleve (*diese Berichte* XXI, 893) aus Dichlor- $\alpha$ -naphtol, von den Verfassern aus Dichlor- $\alpha$ -naphtylamin dargestellt. Schmp.  $92^{\circ}$ . Sulfonirt man den Körper mit der theoretischen Menge  $\text{SO}_3\text{HCl}$  oder mit seinem doppelten Gewicht an Schwefelsäure in einstündiger Digestion bei  $100^{\circ}$ , so erhält man eine Säure, deren wässrige Lösung viscos ist. Ihr Baryumsalz krystallisirt mit  $3 \text{H}_2\text{O}$  in lockeren Massen kleiner Nadeln; das Kaliumsalz krystallisirt aus Alkohol in dünnen Nadelchen. Das Chlorid krystallisirt in Nadeln vom Schmp.  $157$  bis  $158^{\circ}$ , das Amid ebenfalls in Nadeln vom Schmp.  $235^{\circ}$ . Durch Salzsäure geht das Sulfosäurechlorid nur schwierig wieder in das ursprüngliche Trichlornaphtalin über. — Anknüpfend hieran sei eine Zusammenstellung der bisher bekannten Trichlornaphtaline gegeben: Die Constitution folgt theils aus den vorangehenden, theils aus dem folgenden Referate.

1, 2, 3 - Trichlornaphtalin	Schmp.	$76-77^{\circ}$
1, 2, 4 -	»	$92^{\circ}$
1, 2, 2' -	»	$83-84^{\circ}$
1, 2, 3' -	»	$91^{\circ}$
1, 2, 4' -	»	$78.5^{\circ}$
1, 3, 1' -	»	$87 \text{ u. } 90^{\circ}$
1, 3, 2' -	»	$113^{\circ}$
1, 3, 3' -	»	$80.5^{\circ}$
1, 3, 4' -	»	$103^{\circ}$
1, 4, 1' -	»	$131^{\circ}$
1, 4, 2' -	»	$66 \text{ u. } 56^{\circ}$
2, 3, 1' -	»	$109.5^{\circ}$
2, 3, 2' -	»	$91^{\circ}$

Foerster.

Die zehn isomeren Dichlornaphtaline und die davon sich ableitenden Sulfosäuren und Trichlornaphtaline, von H. E. Armstrong und W. P. Wynne (*Proc. Chem. Soc.* 1890, 77). Statt der theoretisch möglichen zehn Dichlornaphtaline findet man in der Litte-

ratur deren zwölf beschrieben; neun von diesen sind unzweifelhaft als von einander verschiedene chemische Individuen erkannt worden (*Proc. Chem. Soc.* 1888, 104, *diese Berichte* XXIV, Ref. 655). Von den übrigen ist bereits das  $\alpha$ -Dichlornaphtalin (Schmp. 38°) als ein Gemenge des 1, 3- und des 1, 4-Dichlornaphtalins erkannt worden. Das  $\kappa$ -Dichlornaphtalin vom Schmp. 94°, welches Claus (*diese Berichte* XV, 314) erhielt aus der beim Sulfonyliren von  $\alpha$ -Naphtol in Essigsäure entstehenden Sulfosäure, kann seiner Entstehung nach das zu den obigen nur noch fehlende 2, 3-Dichlornaphtalin nicht sein und dürfte in Wahrheit wohl ein Trichlornaphtalin sein. Es bleibt somit nur das  $\iota$ -Dichlornaphtalin vom Schmp. 120° noch übrig, welches Leeds und Everhard durch Erhitzen von Naphtalintetrachlorid mit Silberoxyd und Widmann durch Einwirkung alkoholischer Kalilauge auf das Tetrachlorid darstellten. Dass in der That in diesem die 2, 3-Verbindung vorliegt, lässt sich dadurch beweisen, dass es auch durch theilweise Reduction von 1, 2, 3-Trichlornaphtalin entsteht. Alle 10 Dichlornaphtaline sind nun sulfonirt worden, indem eine 10procentige Lösung von ihnen in Schwefelkohlenstoff mit etwas weniger als einem Molekül Chlorsulfonsäure behandelt wurde; diese Methode hatte den Zweck, die Sulfonirung bei möglichst niedriger Temperatur vor sich gehen zu lassen, um etwaige isomere Umlagerungen zu vermeiden. Im Folgenden sind die Eigenschaften der so entstehenden Dichlornaphtalinsulfosäuren kurz beschrieben, die angegebene Constitution der Säuren folgt aus der der ihnen entsprechenden Trichlornaphtaline; die letztere ergibt sich theils aus früheren Forschungen (vergl. das vorhergehende Referat), theils aus den Beziehungen der Trichlornaphtaline zu den Dichlornaphtalinen.

I.  $\alpha\alpha$ -Dichlornaphtaline: 1, 4-Dichlornaphtalin (Schmp. 67.5°) giebt neben geringen Mengen einer isomeren Säure eine solche, deren Chlorid bei 132° schmilzt; Amid, Schmp. 244°. Aus dem Chlorid entsteht das 1, 4, 2'-Trichlornaphtalin. — 1, 1'-Dichlornaphtalin (Schmp. 82°) (*diese Berichte* IX, 1732) giebt eine Sulfosäure, deren Chlorid bei 114°, deren Amid bei 228° schmilzt. Das entsprechende 1, 4, 1'-Trichlornaphtalin schmilzt bei 131°. — 1, 4'-Dichlornaphtalin (Schmp. 106.5°) giebt als Hauptproduct der Sulfonirung eine Säure, deren Chlorid bei 139.5°, deren Amid bei 204° schmilzt. Das entsprechende 1, 3, 4'-Trichlornaphtalin (Schmp. 103°) krystallisirt aus Alkohol in kurzen, dünnen Säulen.

II.  $\alpha\beta$ -Dichlornaphtaline: 1, 2-Dichlornaphtalin (Schmp. 35°) giebt 2 Theile einer  $\alpha$ -Säure, neben 1 Theil einer  $\beta$ -Säure, deren Chloride mechanisch getrennt wurden, nachdem sie aus Benzol krystallisirt waren. Das Chlorid der  $\alpha$ -Säure krystallisirt in breiten, prismatischen Formen vom Schmp. 104°; ihr Amid schmilzt bei 217°. Ihr entspricht das 1, 2, 4'-Trichlornaphtalin vom Schmp. 78.5°. Das

Chlorid der  $\beta$ -Säure bildet Aggregate kleiner Prismen vom Schmelzpunkt  $167^{\circ}$ , das Amid schmilzt bei  $190^{\circ}$ . Ihr entspricht das 1, 2, 3'-Trichlornaphtalin vom Schmp.  $91^{\circ}$ . — 1, 3 - Dichlornaphtalin (Schmp.  $61^{\circ}$ ) giebt zu  $\frac{4}{5}$  eine  $\alpha$ -Säure und zu  $\frac{1}{5}$  eine  $\beta$ -Säure. Das Chlorid der  $\alpha$ -Säure krystallisirt in Prismen (Schmp.  $148.5^{\circ}$ ), welche mit denen des Widmann'schen Dichlornaphtalin- $\alpha$ -sulfonsäurechlorids krystallographisch identisch sind; das Amid schmilzt bei  $272^{\circ}$ . Das entsprechende Trichlornaphtalin ist dasselbe, welches aus der zu dem 1, 4'-Dichlornaphtalin in Beziehung stehenden Sulfosäure sich bildet (Schmp.  $103^{\circ}$ ); aus diesem Grunde hat dies die oben genannte Constitution 1, 3, 4'. Die  $\beta$ -Säure, welche das einzige Reactionsproduct ist, wenn das Sulfonierungsproduct 18 Stunden lang auf  $160^{\circ}$  erhitzt wird, hat ein bei  $121^{\circ}$  schmelzendes Chlorid und ein bei  $228^{\circ}$  schmelzendes Amid. Ihr entspricht das 1, 3, 2'-Trichlornaphtalin (Schmp.  $113^{\circ}$ ). — 1, 2'-Dichlornaphtalin (Schmp.  $63.5^{\circ}$ ) giebt eine Säure, deren Chlorid bei  $118^{\circ}$ , und deren Amid bei  $226^{\circ}$  schmilzt. Ihr entspricht das bei  $66^{\circ}$  schmelzende 1, 4, 2'-Trichlornaphtalin. — 1, 3'-Dichlornaphtalin (Schmp.  $48^{\circ}$ ) giebt eine Sulfosäure, deren Chlorid bei  $151^{\circ}$ , deren Amid bei  $216^{\circ}$  schmilzt, und welche dem 1, 4, 2'-Trichlornaphtalin entspricht.

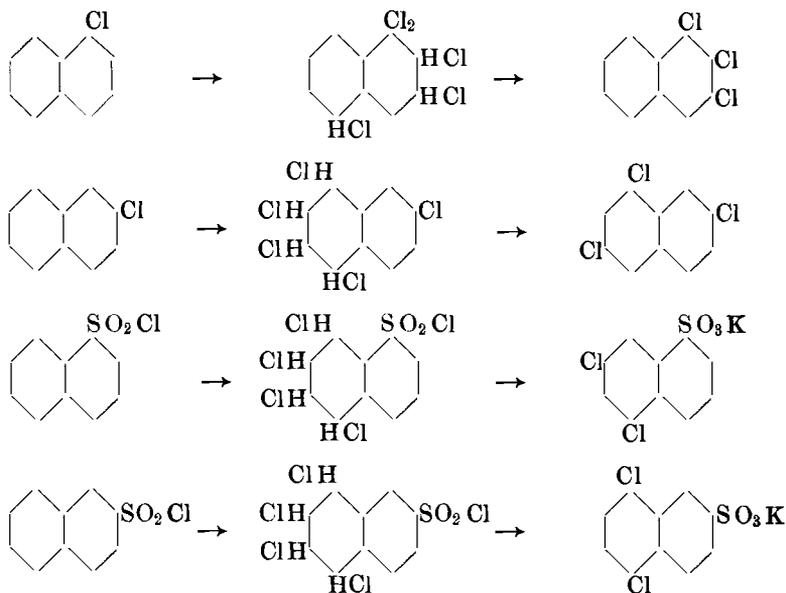
III.  $\beta\beta$ -Dichlornaphtaline: 2, 3 - Dichlornaphtalin wird dargestellt, indem 1, 2, 3-Trichlornaphtalin in alkoholischer Lösung durch einstündige Behandlung mit 2 procentigem Natriumamalgam bei  $60-70^{\circ}$  reducirt und das Reactionsproduct durch fractionirte Destillation im Dampfstrom und fractionirte Krystallisation aus Alkohol gereinigt wird (Schmp.  $119.5^{\circ}$ ). Das Hauptproduct der Sulfonierung ist eine  $\alpha$ -Säure, deren Chlorid bei  $142^{\circ}$ , deren Amid bei  $268^{\circ}$  schmilzt. Ihr entspricht ein Trichlornaphtalin, welches bei  $109.5^{\circ}$  schmilzt. Da von den beiden vom 2, 3 - Dichlornaphtalin sich ableitenden Heterotrichlornaphtalinen das 2, 3, 2'-Trichlornaphtalin bei  $91^{\circ}$  schmilzt, hat das vorliegende die Constitution 2, 3, 1'. Neben dieser  $\alpha$ -Säure entsteht in geringer Menge eine  $\beta$ -Säure, deren Chlorid bei  $178^{\circ}$  schmilzt, und welche vermuthlich die Constitution 2, 3, 2' hat. — 2, 2'-Dichlornaphtalin (Schmp.  $114^{\circ}$ ) giebt eine Sulfosäure, deren Chlorid bei  $163.5^{\circ}$  und deren Amid bei  $218^{\circ}$  schmilzt. Ihr entspricht das bei  $90.5-91^{\circ}$  schmelzende 2, 3, 2'-Trichlornaphtalin. — 2, 3'-Dichlornaphtalin (Schmp.  $135^{\circ}$ ) giebt fast nur eine Sulfosäure, deren Chlorid bei  $136^{\circ}$  und deren Amid bei  $269^{\circ}$  schmilzt. Ihr entspricht das bei  $113^{\circ}$  schmelzende 1, 3, 2'-Trichlornaphtalin.

Alle Chloride der beschriebenen Sulfosäuren wurden durch conc. Salzsäure in die entsprechenden Dichlornaphtaline zurückverwandelt; dabei zeigte es sich, dass die  $\beta$ -Säuren höhere Temperatur und längere Digestionsdauer brauchten, um gespalten zu werden, als die  $\alpha$ -Säuren; auch bei der Destillation mit  $\text{PCl}_5$  geben die  $\beta$ -Säuren ge-

ringere Ausbeuten an Trichlornaphtalin als die  $\alpha$ -Säuren. — Es sei schliesslich in Bezug auf die Löslichkeitsverhältnisse sowie die Kristallform der aufgezählten Verbindungen auf das Original verwiesen.

Foerster.

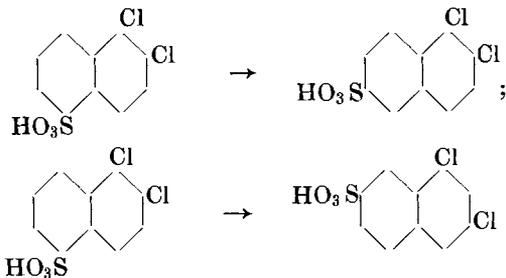
Ueber die Chloride des Naphtalins und ihre Derivate, sowie über die Art, in welcher sie durch Alkalien zersetzt werden, von H. E. Armstrong und W. P. Wynne (*Proc. Chem. Soc.* 1890, 85). Durch Alkali entstehen aus Naphtalintetrachlorid alle drei theoretisch möglichen Dichlornaphtaline, und zwar die 1, 3-Verbindung in grösster, die 2, 3-Verbindung in kleinster Menge. Naphtalindichlorid giebt, entgegen der bisherigen Ansicht nicht nur  $\alpha$ -Chlornaphtalin, sondern auch kleine Mengen von  $\beta$ -Chlornaphtalin; sulfonirt man nämlich  $\alpha$ -Chlornaphtalin aus Naphtalindichlorid, so erhält man neben 1, 4-Chlornaphtalinsulfosäure eine kleine Menge derselben Sulfosäure, welche aus  $\beta$ -Chlornaphtalin entsteht. Ganz dieselben Verhältnisse liegen beim Bromnaphtalin vor. Durch diese Entdeckung werden manche, bisher als eigenthümliche Umlagerungen aufgefasste Vorgänge verständlich. Aehnlich wie nach Bamberger's Untersuchungen die  $\alpha$ - und die  $\beta$ -Naphtalinderivate sich beim Hydriren verschieden verhalten, so wirkt auch Chlor darauf in verschiedener Weise ein. Die Resultate dieser Untersuchungen sind in der folgenden Uebersicht zusammengestellt, indem auch die beim Chlorid von den beiden Sulfonsäurechloriden gewonnenen Erfahrungen hinzugefügt sind.



Die dritte Spalte enthält die durch Einwirkung von Kali auf die in zweiter Spalte stehenden Chlorirungsproducte in vorwiegender Menge entstehenden Substanzen. Hierbei sowohl wie bei der Chlorirung entstehen kleine Mengen anders constituirter Nebenproducte, deren Untersuchung bisher aus Mangel an Material unterbleiben musste.

Foerster.

**Isomere Umlagerungen in der Naphtalinreihe. VI. Der Einfluss der Stellung bei der Bestimmung der Natur der isomeren Umlagerungen im Falle der Chlorsulfosäuren,** von H. E. Armstrong und W. P. Wynne (*Proc. Chem. Soc.* 1890, 86). Die Beobachtung von Arnell (*Bidrag till Kännedam om Naftalins Chlorsulfonsyrer*; Upsala 1889), dass 1, 4-Chlornaphtalinsulfosäure neben wenig 1, 4'-Chlornaphtalinsulfosäure entsteht, wenn bei niederer Temperatur sulfonirt wird, während die letztere das Hauptproduct wird, wenn die Reaction bei 160° verläuft, ist von den Verfassern bestätigt worden; die 1, 4-Säure geht bei 5—6stündigem Erhitzen auf 150° in die 1, 4'-Säure über. Dahingegen giebt 2, 1'- $\beta$ -Chlornaphtalinsulfosäure beim Erhitzen die 2, 3'-Säure, sodass also stets je nach der Stellung des ersten Substituenten eine bestimmte, möglichst symmetrische Stellung erstrebt wird. Die Verfasser sind der Ansicht, dass beim Sulfuriren der Dichlornaphtaline (vergl. ein vorhergehendes Referat) ursprünglich nur  $\alpha$ -Sulfosäuren entstehen; dieselben sind in einigen Fällen nicht stabil, sondern lagern sich sofort von selbst in  $\beta$ -Säuren um; in anderen Fällen sind sie geneigt, in  $\beta$ -Säuren überzugehen, und je nach dem Grade dieser Neigung entstehen neben den  $\alpha$ -Säuren verschiedene Mengen  $\beta$ -Säuren (l. c.). Die letzteren bilden die ausschliesslichen Reactionsproducte, wenn die Temperatur auf etwa 150—160° eine Zeit lang gesteigert wird. Sind mehrere Chloratome vorhanden, so bestimmt das in  $\beta$ -Stellung befindliche den zu seiner Stellung symmetrischen Ort für die Sulfogruppe; wie dies folgende Beispiele zeigen:



Weitere Untersuchungen über diesen interessanten Gegenstand sind in Aussicht genommen.

Foerster.

**Studien über die Constitution von Triderivaten des Naphthalins. IV. Die Constitution der Dahl'schen  $\alpha$ -Naphthylamindisulfosäure No. II., 1, 2'-Naphthalindisulfosäure**, von H. E. Armstrong und W. P. Wynne (*Proc. Chem. Soc.* 1890, 125). Neben der Säure No. III entsteht nach dem Dahl'schen Patent (*diese Berichte* XXII, Ref. 120) eine zweite Säure No. II beim Sulfoniren von Naphthionsäure. Die aus der Dahl'schen Fabrik bezogene Säure No. II enthielt 20 pCt. einer  $\alpha$ -Naphthylamintrisulfosäure, welche bei der Reduction nach der Hydrazinmethode eine Naphthalintrisulfosäure giebt. Das Chlorid derselben krystallisirt aus einem Gemenge von Benzol und Lignoïn in kleinen Prismen vom Schmp. 191°. Die nach der Sandmeyer'schen Reaction aus der Naphthylamintrisulfosäure entstehende Chlornaphthalintrisulfosäure giebt ein Chlorid, welches aus Benzol in kleinen Prismen, und Benzol und Lignoïn in grossen Krystallaggregaten und aus Essigsäure in kleinen Säulen vom Schmp. 215° krystallisirt.  $\alpha$ -Naphthylamindisulfosäure No. II giebt bei der Reduction nach der Hydrazinmethode eine neue, die sechste, Naphthalindisulfosäure, welche noch näher zu beschreiben ist. Da dieselbe in das bei 63.5° schmelzende Dichlornaphthalin übergehen kann, so liegt in ihr die 1, 2'-Naphthalindisulfosäure vor. Ihr Chlorid krystallisirt aus Benzol in Prismen, aus Benzol und Lignoïn in Büscheln opaker unregelmässiger Nadeln und aus Essigsäure in glänzenden Platten vom Schmp. 122.5°. Nach der Sandmeyer'schen Reaction geht die Säure No. II in eine Chlordisulfosäure über, deren Chlorid bei 126—127° schmilzt und aus welcher das 1, 4, 3'-Trichlornaphthalin erhalten wird; somit ist die Constitution der Dahl'schen Säure No. II die folgende:  $\text{NH}_2, (\text{SO}_3\text{H})_2 = 1, 4, 3'$ .

Foerster.

**Studien über die Constitution von Triderivaten des Naphthalins. V. Die Constitution der Schöllkopf'schen  $\alpha$ -Naphthylamindisulfosäure**, von H. E. Armstrong und W. P. Wynne (*Proc. Chem. Soc.* 1890, 126). Aus der Bildung der Schöllkopf'schen  $\alpha$ -Naphthylamindisulfosäure (*diese Berichte* XXII, 3327) durch Nitrirung und darauf folgende Reduction von 1, 4'-Naphthalindisulfosäure erscheint die Constitution jener Säure schon klar gelegt. Zur Bestätigung wurde die Säure einmal nach der Hydrazinmethode in die 1, 4'-Disulfosäure und ein andermal nach der Sandmeyer'schen Reaction in eine Chlordisulfosäure übergeführt, deren Chlorid (Schmp. 182°) bei der Destillation mit  $\text{PCl}_5$  das 1, 4, 1'-Trichlornaphthalin (Schmp. 131°) gab; somit hat die Schöllkopf'sche  $\alpha$ -Naphthylamindisulfosäure die Constitution  $\text{NH}_2, (\text{SO}_3\text{H})_2 = 1, 4, 1'$ .

Foerster.

**Studien über die Constitution der Triderivate des Naphthalins. VI. Die Constitution von Cassella's  $\beta$ -Naphthylamin- $\delta$ -disulfosäure**, von H. E. Armstrong und W. P. Wynne (*Proc.*

*Chem. Soc.* 1890, 127). Die aus der  $\beta$ -Naphtol- $\delta$ -disulfosäure (vergl. diese *Berichte* XXI, Ref. 767) dargestellte  $\beta$ -Naphtylamin- $\delta$ -disulfosäure giebt bei der Reduction nach der Hydrazinmethode die 2, 3'-Naphtalindisulfosäure, die  $\beta$ -Disulfosäure von Ebert und Merz. Nach der Sandmeyer'schen Reaction erhält man eine Chlordisulfosäure (Chlorid Schmp. 176<sup>o</sup>), aus welcher das 2, 3, 2'-Trichlornaphtalin (Schmp. 90<sup>o</sup>) hervorgeht. Daraus folgt für Cassella's  $\beta$ -Naphtylamin- $\delta$ -disulfosäure und die entsprechende  $\beta$ -Naphtolsäure die Constitution  $\text{NH}_2(\text{OH})$ ;  $(\text{SO}_3\text{H})_2 = 2, 3, 2'$ .

Foerster.

**Studien über die Constitution der Triderivate des Naphtalins.**  
**VII. Die beim Sulfoniren der isomeren heteronuclealen  $\beta$ -Naphtylamindisulfosäuren entstehenden Disulfosäuren** [I. Mittheilung], von H. E. Armstrong und W. P. Wynne (*Proc. Chem. Soc.* 1890, 128). Um die beim Sulfoniren eine Rolle spielenden Gesetzmässigkeiten zu studiren, wurden die  $\beta$ -Naphtylaminsulfosäuren weiter sulfonirt, indem zur Vermeidung von Stellungswechsel die Versuchstemperatur nicht über 20<sup>o</sup> gesteigert wurde. Liess man die 4 fache Menge einer 20 procentigen rauchenden Schwefelsäure auf die Sulfosäure einwirken, so bedurfte es sehr verschiedenen langer Zeiträume, um die Reaction zu Ende zu führen; während die Brönnner'sche Säure bereits in 16—20 Stunden sulfonirt ist, ist bei der Badischen Säure die Reaction nach drei Monaten noch nicht ganz vollendet. Die 2, 1'- $\beta$ -Naphtylamin- $\alpha$ -sulfosäure (Badische Säure) giebt bei der Sulfonirung fast nur die Amidodisulfosäure G (vergl. ein vorhergehendes Referat). Die 2, 4'- $\beta$ -Naphtylamin- $\alpha$ -disulfosäure giebt 2 Disulfosäuren; die in geringerer Menge entstehende Säure trennt man zuvörderst in Gestalt ihres neutralen Kaliumsalzes (rechtwinklige Platten) ab; die als Hauptproduct entstehende Säure reinigt man dann durch wiederholte Krystallisation ihres sauren Kaliumsalzes (wellige Krystallaggregate). Die diesem Salze entsprechende Säure giebt einerseits 1, 3-Disulfosäure, andererseits eine Chlordisulfosäure, deren Chlorid bei 156<sup>o</sup> schmilzt und aus welcher das bei 80<sup>o</sup> schmelzende 1, 3, 3'-Trichlornaphtalin entsteht, damit kommt dieser Säure die Constitution  $\text{NH}_2, (\text{SO}_3\text{H})_2 = 2, 2', 4'$  zu. Das in geringerer Menge auftretende Reactionsproduct giebt eine Chlordisulfosäure, deren Chlorid bei 158<sup>o</sup> schmilzt und in das 1, 2, 4'-Trichlornaphtalin (Schmp. 78.5<sup>o</sup>) übergeht; ihm kommt also die Constitution  $\text{NH}_2, (\text{SO}_3\text{H})_2 = 2, 1, 4'$  zu. 2, 3'- $\beta$ -Naphtylamin- $\beta$ -sulfosäure (Brönnner's Säure) giebt neben 20 pCt.  $\beta$ -Naphtylamindisulfosäure G hauptsächlich eine Säure, deren Kaliumsalz in opaken Aggregaten kurzer, in Wasser schwer löslicher Nadeln krystallisirt; Krystallform und Löslichkeit werden aber durch Anwesenheit kleiner Mengen der Säure G stark verändert, so dass die Vermuthung nahe liegt, dass Forsling (*diese Berichte* XXI, 3496)

beim Erhitzen von Brönner's Säure mit drei bis vier Theilen rauchender Schwefelsäure dieselbe Säure erhalten, aber nicht vollständig gereinigt hat. Die Säure giebt 1, 3'-Disulfosäure und ferner eine Chlordisulfosäure, deren Chlorid bei 124.5—125<sup>0</sup> schmilzt, und in 1, 2, 3'-Trichlornaphtalin (Schmp. 92<sup>0</sup>) übergeht; die Constitution der vorliegenden Säure ist also NH<sub>2</sub>, (SO<sub>3</sub>H)<sub>2</sub> = 2, 1, 3'. 2, 2'-β-Naphtylamin-β-sulfosäure (Baeyer's und Duisberg's δ-Säure) giebt beim Sulfoniren ein Product, welches bisher noch nicht gut hat in seine Bestandtheile zerlegt werden können. Eine der entstehenden Säuren giebt 1, 3'-Disulfosäure, ein Verhalten, welches auffällt, zumal angesichts der sorgfältigen Darstellung an eine Verunreinigung durch Brönner's Säure nicht gut gedacht werden kann. Die diesbezüglichen Versuche werden fortgesetzt.

Foerster.

**Studien über die Constitution der Triderivate des Naphtalins.**  
**VIII. β-Chlornaphtalindisulfosäuren** [I. Mittheilung], von H. E. Armstrong und W. P. Wynne (*Proc. Chem. Soc.* 1890, 131). In ähnlicher Weise wie die einzelnen β-Naphtylaminsulfosäuren werden nunmehr auch die β-Chlornaphtalinsulfosäuren auf ihr Verhalten beim weiteren Sulfoniren untersucht, indem ihre Kalisalze mit der theoretischen Menge 20 procentiger rauchender Schwefelsäure eine Stunde lang auf 100<sup>0</sup> erhitzt und die entstandenen Kalisalze der neuen Säuren dann mit Alkohol vom Kaliumsulfat getrennt wurden. 2, 1'-β-Chlornaphtalin-α-sulfosäure giebt eine Disulfosäure, deren Chlorid (Schmp. 170<sup>0</sup>) in das 1, 3, 2'-Trichlornaphtalin (Schmp. 113<sup>0</sup>) übergeht, die also analog der Amidosäure G die Constitution Cl, (SO<sub>3</sub>H)<sub>2</sub> = 2, 1', 3' besitzt. 2, 4'-β-Chlornaphtalin-α-sulfosäure giebt eine Disulfosäure, deren Kalisalz in prismatischen Formen krystallisirt, während die Kalisalze der isomeren Säuren in dünnen Nadeln krystallisiren. Das Chlorid der Säure ist dimorph; zumeist krystallisirt es in glänzenden Schuppen, gelegentlich aber auch in prismatischen Formen; beide Modificationen schmelzen bei 156—156.5<sup>0</sup> und geben ein bei 79<sup>0</sup> schmelzendes Trichlornaphtalin, welches bisher noch nicht sicher identificirt ist, aber wahrscheinlich die 1, 3, 3'-Verbindung ist. 2, 3'-β-Chlornaphtalin-β-sulfosäure giebt 2 Disulfosäuren, welche am besten durch fractionirte Krystallisation ihrer Kalisalze getrennt werden. Das weniger lösliche von diesen, welches in geringerer Menge entsteht, giebt ein Säurechlorid, welches bei 148<sup>0</sup> schmilzt und in 1, 3, 2'-Trichlornaphtalin übergeht. Der Säure kommt also die Constitution Cl, (SO<sub>3</sub>H)<sub>2</sub> = 2, 4, 3' zu. Die in grösserer Menge entstehende Säure ist identisch mit derjenigen, welche beim weiteren Sulfoniren von 2, 1'-Chlornaphtalinsulfosäure entsteht. 2, 2'-β-Chlornaphtalin-β-sulfosäure giebt eine Säure, deren Chlorid bei 174<sup>0</sup> schmilzt und in 1, 3, 3'-Trichlornaphtalin (Schmp. 80.5<sup>0</sup>) übergeht. Die Constitution der Säure ist

also Cl,  $(\text{SO}_3\text{H})_2 = 2, 4, 2'$ . Hier sowohl wie für das vorhergehende Referat muss in Bezug auf Krystallform und Löslichkeitsverhältnisse der erwähnten Sulfosäurechloride auf das Original verwiesen werden.

Foerster.

**Ein Vergleich des Einflusses, der durch die Radicale Cl, OH, NH<sub>2</sub> in Naphtalinderivaten bei der Bildung von Disulfosäuren ausgeübt wird,** von H. E. Armstrong und W. P. Wynne (*Proc. Chem. Soc.* 1890, 133). Aus einem Vergleich der Resultate der im Vorhergehenden referirten Arbeiten ergeben sich eine Reihe interessanter Gesetzmässigkeiten, deren Einzelheiten im Original nachgesehen werden müssen. Im Allgemeinen zeigt sich eine »unüberwindliche Abneigung« von zwei Sulfogruppen in benachbarter, in Parader in Peristellung zu verbleiben; die Verfasser glauben nämlich, dass Sulfogruppen ursprünglich stets an  $\alpha$ -Stellungen treten, und dass dann ein Stellungswechsel erfolgt, sei es in Gestalt einfacher isomerer Umlagerung oder dadurch, dass zunächst höhere Sulfosäuren gebildet werden, und aus diesem dann unter dem Einflusse der noch vorhandenen Schwefelsäure durch Abspaltung von bestimmten Sulfogruppen wieder niedrigere Säuren gebildet werden. Es erscheint nicht unmöglich, dass alle  $\beta$ -Derivate sich beim Sulfoniren ähnlich verhalten, indem sie in geringem Maasse wirken, so wie es Naphtalin selbst thun würde, hauptsächlich aber als Monoderivate, und dass die Structurunterschiede der schliesslichen Producte auf die verschiedene Art zurückzuführen sind, in welcher secundärer Platzwechsel unter den verschiedenen Einflüssen der einzelnen Radicale stattfindet. Aehnliches dürfte auch für die  $\alpha$ -Verbindungen Gültigkeit haben.

Foerster.

**Ueber die Einwirkung von Kali auf 1, 3-Naphtalindisulfosäure,** von H. E. Armstrong und W. P. Wynne (*Proc. Chem. Soc.* 1890, 136). Wird 1, 3-Naphtalindisulfosäure (vergl. ein früheres Referat) mit der 3—4fachen Menge Kali einige Stunden auf 280—300° erhitzt, so erhält man ein Trioxynaphtalin. Dasselbe krystallisirt aus Wasser in kleinen Schuppen, aus Petroleumäther in unbestimmten weissen Aggregaten und schmilzt bei 120—121°. Es sublimirt in glänzenden Schuppen und löst sich ausserordentlich leicht in Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Aceton und Benzol und giebt keine charakteristische Reaction mit Eisenchlorid.

Foerster.

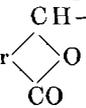
**Studien über die Constitution von Triderivaten des Naphtalins. IX. Andresen's  $\beta$ -Naphtylamindisulfosäure,** von H. E. Armstrong und W. P. Wynne (*Proc. Chem. Soc.* 1891, 27). Von den Reductionsproducten der beim Nitriren von 1, 3'-Naphtalindisulfosäure entstehenden Nitrodisulfosäuren (*diese Berichte* XXIII, 77 und 3088) ist die  $\alpha$ -Naphtylamin- $\varepsilon$ -disulfosäure ihrer Constitution nach

bereits früher aufgeklärt worden. Neben dieser entsteht aber Andresen's  $\beta$ -Naphthylaminsulfosäure. Dieselbe giebt bei der Reduction nach der Hydrazinmethode 1, 3'-Disulfosäure, und nach Sandmeyer's Verfahren entsteht aus ihr dieselbe Chlordisulfosäure, welche beim Sulfoniren von 2, 2'- $\beta$ -Chlornaphtalinsulfosäure sich bildet. Andresen's Säure hat also die Constitution  $\text{NH}_2 \cdot (\text{SO}_3\text{H})_2 = 2, 4, 2'$ . Somit ist sicher nachgewiesen, dass beim Nitriren von 1, 3'-Disulfosäure die Nitrogruppe auch in die  $\beta$ -Stellung getreten ist.

Foerster.

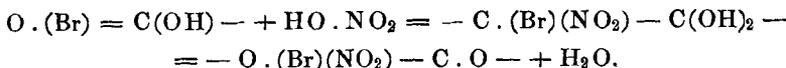
**Chlor- und Bromderivate des Naphtols und Naphtylamins**, von H. E. Armstrong und H. C. Rossiter (*Proc. Chem. Soc.* 1891, 32). Behandelt man Chlor- $\beta$ -naphtol bei gewöhnlicher Temperatur mit Sulfurylchlorid (vergl. ein vorhergehendes Referat), so werden etwa 30 pCt. der Monochlor- in die Dichlorverbindung umgewandelt. Man trennt beide, nachdem sie mit Wasserdampf abgeblasen sind, indem man sie sulfonirt, das Säuregemisch mit kohlensaurem Kali neutralisirt und die erhaltenen Kalisalze mit siedendem Alkohol auszieht, welcher nur das dichlorsulfosaure Kalium auflöst; bei 210° spaltet verdünnte Schwefelsäure wieder die Sulfogruppe ab, und es resultirt reines 1, 4-Dichlor- $\beta$ -naphtol. Bei der Herstellung grösserer Mengen von Trichlor- $\beta$ -ketonaphtalin (*diese Berichte* XXI, 3378) erhält man ein öliges Nebenproduct, das bei längerem Stehen Salzsäure abgiebt und zum Theil fest wird; die sich ausscheidenden Krystalle wurden nach dem Waschen mit Essigsäure aus diesem Lösungsmittel umkrystallisirt und erwiesen sich als ein Trichlor- $\beta$ -naphtol; da dasselbe bei der Reduction mit Natriumamalgam 1, 4-Dichlor- $\beta$ -naphtol und bei der Oxydation 1, 2, 3-Chlorphtalsäure giebt, so dürfte es das 1, 4, 4'-Trichlor- $\beta$ -naphtol sein. Es bildet kurze Nadeln vom Schmp. 157—158°, sein Acetylderivat schmilzt bei 129°. — Beim Sulfoniren von 1-Chlor-, 1, 3- und 1, 4-Dichlor- 1, 3, 4'- und 1, 4, 4'-Trichlor- $\beta$ -naphtol entsteht stets und mit grösster Leichtigkeit eine von der Schaeffer'schen 2, 3'- $\beta$ -Naphtolsulfosäure sich ableitende Säure. Aus dem Streben der Sulfogruppe, die 3'-Stellung einzunehmen, erklärt sich auch, dass 3', 1-Dibrom- und Bromchlor- $\beta$ -naphtol nur schwer sulfonirt werden; dabei entsteht aber kein Derivat der zweiten möglichen  $\beta$ -Säure (Weinberg's  $\beta$ -Säure); es tritt also wieder das Streben nach der Bildung symmetrischer Körper hervor. — Beim Bromiren von Brom- oder Chlor- $\beta$ -naphtol tritt das Brom in den zweiten Kern und zwar in der 3'-Stellung, wie aus Folgendem hervorgeht: Bromchlornaphtol giebt bei der Destillation mit  $\text{PCl}_5$  u. A. 1, 2, 3'-Trichlornaphtalin; bei der Oxydation von Dibrom- und Chlorbromnaphtol entsteht 1, 3, 4-Bromphtalsäure; ferner entsteht beim Bromiren von Chlor- $\beta$ -acetnaphtalid fast quantitativ ein Bromchloracetnaphtalid (Schmp. 216°), welches ein Bromchlornaphtylamin (Schmp. 119°)

und ein Bromchlornaphtalin (Schmp. 60°) giebt, in welchem das Bromatom die 3'-Stellung einnimmt. Hiermit im Widerspruch würde die Angabe von Smith und Meldola stehen, dass Tetrabrom- $\beta$ -naphtol bei der Oxydation 1, 2, 3-Bromphtalsäure giebt. Es zeigte sich aber, dass zunächst Tetrabrom- $\beta$ -naphtol sich schwierig bildet; hauptsächlich entsteht Tribromnaphtol, welches man rein erhält, wenn man das Rohproduct acetylirt und die Acetylverbindungen aus Benzol und Eisessig umkrystallisirt. Das reine Acetyltribrom- $\beta$ -naphtol schmilzt bei 184° und lässt sich leicht zu dem bei 155—156° schmelzenden Tribrom- $\beta$ -naphtol verseifen; letzteres giebt bei der Oxydation 1, 3, 4-Bromphtalsäure. — Bei der Oxydation aller Chlor- und Brom- $\beta$ -naphtole mit Salpetersäure entstehen charakteristische Chinonderivate und schliesslich Phtalsäuren. Permanganat oxydirt oft nicht ganz so weit; so ist z. B. das so erhaltene Hauptproduct der Oxydation von

Dibrom- $\beta$ -naphtol die Säure  $C_6H_3Br$   ; dieselbe giebt bei der Destillation Bromphtalsäure. Foerster.

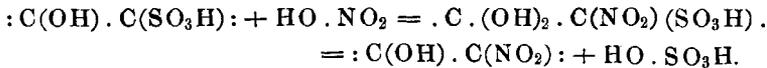
**Ueber Bromderivate des  $\beta$ -Naphtols und die Einwirkung der Salpetersäure auf dieselben sowie auf Benzolderivate überhaupt,** von H. E. Armstrong und E. C. Rossiter (*Proc. Chem. Soc.* 1891, 87 und 89). Tribrom- $\beta$ -naphtol entsteht, wenn man  $\beta$ -Naphtol in dem Dreifachen seines Gewichtes an Essigsäure löst und etwas mehr als drei Moleküle Brom hinzufügt; die Lösung wird heiss, darf aber nicht gekühlt werden. Nach einer Stunde bringt man das Gemisch auf ein Wasserbad, das man schliesslich auf 100° erwärmt. Das Reactionsproduct wird nach dem Umkrystallisiren aus Essigsäure acetylirt, und das aus Essigsäure und Benzol krystallisirte Acetylproduct verseift. Der entstehende Körper bildet glänzende Nadeln vom Schmp. 155°, das Acetylderivat schmilzt bei 184°. — Tetrabrom- $\beta$ -naphtol entsteht, wenn man  $\beta$ -Naphtol mit dem gleichen Gewicht Essigsäure übergiesst und nun etwas mehr als 4 Moleküle Brom hinzufügt. Die Mischung darf nicht gekühlt werden und wird schliesslich auf dem Wasserbade erhitzt, bis sie gänzlich erstarrt. Durch Acetyliren des Productes und Umkrystallisiren der Acetylverbindung aus einer Mischung von Benzol und Essigsäure reinigt man die Tetrabromverbindung. Das Tetrabrom- $\beta$ -naphtol bildet dünne, seidenglänzende Nadeln vom Schmp. 172°; das Acetylderivat schmilzt bei 189—190°. Bei vollständiger Oxydation geben Di-, Tri- und Tetrabrom- $\beta$ -naphtol 1, 3, 4-Bromphtalsäure; unter den Bromirungsproducten konnte keines aufgefunden werden, welches die 1, 2, 3-Bromphtalsäure giebt. — Beim Behandeln mit warmer Salpetersäure geben die Chlor- und Brom- $\beta$ -naphtole zunächst unbeständige

Zwischenproducte, welche bei vorsichtigem Erhitzen mit Essigsäure in Derivate des  $\beta$ -Naphthochinons übergehen. So giebt Dibrom- $\beta$ -naphthol:  $C_{10}H_5BrO_2$ , Schmp.  $145^\circ$  und  $C_{10}H_4Br_2O_2$ , Schmp.  $171^\circ$ ; Tribrom- $\beta$ -naphthol  $C_{10}H_4Br_2O_2$ , Schmp.  $150^\circ$ ; Tetrabrom- $\beta$ -naphthol  $C_{10}H_3Br_3O_2$ , Schmp.  $190^\circ$ . — Fügt man Salpetersäure zu einer Suspension von Dibrom- $\beta$ -naphthol in Essigsäure, so entsteht anfangs eine klare Lösung, bald aber scheiden sich farblose Krystalle ab, welche sich beim Aufbewahren unter Gelbfärbung zersetzen. Die Möglichkeit, dass in denselben ein Salpetersäureäther des Dibrom- $\beta$ -naphthols vorliegen könnte, wird dadurch aufgehoben, dass beim Behandeln mit Kali nicht, wie dann zu erwarten gewesen wäre, Dibromnaphthol entsteht, sondern dass sich Monobromnitronaphthol (Schmp.  $122^\circ$ ) bildet. In gleicher Weise entsteht aus Brom- $\beta$ -naphthol, Tribrom- $\beta$ -naphthol und Tetrabrom- $\beta$ -naphthol bez. Nitro- $\beta$ -naphthol (Schmp.  $103^\circ$ ), Dibromnitro- $\beta$ -naphthol (Schmp.  $163^\circ$ ) und Tribromnitronaphthol, welches bei  $136^\circ$  unter Zersetzung schmilzt. Aller Wahrscheinlichkeit nach ist das zur Hydroxylgruppe benachbarte  $\alpha$ -Bromatom dasjenige, welches durch die Nitrogruppe ersetzt wird. Die Verfasser erklären dies Verhalten so, dass zunächst eine Addition der Elemente der Salpetersäure zu dem Bromnaphthol stattfindet und alsdann unter Abspaltung der Elemente des Wassers eine den Zincke'schen Dichlorketoverbindungen analoge Bromnitroketoverbindung sich bildet:



Die letztere wird dann durch Alkali in Nitronaphthol verwandelt. Durch die Annahme eines Additionsvorganges bei der Nitrirung kann man viele bisher unerklärte Thatsachen verstehen: Die Entstehung von Nitrophenolen bei der Nitrirung von Kohlenwasserstoffen (*diese Berichte* XVIII, 2670, XXI, 3158) erklärt sich dadurch, dass sich die Elemente der Salpetersäure zu diesen addiren; wird Wasser abgespalten, so entsteht eine Nitroverbindung, wird aber  $HNO_2$  abgespalten, so entsteht ein Phenol. Fügt man ein wasserentziehendes Mittel, wie Schwefelsäure, bei der Reaction hinzu, so vermindert sich die Menge nitroser Dämpfe und die Ausbente an Nitroverbindungen erhöht sich; die Schwefelsäure wirkt also nicht allein in dem Sinne, dass sie die Concentration der Salpetersäure auf ihrem Betrage erhält, sondern sie giebt der Umsetzung selbst eine bestimmte Richtung. Auch die Thatsache, dass oft Sulfosäuren bei Behandlung mit Salpetersäure durch Ersatz von  $SO_3H$  durch  $NO_2$  die entsprechenden Nitroverbin-

dungen gaben, findet an der Hand der obigen Theorie ihre Erklärung:



Foerster.

**Eine neue Methode, Nitroderivate herzustellen, und die Anwendung von Stickstoffdioxid als Nitrirungsmittel**, von H. E. Armstrong und H. C. Rossiter (*Proc. Chem. Soc.* 1891, 91). Ersetzt man bei der im vorhergehenden Referat beschriebenen Darstellung von bromirtem Nitronaphtol das Alkali durch Schwefelsäure, so vermindert sich die Menge der entstehenden Nebenproducte und die Menge des Nitrokörpers vermehrt sich. In dieser Gestalt scheint das Verfahren von allgemeinerer Anwendbarkeit zu sein. — Stickstoffdioxid giebt mit ungesättigten Verbindungen verschiedener Art Additionsverbindungen; durch Behandlung derselben mit Alkali und reducirenden Stoffen entstehen Nitroderivate, indem  $HNO_2$  abgespalten wird. So giebt  $\beta$ -Naphtol nach dieser Methode 75 pCt. seines Gewichtes an Nitronaphtol;  $\alpha$ -Naphtol verhält sich ähnlich. Das aus Phenol anfangs entstehende Additionsproduct ist sehr unbeständig und zersetzt sich von selbst, indem *o*- und *p*-Nitrophenol entstehen. Diese Reaction soll wie das vorbeschriebene Nitrirungsverfahren noch eingehender untersucht werden.

Foerster.

**Ueber Sawarrifett**, von J. Lewkowitsch (*Proc. Chem. Soc.* 1889, 69). Sawarrinüsse enthalten 63 pCt. eines festen weissen Fettes, dessen Dichte  $d_{15^0}^{40^0} = 0.8981$  ist; der Schmelzpunkt liegt zwischen  $29.5^0$  und  $35,5^0$ , der Erstarrungspunkt zwischen  $23.3^0$  und  $29^0$ . Die in dem Fette enthaltenen Säuren schmelzen bei  $48.3^0$ — $50^0$  und erstarren bei  $47^0$ — $46^0$ . Die Säurezahlen wie die Jodzahlen des Fettes werden zusammengestellt.

Foerster.

**Ueber  $\beta$ -Phenylnaphtalin**, von Watson Smith (*Proc. Chem. Soc.* 1889, 70). Verfasser hat früher (*diese Berichte* XV, Ref. 365)  $\beta$ -Phenylnaphtalin erhalten, indem er durch eine rothglühende Röhre die Dämpfe von Naphtalin und von Brombenzol hindurchleitete. Später haben Zincke und Breuer (*diese Berichte* XVII, Ref. 573; XX, Ref. 570) durch Condensation von Styrolenalkohol  $\beta$ -Phenylnaphtalin erhalten und daraus ein bei  $110^0$  schmelzendes Chinon dargestellt. Dasselbe Chinon hat nun Verfasser aus dem nach seiner Methode gewonnenen Präparate erhalten, während obige Forscher nach ihren Versuchen bezweifelten, dass in demselben, wenn es überhaupt entstände, eine

$\beta$ -Verbindung vorläge. Bei der Darstellung nach des Verfassers Methode entsteht neben  $\beta$ -Phenylnaphtalin noch Dinaphtyl; nachdem überschüssiges Brombenzol und Naphtalin durch Destillation abgetrennt sind, wird aus dem Rückstande das  $\beta$ -Phenylnaphtalin durch etwas verdünnten Alkohol ausgezogen, in welchem Dinaphtyl nicht löslich ist, und dann sublimirt. So gereinigt, zeigt es den Schmelzpunkt  $101^{\circ}$ .

Foerster.

**$\beta$ -Methoxynaphtalinsulfosäuren**, von J. Percival (*Proc. Chem. Soc.* 1889, 73). Wird  $\beta$ -Methoxynaphtalin mit Chlorsulfonsäure bei gewöhnlicher Temperatur sulfonirt, so entsteht eine kleine Menge einer stabilen, der Schaeffer'schen  $\beta$ -Naphtolsulfosäure entsprechenden Säure neben einer unbeständigen Sulfosäure, welche das einzige Product der Reaction ist, wenn dieselbe auf dem siedenden Wasserbade stattfand. Die unbeständige Säure zersetzt sich schon beim Kochen ihrer wässrigen Lösung unter Abscheidung von  $\beta$ -Methoxynaphtalin; ihr Baryumsalz zersetzt sich beim Eindampfen in Methoxynaphtalin und  $\text{BaSO}_4$ . Brom erzeugt in der Lösung der Säure einen Niederschlag von Tribrom- $\beta$ -methoxynaphtalin, welches aus Benzol in langen, dünnen Nadeln vom Schmelzpunkt  $105^{\circ}$  krystallisirt. Alle diesen Eigenschaften kommen der von Armstrong und Amphlett aus  $\beta$ -Aethoxynaphtalin in einer der obigen analogen Reaction erhaltenen unbeständigen  $\beta$ -Aethoxynaphtalinsulfosäure nicht zu. Die Salze der unbeständigen  $\beta$ -Methoxynaphtalinsulfosäure sind leicht löslich; das Kaliumsalz krystallisirt mit  $\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$  in Platten, welche zu rundlichen Aggregaten vereinigt sind. Die Salze der beständigen Säuren sind schwer löslich; gleich der entsprechenden Aethoxysäure geht die Säure durch Brom in Brom- $\beta$ -methoxynaphtalinsulfosäure und schliesslich in Bromoxynaphtochinonsulfosäure über, welche mit der aus der Schaeffer'schen Säure entstehenden identisch ist.

Foerster.

**Bestimmung des Moleculargewichts von Kohlenhydraten** [II. Theil], von H. T. Brown und G. H. Morris (*Proc. Chem. Soc.* 1889, 96). Nach der Gefrierpunktmethode wurde das Moleculargewicht der Galactose zu 177.0 gefunden (berechnet 180.0); (vergl. diese Berichte XX, Ref. 505). Das Molekül des Inulins ist  $(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11})_2(\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_{10})_4$ , also analog dem des Amylodextrins (diese Berichte XXI, Ref. 740). Maltodextrin zeigte eine Moleculargrösse entsprechend  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{C}_{11} \cdot (\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_{10})_2$ . Die Bestimmung des Moleculargewichtes der Stärke stösst auf Schwierigkeiten, da die Gefrierpunktserniedrigung ausserordentlich gering ist; aus ihr würde sich ein Moleculargewicht von 20000 bis 30000 ergeben. Da aber bei der Spaltung der Stärke durch Diastase ein Stillstand eintritt, wenn ein

[50\*]

Fünftel des Gewichtes der Stärke an Dextrin entstanden ist, so vermuthen die Verfasser, dass das Molekül der löslichen Stärke das Fünffache des Moleküls jenes Dextrins sei. Es bestände dann das Stärkemolekül aus vier Amylingruppen, welche um eine fünfte ähnliche Gruppe gelagert sind. Die ersten vier werden zunächst durch die Diastase von der Kerngruppe abgespalten, sind aber unbeständig und gehen alsbald weiter in Maltodextrin und in Maltose über, während die fünfte Gruppe beständiger ist und als Dextrin zurückbleibt. Da das Moleculargewicht dieses Dextrins der Formel  $(C_{12}H_{20}O_{10})_{20}$  entspricht, würde das der löslichen Stärke durch die Formel  $5(C_{12}H_{20}O_{10})_{20}$  ausgedrückt, also gleich 32400 sein. Gleichzeitig haben die Verfasser festgestellt, dass die verschiedenen Dextrine die gleiche Moleculargrösse besitzen, dass sie also metamere und nicht polymer sind.

Foerster.

**Das Einwirkungsproduct des Schwefels auf Colophonium,** von G. H. Morris (*Proc. Chem. Soc.* 1889, 102). Der Kohlenwasserstoff, welcher bei der Destillation von Colophonium mit Schwefel entsteht, bildet, aus Benzol, Alkohol etc. krystallisirt, hellgelbe Säulen vom Schmelzpunkt  $84^{\circ}$ — $85^{\circ}$ ; er siedet ohne Zersetzung oberhalb  $360^{\circ}$ . Nach der Dampfdichtebestimmung kommt dem Körper die Formel  $(C_5H_6)_5$  zu.

Foerster.

**Notiz über die Oxydation von Paradiaminen,** von R. Meldola und R. E. Evans (*Proc. Chem. Soc.* 1889, 115). Die Oxydation von *p*-Diaminen zu Chinonen ist bisher noch nicht quantitativ verfolgt worden. Verfasser zeigt, dass bei der Oxydation von schwefelsaurem *p*-Phenylendiamin mit Kaliumbichromat der Process quantitativ nach der Gleichung:  $C_6H_4(NH_2)_2 + H_2O + O = C_6H_4O_2 + 2NH_3$  verläuft.

Foerster.

**Ueber einen gelben Farbstoff bei Schmetterlingen,** von F. G. Hopkins (*Proc. Chem. Soc.* 1889, 117). Während der grössere Theil der an Schmetterlingen beobachteten Farben offenbar Ursachen rein physikalischer Natur zuzuschreiben ist, lassen sich doch gelegentlich auch Farbstoffe nachweisen, welche gewisse Färbungen veranlassen. So ist auf den Flügeln des gewöhnlichen Citronenfalters ein gelber Farbstoff gefunden worden, welcher im heissen Wasser verhältnismässig leicht löslich ist, während er in den anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln sich nicht löst. Durch Eindampfen der wässerigen Lösung erhält man den Farbstoff als gelbes, amorphes Pulver, welches saure Eigenschaften besitzt, indem es sich in Alkalien mit intensiv gelber Farbe auflöst und ein wohl definirtes Silbersalz

giebt. Der Körper steht in Beziehung zur Harnsäure: er giebt die Murexidreaction, und bei längerem Kochen mit verdünnter Salzsäure wird Harnsäure abgespalten. Der Verfasser hält es nicht für unwahrscheinlich, dass der Farbstoff ein Condensationsproduct von Harnsäure und Mycamelinsäure darstellt, doch konnten Analysen bisher nicht ausgeführt werden.

Foerster.

**Ueber die Bildung von Sulfonen beim Sulfoniren von Naphthalinderivaten mittels Chlorsulfonsäuren,** von W. M. Heller (*Proc. Chem. Soc.* 1889, 121). Sulfonirt man 1.4-Chlorbromnaphthalin oder das entsprechende Dichlor- bzw. Dibromnaphthalin mittels eines Moleküls Chlorsulfonsäure, so entstehen neben verhältnissmässig geringen Mengen der Sulfosäuren die entsprechenden Sulfone. Die Schmelzpunkte der Chloride der so entstehenden Sulfosäuren und der Sulfone sind in der folgenden Uebersicht zusammengestellt, dieselbe bezieht sich auf die obigen  $\alpha$ -Verbindungen entsprechenden  $\beta$ -Verbindungen, welche sich jenen analog verhalten:

	Sulfosäurechloride	Sulfone
$\beta$ -Cl <sub>2</sub>	133°	216°
$\beta$ -Cl . Br	—	224°
$\beta$ -Br <sub>2</sub>	119°	223°

Die Sulfone sind in Benzol fast unlöslich, können aber aus Xylol krystallisirt werden.  $\gamma$ -Dichlornaphthalin (Schmp. 107°) giebt beim Sulfoniren mit SO<sub>3</sub>HCl in kleiner Menge eine Verbindung, welche wohl auch ein Sulfon ist. Das entsprechende Chlorbromnaphthalin scheint jedoch nur eine Sulfosäure zu geben, deren Chlorid bei 155° schmilzt. Bei der Sulfonirung mit Chlorsulfonsäure entstehen also in secundärer Reaction neben den Sulfosäuren auch deren Chloride in geringer Menge.

Foerster.

**Bemerkung über die Hydratation von Nitrilen,** von H. E. Armstrong (*Proc. Chem. Soc.* 1889, 122). Während  $\alpha$ -Cyannaphthalin sich sulfoniren lässt, ist dies bei dem  $\beta$ -Cyannaphthalin nicht der Fall. Löst man dieses in rauchender Schwefelsäure und giesst die Lösung in Wasser, so wird das Nitril vollständig in  $\beta$ -Naphthoesäureamid verwandelt. In ähnlicher Weise verbindet sich Trichloracetonitril mit Schwefelsäureanhydrid, indem die anfangs nach der Vereinigung dieser beiden Agentien entstehende Flüssigkeit allmählich zu Krystallen erstarrt; durch Wasser wird diese Verbindung vollständig in Trichloracetamid umgewandelt. Aus diesem Befunde schliesst der Verfasser, dass vielleicht jedesmal dem Uebergange aus dem Nitril zum Amid

die Bildung eines Zwischenproductes aus Nitril und Hydratationsmittel vorangehen müsse.

Foerster.

**Ueber das Vorhandensein von Salicylsäure in gewissen Liliaceengattungen**, von A. B. Griffiths (*Proc. Chem. Soc.* 1889, 122). In den Blättern, Stengeln und Wurzelknollen der Gattungen *Tulipa*, *Yucca* und *Hyacinthus* ist etwa 0.05—0.1 pCt. Salicylsäure enthalten, welche durch Aether den fein zertheilten Pflanzentheilen entzogen wurde.

Foerster.

**Acetylcarbinol (Acetal)**. Vorläufige Mittheilung von W. H. Perkin jun. und J. B. Tingle (*Proc. Chem. Soc.* 1889, 156). Acetylcarbinol wird in folgender Weise rein dargestellt: 25 g Chloraceton lässt man langsam in 200 ccm Wasser tropfen, in denen überschüssiges, frisch gefälltes Baryumcarbonat suspendirt ist, und lässt das Ganze während der Operation heftig kochen. Ist alles Chloraceton gelöst, und hat die Kohlensäureentwicklung aufgehört, so filtrirt man und destillirt das Filtrat. Das Destillat wird nun auf's Neue mit Chloraceton und Baryumcarbonat behandelt u. s. f. und diese Operation so oft wiederholt, bis schliesslich 150 g Chloraceton verarbeitet sind. Die nunmehr resultirende Lösung wird mit Pottasche gesättigt und mindestens 50 mal mit Aether ausgeschüttelt. Der ätherische Auszug wird über geglühter Pottasche getrocknet und dann langsam abgedampft. Es hinterbleibt ein farbloses Oel, aus welchem eine erhebliche Menge einer bei 145—150° siedenden Flüssigkeit durch mehrfaches Fractioniren gewonnen werden kann. In derselben liegt nach Analyse und Dampfdichtebestimmung das reine Acetylcarbinol vor. Dasselbe besitzt einen schwachen, eigenthümlichen Geruch und süssen, aber brennenden Geschmack; mit Wasser ist es mischbar und reducirt in der Kälte bereits Fehling'sche Lösung; mit Phenylhydrazin giebt es das schon von Laubmann (*diese Berichte* XXI, Ref. 98) beschriebene Osazon, denselben Körper, welchen v. Pechmann (*diese Berichte* XX, 2543) aus Nitrosoaceton und aus Methylglyoxal mit Phenylhydrazin erhalten hat.

Foerster.

**Untersuchungen über isomeren Stellungswechsel. Halogenderivate des Chinons**, von A. R. Ling (*Proc. Chem. Soc.* 1890, 32). Wie Hantzsch und Schniter bereits fanden, entsteht beim Bromiren von *p*-Dichlorchinon *m*-Dichlordibromchinon. Dasselbe entsteht auch beim Chloriren von *p*-Dibromchinon. Bromirt man Diacetyl-*p*-dichlorhydrochinon, gelöst in Tetrachlorkohlenstoff, bei Gegenwart von etwas Jod, so erhält man ein Diacetyldichlorbromhydrochinon, Schmp. 260—270°, welches vielleicht ein Gemenge von

verschiedenen Isomeren ist. *m*-Dichlorbromchinon entsteht neben *p*-Dichlorbromchinon beim Bromiren von *p*-Dichlorchinon. Ersteres bildet gelbe Tafeln, welche unscharf schmelzen (175—180°) und giebt mit Kali Chlorbromanilsäure. Das entsprechende Hydrochinon krystallisirt aus siedendem Chloroform in weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 135°, welche auch in heissem Wasser leicht löslich sind; sein Diacetylderivat krystallisirt aus Alkohol in weissen Nadeln vom Schmp. 174—180°. *p*-Dichlorbromchinon ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln leichter löslich als die Metaverbindung, schmilzt bei 158—159° und giebt mit Kali Chloranilsäure. *p*-Dichlorbromhydrochinon krystallisirt + 1H<sub>2</sub>O aus Wasser in langen, durchsichtigen Nadeln vom Schmp. 124—126°; die wasserfreie Substanz, aus Chloroform umkrystallisirt, schmilzt bei 135.5°. Sein Diacetylderivat krystallisirt aus heissem Spiritus in seidenglänzenden Nadeln vom Schmp. 158—159°.

Foerster.

**Ueber Benedikt's Acetylwerthe**, von J. Lewkowitsch (*Proc. Chem. Soc.* 1890, 72 und 91). Die von Benedikt angegebene Methode (*diese Berichte* XX, Ref. 233) zur Bestimmung von Oxy Säuren in Fetten giebt auch bei Säuren, welche keine Oxygruppe enthalten, wie der Oelsäure, der Caprin-, Laurin-, Palmitin-, Stearin- und Cerotinsäure Acetylzahlen von hohem Betrage, während dieselben in diesem Falle gleich Null sein sollten. Der Grund dafür ist einfach der, dass Essigsäureanhydrid diese Säuren in ihre Anhydride verwandelt. Löst man nun die Reactionsproducte in Alkohol und fügt Kali hinzu, um die Säurezahl zu finden, so wird nur ein bestimmter, für die einzelnen Fälle verschiedener Betrag der Anhydride zersetzt; eine vollständige Zersetzung des Anhydrids findet dann bei energischer Verseifung statt. Der aus der Differenz dieser »Verseifungszahl« und der oben bestimmten »Säurezahl« sich ergebende »Acetylwerth« hat also nach dem Gesagten keinerlei Bedeutung.

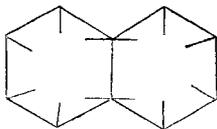
Foerster.

**Ueber die Oxydation von Terpentingöl im Sonnenlicht**, von H. E. Armstrong (*Proc. Chem. Soc.* 1890, 99). Nach Sobrero entsteht, wenn bei Gegenwart von feuchter Luft Terpentingöl den Sonnenstrahlen ausgesetzt wird, eine krystallisirte Substanz von der Formel C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>, welche beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in ein gleichzeitig nach Campher und Terpentingöl riechendes Oel übergeht. Verfasser hestätigt die Versuche Sobreros. Die feste Substanz, das Sobrerol, krystallisirt aus Alkohol in monosymmetrischen Prismen, welche Hemiëdrie zeigen. In Wasser, Benzol, Chloroform und Ligroin ist es nur wenig löslich; es schmilzt bei etwa 150°; eine 5 pro-

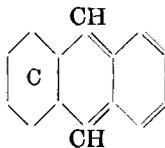
centige alkoholische Lösung des aus französischem Terpentin bereiteten Körpers zeigt eine Drehung von etwas über  $+150^{\circ}$ ; stellt man die Substanz aus amerikanischem Terpentinöl dar, so zeigt sie gleich grosse, aber entgegengesetzte Drehung. Es liegt in dem Körper wahrscheinlich ein Glycol vor, deshalb könnte man in dem durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure entstehenden Oele, dem Sobreron, eine pinakolinartige Verbindung vermuthen. Dies erwies sich aber als unrichtig; denn der Körper zeigte sich identisch mit dem von Wallach und Otto (*diese Berichte* XXII, Ref. 802) entdeckten Pinol, welchem ja eine ketonartige Constitution nicht zukommt.

Foerster.

Die Structur der ringförmigen Kohlenwasserstoffe, von H. E. Armstrong (*Proc. Chem. Soc.* 1890, 101). Verfasser giebt seiner Ansicht Ausdruck, dass die centrischen Affinitäten im Benzol nicht eigentlich gegen den Mittelpunkt gerichtet seien, sondern vielmehr einen Kreis schlössen, so dass also das Benzol dann durch einen doppelten Ring darzustellen wäre. Erleidet der innere Ring eine Unterbrechung, dadurch, dass Additionsverbindungen entstehen, so kann er natürlich nicht mehr bestehen, und diejenigen Kohlenstoffatome, deren freie Bindungen dabei nicht gesättigt werden, binden sich unter einander dann durch Aethylenbindung. Das Naphtalin ist nach dem Verfasser durch das Symbol



auszudrücken; dasselbe enthält die Annahme, dass eine Affinität nach zwei Richtungen wirken kann, indem die beiden Ringen gemeinsamen Kohlenstoffatome in ihrem Einfluss auf beide Ringe dargestellt sind, ohne dass, wie es in Bamberger's Symbol geschieht, die gegenseitige Bindung dieser beiden Kohlenstoffe aufgehoben wäre. Auf diese Weise erhält die Thatsache eine sinnbildliche Darstellung, dass ein Radical in dem einen Kern den anderen Kern beeinflusst. Dem Anthracen kommt nach dem Verfasser die Formel



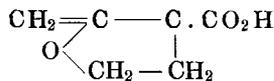
zu, in welchem der mit C bezeichnete Ring einen centrischen Benzolring darstellen soll; die Formel wird symmetrisch für das Anthrachinon, in welchem zwei centrische Benzolringe durch die beiden CO-Gruppen verbunden anzunehmen sind. Im Phenantren werden zwei seitliche centrische Benzolkerne durch einen Kern verbunden, in welchem zwei Kohlenstoffe durch Aethylenbindung vereinigt sind. In den höher condensirten Kohlenwasserstoffen, z. B. im Pyren, werden die Aethylenbindungen immer mehr in den Vordergrund treten, so dass sich deren Formeln den durch das Kekulé'sche Schema gegebenen immer mehr nähern.

Foerster.

**$\alpha\alpha'$ -Dimethyl- $\alpha\alpha'$ -diacetylpentan**, von F. St. Kipping und J. E. Mackenzie (*Proc. Chem. Soc.* 1890, 116). Methylacetessigäther mit Trimethylenbromid und Natriumalkoholat in absolut alkoholischer Lösung behandelt, giebt  $\alpha\alpha'$ -Dimethyl- $\alpha\alpha'$ -diacetylpimelinsäureäthylester, ein unter 60 mm Druck bei etwa 250° siedendes, farbloses Oel. Beim Verseifen mit alkoholischem Kali entstehen daraus folgende drei Producte, deren Mengenverhältniss nach der Concentration des Kalis und der Art der Ausführung der Verseifung wechselt: 1.  $\alpha\alpha'$ -Dimethyl- $\alpha\alpha'$ -diacetylpentan, Sdp. 198—201° bei 112 mm Druck; das entsprechende Dioxim krystallisirt aus einer Mischung von Benzol und Ligroin in Nadeln vom Schmp. 95—96°; 2.  $\alpha\alpha'$ -Dimethylpimelinsäure krystallisirt aus Petroleumäther in farblosen Krystallen vom Schmp. 74—75°, welche in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich sind. Der Aethyläther dieser Säure entsteht in reichlicher Menge, wenn die Reaction von Methylacetessigäther auf Trimethylenbromid und Natriumalkoholat bei Gegenwart von etwas Wasser vor sich geht, Sdp. 190—191°; 3.  $\alpha\omega$ -Dimethyl- $\omega$ -acetylcaprönsäure, dickes, farbloses Oel, welches bei 60 mm Druck bei 218—220° siedet (vergl. *diese Berichte* XXIII, Ref. 249).

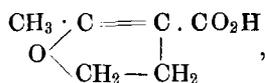
Foerster.

**Acetyltrimethylen-carbonsäure**, von T. R. Marshall und W. H. Perkin jun. (*Proc. Chem. Soc.* 1890, 137). Die bei der Einwirkung von Aethylenbromid auf Natracetessigester und Verseifung des anfänglich entstandenen Esters sich bildende Verbindung wurde früher als Acetyltrimethylen-carbonsäure bezeichnet, bis Lipp (*diese Berichte* XXII, 1210) für dieselbe die Formel



als die richtigere aufstellte. Die Säure giebt nun aber mit Hydroxylamin ein Oxim vom Schmp. 145°; bei der Reduction mit Natriumamalgam entsteht  $\alpha$ -Aethyl- $\beta$ -oxybuttersäure; ein Tropfen alkalische

Permanganatlösung wird durch die Säure nicht entfärbt, woraus wohl folgen dürfte, dass sie keine ungesättigte Verbindung ist. Gleich der Säure reagirt das aus ihr entstehende Acetyltrimethylen mit Hydroxylamin. Bei der Reduction giebt es Methylpropylcarbinol; daneben entsteht Dimethyldipropylglykol. Rauchende Bromwasserstoffsäure verwandelt Acetyltrimethylen schon bei gewöhnlicher Temperatur quantitativ in Acetopropylbromid, ein Verhalten, welches mit der Lipp'schen Formel unvereinbar scheint. Bei der Reaction von Aethylenbromid auf Natracetessigester entsteht stets in kleiner Menge gelegentlich auch als einziges Reactionsproduct Methyldehydro-pentencarbonsäure,



welche aus Benzol in grossen, anscheinend monoklinen Prismen vom Schmp. 150° krystallisirt. Dieselbe reagirt nicht mit Hydroxylamin; ihre alkalische Lösung entfärbt einen Tropfen Permanganat augenblicklich; mit Wasser giebt sie Acetopropylalkohol, bei der Destillation Methyldehydropentan, Sdp. 82°,  $d_{15}^{\circ} = 0.9107$ . Aus diesen Versuchsergebnissen ziehen die Verfasser den Schluss, dass ihre Acetyltrimethylencarbonsäure in der That eine gesättigte Ketonsäure ist, und dass sie nicht nach der Lipp'schen Formel zusammengesetzt sein kann.

Foerster.

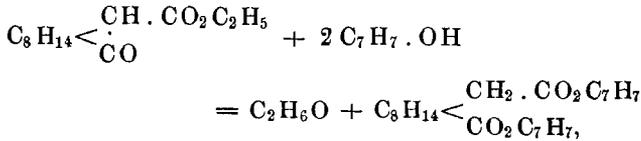
**Halogene und das asymmetrische Kohlenstoffatom**, von F. H. Easterfield (*Proc. Chem. Soc.* 1890, 151). Versuche, welche in der Absicht unternommen waren, Analoga zu Le Bell's activem Amyljodid zu liefern, schlugen fehl. Aus activer Mandelsäure wurde durch Erhitzen derselben mit Bromwasserstoffsäure auf eine 50° nicht übersteigende Temperatur Phenylbromessigsäure dargestellt; dieselbe erwies sich als inactiv und liess sich auch nicht mit Hülfe von Alkaloidsalzen spalten.

Foerster.

**Ueber die Oxydationsproducte der Harnsäure**, von C. Martignon (*Compt. rend.* 112, 1263—1266). Für Allantoin bezw. Allo-xan bezw. Alloxanthin beträgt die Verbrennungswärme + 413.8 bezw. + 278.5 bezw. + 568.5, die Bildungswärme 170.4 bezw. 236.7 bezw. 513.1, und die Lösungswärme — 7.5 bezw. je nach dem Wassergehalt: + 4.1, — 4.2, — 9 bezw. — 9 cal.

Gabriel.

**Die Einwirkung des Natriumbenzylates auf Camphocarbon-säureester**, verläuft nach J. Minguin (*Compt. rend.* 112, 1454—1455) durchaus analog derjenigen des Natriumalkoholates; man erhält nämlich nach der Gleichung:



hydrocamphocarbonsaures Benzyl, welches den Sdp. 260—290° bei 1 cm Druck und die Drehung  $\alpha_D = +35^{\circ}5'$  (in Alkohol) zeigt. Als Nebenproduct tritt der saure Ester,  $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{C}_8\text{H}_{14} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{C}_7\text{H}_7$ , auf, welcher bei 250—257° unter 1 cm Druck übergeht und  $\alpha_D = 52^{\circ}62'$  (in Alkohol) besitzt. Gabriel.

**Einwirkung der Natriumalkoholate auf Campher; neue Darstellungsweise der Alkylcampher**, von A. Haller (*Compt. rend.* 112, 1490—1494). Werden 5 g Campher mit einer Lösung von 0.75 g Natrium in 30 ccm absolutem Alkohol 24 Stunden lang im Rohr auf 200° erhitzt, so erhält man neben Wasserstoff ein in hexagonalen Krystallen (Schmp. 208—210°) anschliessendes Gemisch von Rechtsborneol und  $\beta$ -Linksborneol. — Wendet man statt des Aethylates Natriumpropylat, bezw. -i-butylat bezw. -amylat an, so bildet sich gleichfalls Borneol und zwar um so weniger, je höher das Moleculargewicht des angewandten Alkohols ist, während gleichzeitig in zunehmender Menge Nebenproducte entstehen, die ihrer Zusammensetzung nach Gemische von alkylierten Camphern und alkylierten Borneolen darstellen. — Aus + Campher und Natriumbenzylat erhielt man durch 24stündiges Erhitzen auf 220—225° ein Product, aus welchem sich eine bei 220—225° unter 70 mm Druck übergehende Fraction isoliren lässt; aus letzterer scheidet sich beim Abkühlen

Rechts-Benzylcampher,  $\text{C}_8\text{H}_{14} < \begin{array}{c} \text{CH} \cdot \text{C}_7\text{H}_7 \\ \text{CO} \end{array}$ , vom Schmp. 51—52°

aus. Dieselbe Verbindung entsteht (neben Benzylborneol) aus Natriumcampher und Benzylchlorid und bildet sich ferner, wenn man

Benzalcampher,  $\text{C}_8\text{H}_{14} < \begin{array}{c} \text{C} = \text{C}_7\text{C}_6 \\ \text{CO} \end{array}$ , (aus Natriumcampher und Benzaldehyd, [vergl. das folgende Referat]) mit Natriumamalgam reducirt.

Benzylcamphoroxim,  $\text{C}_8\text{H}_{14} < \begin{array}{c} \text{CHC}_7\text{H}_7 \\ \text{C} : \text{NOH} \end{array}$ , aus Benzylcampher und

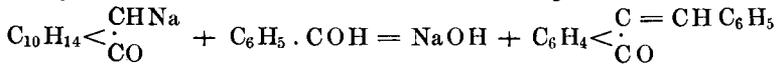
Chlorzinkhydroxylamin nebst etwas Alkohol, tritt in flachen Prismen vom Schmp. 127—128° auf. Links-Benzylcampher, Schmp. 50 bis 52°, wird in analoger Weise aus Linkscampher und Natriumbenzylat bezw. durch Reduction der Benzalverbindung bereitet. —

Rechts- und Links-Benzylborneol,  $\text{C}_8\text{H}_{14} < \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \text{CHO} \cdot \text{C}_7\text{H}_7 \end{array}$  treten neben den Benzylcamphern auf, wenn man + oder — Jodcampher

mit Benzylchlorid behandelt, und entstehen auch aus + oder — Natriumborneol und Benzylchlorid; sie sieden bei 215—216° (70 mm) und riechen nach bitteren Mandeln.

Gabriel.

**Verbindungen der Campher mit Aldehyden.** Ueber eine neue Bildungsweise der Alkylcampher, von A. Haller (*Compt. rend.* 113, 22—26); (vergl. vorangehendes Referat.) Wenn man in 150 g Rechts-Campher und 400 g trockenem Toluol 15 g Natrium unter Erhitzen löst, das Ganze erkalten lässt, die über den Krystallen des Natriumcamphers stehende Flüssigkeit abgiesst, mit wenig Benzol abwäscht und dann 100 g Toluol und 105 g Benzaldehyd zusetzt, so erhitzt sich das Gemisch. Man rührt es beständig durch und wäscht es mit Wasser. In der Oelschicht ist ausser dem Toluol noch Campher, Borneol, Borneolbenzoat und schliesslich Rechts-Benzalcampher enthalten, welcher nach der Gleichung:



entstanden ist. Letzterer schmilzt bei 95—96°. Der Links-Benzalcampher besitzt bis auf die entgegengesetzte Drehung dieselben Eigenschaften wie die Rechtsverbindung; der Trauben-Benzalcampher (aus gleichen Theilen + und — Verbindung) schmilzt aber schon bei 78° und wird zu inactivem Benzylcampher (Sdp. 199° bei 27 mm) reducirt. — In analoger Weise werden aus den entsprechenden Aldehyden dargestellt: 1. Cuminalcampher,  $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{O}$ , in langen Prismen vom Sdp. 230—237° (30 mm) und vom Schmp. 62°; reducirt zu Cuminyllcampher,  $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{O}$  (Sdp. 225—230° [28 mm]); 2. Cinnamalcampher,  $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{O}$  (Sdp. 280—290°) [50 mm]); 3. Methylsalicyllcampher, vom Schmp. 92—94°, reducirt zu Methylsaligenyllcampher, in rhombischen Platten vom Schmp. 49°; 4. Aethylsalicyllcampher, in rhombischen Tafeln vom Schmp. 65°, reducirt zu Aethylsaligenyllcampher in Prismen von demselben Schmelzpunkt.

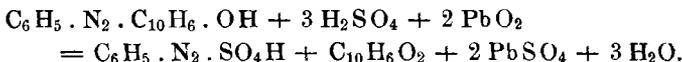
Gabriel.

**Ueber Tetrajodkohlenstoff,** von Henri Moissan (*Compt. rend.* 113, 19—22). Das kürzlich (*diese Berichte* XXIV, Ref. 387) beschriebene Bortrijodid ist ein kräftiges Jodirungsmittel, wie beispielsweise die folgenden Reactionen zeigen. 1. Bringt man das Jodid in Chloroform, so entsteht zunächst eine Lösung; diese erstarrt zu einem Brei und letzterer verschwindet nach einigen Tagen, indem Jodoformkrystalle und Borchloriddämpfe auftreten:  $\text{CHCl}_3 + \text{BJ}_3 = \text{CHJ}_3 + \text{BCl}_3$ . 2. Wird eine Lösung von Borjodid in Schwefelkohlenstoff mit Phosphor versetzt, so fällt ein röthliches Pulver nieder, welches beim Erhitzen im Vacuum etwas Phosphor und Jodphosphonium verliert, während Borphosphor als farbloses, bei Rothgluth unschmelz-

bares Pulver zurückbleibt. 3. Aus Borjodid und Tetrachlorkohlenstoff entstehen unter starker Wärmeentwicklung Borchlorid und Gustavson's Kohlenstofftetrajodid. Letzteres sublimirt zwischen 90 bis 100° im Vacuum in rubinähnlichen Krystallen, wird bei 140° im Wasserstoffstrom zu Jodoform reducirt, durch Chlor in Kohlenstofftetrachlorid verwandelt, durch Sauerstoff resp. Schwefel resp. Chlor- und Jodwasserstoff in der Wärme, ferner durch Phosphor, Alkalimetalle, Silber, Quecksilber und Chromsäurelösung in der Kälte angegriffen, und setzt sich mit Fluorsilber zu Kohlenstofftetrafluorid und Jodsilber um.

Gabriel.

Die Oxydation der Azokörper führt nach Charles Lauth (*Compt. rend.* 112, 1512—1514) in der Kälte zu einer Spaltung, indem Diazoverbindungen und Chinonderivate entstehen; als Oxydationsmittel wurde Bleisuperoxyd nebst Schwefelsäure angewandt. Die Reaction verläuft z. B. bei dem Benzolazonaphтол wie folgt:



Gabriel.

Ueber Alkyl-, Benzoyl- und *o*-Toluylycyanampher, von A. Haller (*Compt. rend.* 113, 55—59). Die Alkylverbindungen

$\text{C}_{10}\text{H}_{14} \begin{matrix} \text{CR}(\text{CN}) \\ \text{CO} \end{matrix}$  werden bereitet, indem man Cyanampher mit

etwas mehr als der äquimolecularen Menge Jodalkyl am Rückflusskühler erwärmt, ein Molekül Alkali in wässriger Lösung hinzufügt, einige Stunden lang kocht, und die Oelschicht mit Kali auswäscht, in Aether löst, trocknet und im Vacuum destillirt. Der Methylcyanampher siedet bei 170—180° [36 mm], und hat in Toluol  $[\alpha]_D = +107^{\circ} 69'$ ; Aethylcyanampher destillirt bei 163—165° [21 mm] und hat  $[\alpha]_D = +120^{\circ} 71'$ ; Propylcyanampher bildet Nadeln vom Schmp. 46°, vom Sdp. 140—150° [20 mm] und  $[\alpha]_D = +126^{\circ} 16'$ ; Benzylcyanampher tritt in Krystallen auf, schmilzt bei 58—59° und hat  $[\alpha]_D = +93^{\circ} 62'$ ; *o*-Nitrobenzylcyanampher, feine Nadeln, schmilzt bei 104—105° und hat  $[\alpha]_D = +68^{\circ} 37'$ . — Zur Bereitung der entsprechenden Acidylverbindungen wird eine Mischung von Alkohol und Natriumcyanampher allmählich mit dem betreffenden Säurechlorid, welches mit dem 2—3fachen Volumen Aether verdünnt ist, zusammengebracht, wobei man jegliche Erwärmung vermeidet; dann erst wird die Reaction durch Erwärmen zu Ende geführt. Benzoylcyanampher bildet kleine, rechtwinklige Tafeln vom Schmp. 105°, *o*-Toluylycyanampher derbe, grössere Krystalle.

Gabriel.

**Einwirkung des Borfluorids auf Nitrile**, von G. Patein (*Compt. rend.* 113, 85—87). Im Anschluss an die Untersuchungen Landolph's (*Compt. rend.* 85, 86, 96), denen zufolge Borfluorid sich mit Aldehyden, Ketonen etc. verbindet, hat Verfasser das Verhalten des Fluorids gegen Nitrile studirt und folgende Verbindungen erhalten:  $\text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{BF}_3$  in farblosen, an der Luft rauchenden, zerfliesslichen Krystallen, welche im geschlossenen Rohre bei  $120^\circ$  schmelzen und sublimiren. —  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CN}, \text{BF}_3$  und  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CN} \cdot \text{BF}_3$  zeigen ein ähnliches Verhalten wie die vorige Verbindung, schmelzen aber unter vorangehendem, theilweisem Zerfall.  $\text{HCN} \cdot \text{BF}_3$  ist sehr unbeständig und äusserst flüchtig.

Gabriel.

**Schmelzpunkt von Gemischen zweier organischer Körper (Kohlenwasserstoffe)**, von Léo Vignon (*Compt. rend.* 113, 133 bis 136). Das Gemisch zweier Kohlenwasserstoffe (Naphtalin, Diphenyl, Anthracen, Phenanthren, Triphenylmethan) zeigt einen Schmelzpunkt, welcher mit dem Mittel aus den Schmelzpunkten beider Componenten nicht zusammenfällt. Nähere Angaben über die Gemische in verschiedenen Verhältnissen siehe im Original.

Gabriel.

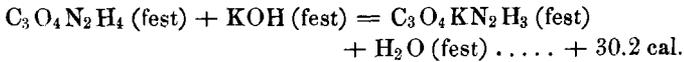
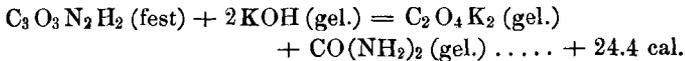
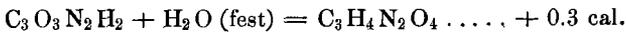
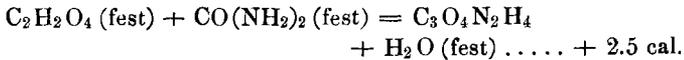
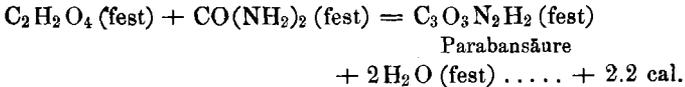
**Untersuchung der festen Oxydationsproducte der trocknenen Oele**, von Ach. Livache (*Compt. rend.* 113, 136—139). Verfasser hat das Verhalten des festen Oxydationsproductes trocknender Oele, welches nach Cloëz resp. Mulder aus fetten Säuren und einem unlöslichen Körper (Linnoxin) besteht, gegen Lösungsmittel geprüft. Es zeigte sich, dass die Substanz beim Verreiben mit Benzol zum Theil in Lösung geht, während eine aufgeschwollene, durchsichtige Masse ungelöst bleibt. Letztere stellt nach dem Trocknen ein elastisches, zwischen den Fingern zerreibbares Product dar, während durch Verdunsten der braunen Lösung eine feste, klebrige, niedrig schmelzende Masse verbleibt. Das Oxydationsproduct ist also in seinem Verhalten dem Kautschuk ähnlich. Benutzt man statt des Benzols ein Mineralöl, so geht nur wenig in Lösung; die Masse lässt sich zwar ebenfalls leicht pulverisiren, aber die aus der Flüssigkeit abgetrennten Flocken bilden einen grauweissen Niederschlag, der sich leicht zusammenballt. Verfasser verbreitet sich schliesslich über die technische Bedeutung seiner Beobachtungen.

Gabriel.

**Ueber die Wirkungsweise des Buttersäurefermentes bei der Umwandlung der Stärke in Dextrin**, von A. Villiers (*Compt. rend.* 113, 144—145). Bei der Fortsetzung seiner Versuche (vergl. diese Berichte XXIV, 272, 319) hat Verfasser gefunden, dass bei der Umwandlung der Stärke in Dextrin durch Buttersäureferment sich aus letzterem wohl ein lösliches Product abscheidet, welches jene Umwandlung bei Abwesenheit eines jeglichen organischen Fermentes zu bewirken vermag.

Gabriel.

**Ueber Parabansäure und Oxalursäure**, von W. C. Martignon (*Compt. rend.* 113, 198—200). Die beiden Säuren haben die Verbrennungswärme + 212.7 bezw. + 211 und die Bildungswärme 139.2 resp. 209.9 cal. Die Lösungswärme der Parabansäure bei 20° ( $1/20$  Mol. pro L.) ist -5.1 cal. Hiernach ergibt sich:



Gabriel.

**Eine Umwandlung von Gallussäure und Tannin in Benzoësäure**, hat Ch. Er. Guignet (*Compt. rend.* 113, 200—201) durch Reduction mit Ammoniak und Zinkstaub oder mit Zink und verdünnter Schwefelsäure bewerkstelligt.

Gabriel.

**Ueber Polymere der Ricinolsäure**, von Scheurer-Kestner (*Compt. rend.* 113, 201—203). Wird Ricinusöl durch Wasser bei 150° verseift, so erhält man neben Glycerin ein Gemisch von Ricinolsäure  $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_3$  und Diricinolsäure  $\text{C}_{36}\text{H}_{66}\text{O}_5$ , indem unter dem Einfluss der Hitze die Ricinolsäure sich theilweise in letztere verwandelt. Durch stärkeres Erhitzen kann man schliesslich zur Tetra- und Pentaricinolsäure gelangen. Diricinolsäure geht, wenn man sie mit wässrigem Alkali höher als auf 100° erhitzt, in Ricinolsäure zurück. Ricinolsäure und Diricinolsäure lösen sich in Essigsäure, die complexeren Producte nur in Benzol.

Gabriel.

**Ueber die Brodgährung**, von Léon Boutroux (*Compt. rend.* 113, 203—206). Gestützt auf seine Beobachtungen gelangt Verfasser zu der Ansicht, dass die Brodgährung wesentlich auf einer normalen geistigen Gährung des im Mehl präexistirenden Zuckers beruht.

Gabriel.

**Zur Kenntniss der Terpene und der ätherischen Oele**, von O. Wallach [17. Abhandlung], (*Lieb. Ann.* 264, 1—32). I. Verhalten des Pinens gegen Brom. Pinen nimmt unter momentaner Entfärbung 2 Atome Brom auf, fügt man mehr Brom hinzu, so verschwindet seine Farbe mehr oder minder schnell, bis schliesslich 4 Atome Brom verbraucht sind; es findet aber nicht blos Addition, sondern auch Substitution des Halogens statt, und zwar kann man,

selbst bei guter Kühlung, schon in den ersten Stadien der Einwirkung des Broms Bromwasserstoff bemerken. — Wird das aus 1 Mol. Pinen und 2 Atomen Brom erhaltene Product mit alkoholischem Kali behandelt und dann mit Wasserdampf destillirt, so erhält man ein complexes Gemenge, welches wesentlich aus Camphen (aus Pinenbromhydrat entstanden), unzersetztem Pinenbromhydrat, Cymol (?) und Pinendibromid  $C_{10}H_{16}Br_2$  besteht. Die Ausbeute an letzterem beträgt nur 7 pCt. des angewandten reinen Pinens oder Terpentins. Das Dibromid ist sehr schwer in Alkohol, leichter in Essigester und Chloroform löslich, bildet sechseckige Krystalle, schmilzt bei  $169$  bis  $170^\circ$ , sublimirt im Vacuum ohne vorangehende Schmelzung, ist beständig gegen alkoholisches Kali, wird dagegen, wenn man es (10 g) mit Anilin (10 g) 2 Stunden auf  $180^\circ$  erhitzt, in Cymol (1 g) verwandelt.

II. Verhalten der gebromten Derivate der Limonen- bez. Dipenten-Reihe. + Limonentetrabromid (Schmp.  $104$  bis  $105^\circ$ ) (100 g) wird mit einer Lösung von 15 g Natrium in 200 ccm absolutem Alkohol 6—7 Stunden lang gekocht und dann mit Dampf destillirt; dabei geht ein Monobromid  $C_{10}H_{13}Br$  über, welches zwischen  $140$ — $145^\circ$  (13—15 mm) siedet, die Dichte 1.217 bei  $20^\circ$  besitzt, rechts dreht und durch Addition von Bromwasserstoff (in Eisessig) übergeht in Dipententetrabromid  $C_{10}H_{16}Br_4$  (inactiv). — Wird + Limonentetrabromid mit dem gleichen Gewichte Anilin zunächst 5 Stunden auf dem Wasserbade, dann auf freiem Feuer am Rückflusskühler erhitzt, und schliesslich nach Zusatz von Eisessig mit Dampf destillirt, so geht in geringen Mengen ein Gemisch von Kohlenwasserstoffen über, in welchem sich monoalkyirte Benzole (Propylbenzol?) und Cymol nachweisen lassen.

Um festzustellen, ob die bekannten Tetrabromide  $C_{10}H_{16}Br_4$  oder Isomere derselben sich aus den bekannten Hydrobromiden  $C_{10}H_{16} \cdot 2HBr$  und Brom bereiten lassen, wurde Dipentendi- hydrobromid mit Brom zusammengebracht; es bildete sich jedoch kein Tetrabromid, sondern ein Tribromid  $C_{10}H_{17}Br_3$  vom Schmp.  $109$ — $110^\circ$ , welches kleine Blättchen darstellt und durch Kochen mit einer Lösung von Natrium in Alkohol in einen dem Benzol isomeren, ungesättigten Kohlenwasserstoff  $C_{10}H_{14}$  übergeht. Letzterer siedet bei  $183^\circ$ , hat  $d_{20} = 0.863$ ,  $n_D = 1.49693$  und liefert mit Brom in Eisessig (und etwas Alkohol) versetzt zwei Bromide  $C_{10}H_{14}Br_2$ ; das eine bildet asymmetrische Krystalle (Messung) vom Schmp.  $154$ — $155^\circ$ , das andere ist in Essigester leichter löslich als jenes und schmilzt bei  $103$ — $104^\circ$ .

Gabriel.

**Ueber Strychnin**, von Julius Tafel (*Lieb. Ann.* 264, 33—84; vgl. diese Berichte XXIII, 2735). Die vorliegende Untersuchung hat zu folgenden Ergebnissen geführt: 1. Die Hydrate des Strychnins

sind isomere Imidosäuren. 2. Das Strychnin selbst ist das innere Anhydrid einer dieser Imidosäuren, der Strychninsäure. 3. Die Methylierungsproducte des Strychnins, Methyl- und Dimethylstrychnin, sind betainartige Derivate derselben Strychninsäure. 4. In der Gruppe  $-\text{CO} \cdot \text{N} =$  des Strychnins haftet der Stickstoff mit einer Valenz an einem Benzolkern.

I. Strychninsäure  $(\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{ON}) \begin{matrix} \text{NH} \\ \diagup \\ \text{COOH} \end{matrix}$  Man erhält dieses

Hydrat des Strychnins (Loebisch und Schoop) frei von Isostrychninsäure, wenn man 10 Th. Strychnin mit einem Th. Natrium und 10 Th. Alkohol im verschlossenen Gefäße 12 Stunden lang auf  $50-55^{\circ}$  erwärmt, dann mit 200 Th. Wasser versetzt, den Alkohol verjagt, unverändertes Strychnin abfiltrirt und die Lösung mit Essigsäure schwach ansäuert. Lufttrocken enthält die Säure  $4\text{H}_2\text{O}$ , welche sie im Vacuum völlig verliert, während die Isosäure unter diesen Umständen  $1\text{H}_2\text{O}$  zurückhält. Die Strychninsäure verliert im Wasserstoffstrome schon bei  $170^{\circ}$ , völlig bei  $190^{\circ}$  Wasser und verwandelt sich in Strychnin<sup>1)</sup>. — Strychninsäurenitrosamin  $(\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{ON})(\text{CO}_2\text{H})\text{N} \cdot \text{NO}$ : sein Chlorhydrat  $\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{N}_3\text{O}_5\text{Cl}$  krystallisirt in gelben, drüsenförmig vereinten Prismen und giebt die Liebermann'sche Reaction. — Jodmethylstrychninsäure

$\begin{matrix} \text{J} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{matrix} \text{N} : (\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}) \begin{matrix} \text{CO}_2\text{H} \\ \diagup \\ \text{NH} \end{matrix}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  fällt als zähes, bald krystallinisch

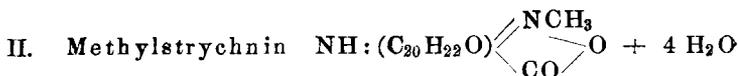
erstarrendes Harz aus, wenn man ihr Natronsalz (aus strychninsäurem Natron und Jodmethyl) mit Essigsäure versetzt. Die Säure verwandelt sich durch längeres Kochen mit Wasser oder kurzes Erwärmen mit verdünnten Säuren in Strychninjodmethylat

$\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{J} \end{matrix} \text{N} : (\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}) \begin{matrix} \text{CO} \\ \diagup \\ \text{NH} \end{matrix}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , welches im Vacuum  $1\text{H}_2\text{O}$  verliert. — Jodmethylmethyl-

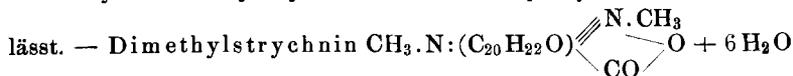
strychninsäure  $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{J} \end{matrix} \text{N} : (\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}) \begin{matrix} \text{COOH} \\ \diagup \\ \text{NCH}_3 \end{matrix}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  entsteht aus

Dimethylstrychnin durch Fällen mit jodfreier Jodwasserstoffsäure, ferner (neben ihrem Ester) durch Erhitzen des jodmethylstrychninsäuren Natrons in methylalkoholischer Lösung mit Jodmethyl, endlich durch Verseifung ihres Esters. Sie wird bei  $130^{\circ}$  im Wasserstoffstrom wasserfrei, löst sich in 15—16 Th. Wasser von  $100^{\circ}$ , krystallisirt in Nadelchen; ihr Methylester (s. oben)  $\text{C}_{24}\text{H}_{31}\text{N}_2\text{O}_3\text{J}$  krystallisirt aus kochendem Wasser in Nadeln.

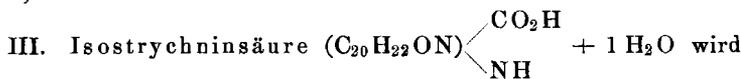
<sup>1)</sup> Der in diesen Berichten XXIII, 2738 angegebene Schmelzpunkt  $215^{\circ}$  kommt nicht der Strychninsäure, sondern der wasserfreien Isostrychninsäure zu.



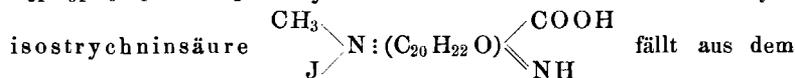
entsteht durch Umlagerung aus dem Strychninmethylhydroxyd beim Erwärmen oder längeren Stehen mit Wasser, ist sehr giftig, dreht links, liefert eine Nitroverbindung (gelbliche Kryställchen), wird durch Kochen mit alkoholischem Natron nach der Gleichung  $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_3 + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = \text{H}_2\text{O} + \text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_3$  umgesetzt zu einer Verbindung  $\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_3$ , welche aus siedendem Alkohol in Nadeln vom Schmp.  $158^\circ$  anschießt. Aus Jodmethyl und Methylstrychnin entsteht bei  $100^\circ$  ein Gemisch zweier Jodmethylate, aus welchem mit Silbersulfat und Baryt viel Methylstrychnin neben Dimethylstrychnin sich isoliren



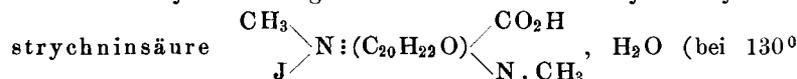
entsteht aus Jodmethylmethylstrychninsäure und Silberoxyd, oder aus dem entsprechenden Sulfat und Baryt oder durch Erhitzen der Lösung von Methylstrychninsäure-methylester-methylhydroxyd (unter Austritt von Holzgeist). Aus Amylnitrit und Dimethylstrychnin in alkoholischer Salzsäure erhält man ein Nitrosoderivat  $\text{C}_{23}\text{H}_{29}\text{N}_3\text{O}_4\text{Cl}_2$  als sattgelbes, an der Luft zerfliessliches Pulver.



durch Erhitzen von Strychnin (100 g) mit Barythydrat (150 g) und Wasser (800 g) auf  $135\text{--}140^\circ$  erhalten; sie wird bei  $135^\circ$  wasserfrei, nimmt an der Luft wieder  $1 \text{H}_2\text{O}$  auf, bildet mikroskopische Nadelchen, löst sich schwerer in Wasser als die Strychninsäure, bleibt beim Kochen mit verdünnter Salzsäure unverändert, ist giftig, liefert ein Jodhydrat  $\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_4\text{HJ} \cdot \text{H}_2\text{O}$  in Prismen, welche an der Luft  $1 \text{Mol. H}_2\text{O}$ , und bei  $110^\circ$  (im Wasserstoffstrom) ein zweites Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  verlieren. Salzsaures Isostrychninsäurenitrosamin  $\text{C}_{21}\text{H}_{34}\text{N}_3\text{O}_4\text{Cl} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  krystallisirt aus Alkohol. — Jodmethyl-



Natronsalz  $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_4\text{NaJ}$  durch Ansäuern als Krystallpulver und löst sich in ca. 23 Th. kochenden Wassers; ihr Natronsalz wird durch Jodmethyl und Holzgeist bei  $100^\circ$  in Jodmethylmethyliso-



wasserfrei) und deren Methylester verwandelt; letztere löst sich in 10—11 Th. siedenden Wassers und schmilzt bei  $270\text{--}275^\circ$  unter Gasentwicklung; ihr Methylester (s. vorher) krystallisirt mit  $2 \text{H}_2\text{O}$ , welche im Vacuum entweichen, löst sich in 35—37 Th. kochenden

Wassers, bildet dünne biegsame Nadeln und giebt mit Chlorsilber geschüttelt das Chlormethylat  $C_{24}H_{31}N_2O_3Cl \cdot 2H_2O$ . — Iso-

methylstrychnin  $NH:(C_{20}H_{22}O) \begin{array}{l} \diagup N \cdot CH_3 \\ \diagdown CO \end{array} O + 7H_2O$  wird aus

jodmethylisostrychninsäurem Silber durch Erwärmen mit Wasser erhalten (indem Jodsilber austritt), krystallisirt aus heissem Wasser in Nadelchen und liefert ein Nitrosamin. — Isodimethylstrychnin

$NCH_3:(C_{20}H_{22}O) \begin{array}{l} \diagup N \cdot CH_3 \\ \diagdown CO \end{array} O \cdot 3H_2O$  entsteht aus dem Silbersalz der

Jodmethylmethylisostrychninsäure oder dem Methylhydroxyd des Methylisostrychninsäuremethylesters durch Abgabe von Jodsilber bezw. Holzgeist, krystallisirt aus heissem Wasser und verliert  $1H_2O$  im Vacuum über Schwefelsäure, die beiden anderen im Wasserstoffstrome bei  $110^\circ$ .

Die genetischen Beziehungen der beschriebenen Verbindungen sind in einer der Abhandlung beigegebenen Tabelle übersichtlich zusammengestellt (vergl. diese Berichte XXIII, 2731). Gabriel.

**Beobachtungen vermischten Inhalts**, von Victor Meyer (*Lieb. Ann.* 264, 116—129). 1. Ueber chemische Verschiedenheit bei stereochemisch-isomeren Ketoximen. Die niedriger schmelzenden Oxime sind erheblich stärker sauer als die hochschmelzenden: wenn man nämlich das betreffende Keton mit 3 Mol. salzsaurem Hydroxylamin und 9 Mol. Natron behandelt und die alkalische Lösung mit viel Wasser versetzt, so fällt das hochschmelzende nahezu rein aus, während das niedrigschmelzende erst durch Ansäuern niedergeschlagen wird.

2. Das Oxim des Chlorals entsteht in guter Ausbeute, wenn man ein Gemisch von 4 Mol. Hydroxylaminchlorhydrat und 1 Mol. Chloralhydrat mit wenig Wasser durchtränkt und dann gelinde erwärmt. Es scheidet sich ein Oel aus, welches man mit Wasser wäscht und durch Eis zum Erstarren bringt; das neue Oxim  $C_2Cl_2NOH_2$  schmilzt bei  $39-40^\circ$ , siedet in kleinen Mengen unzer setzt und wird durch Alkalilauge stürmisch zersetzt, indem neben einem Harze Blausäure, Salzsäure und Kohlensäure entstehen.

3. Zur Kenntniss des Acetoxims. Das Benzolsulfonsäurederivat des Acetoxims (mittelt Benzolsulfochlorids bereitet) wird aus ätherischer Lösung durch Ligroin in Nadeln vom Schmp.  $52-53^\circ$  gefällt, welche sich bei  $128^\circ$  plötzlich mit explosionsartiger Heftigkeit zersetzen, wobei ausser Kohlensäure und Stickstoff hauptsächlich Benzolsulfosäure und deren Ammoniumsalz, sowie kleine Mengen einer pyridinartig riechenden Base auftreten.

4. Wisnuthbromid, aus fein gepulvertem Metall und Brom durch mehrtägiges Stehenlassen bereitet, ist orange gelb, krystallinisch,

liefert tiefrothen Dampf, siedet bei  $453^{\circ}$ , während das Chlorid bei  $435-441^{\circ}$  kocht.

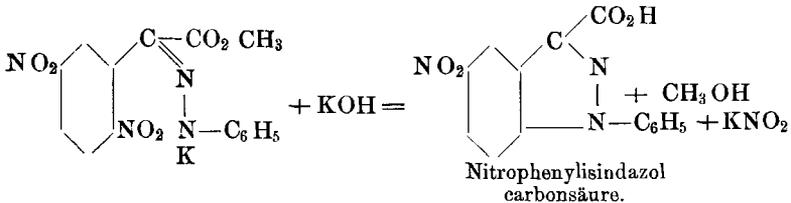
5. Rhodanbenzyl reagirt mit einer alkoholischen Lösung von Natriumäthylat und Chlorbenzyl nach der Gleichung  $C_7H_7SCN + 2 NaOH + C_7H_7Cl = NaCl + NaCN + H_2O + (C_7H_7)_2S + O$ , d. h. unter Bildung von Schwefelbenzyl: der Sauerstoff wird natürlich nicht frei, sondern oxydirt einen Theil der Substanz.

6. Beständigkeit des Hydroxylamins. Wird salzsaures Hydroxylamin mit starker Kalilauge destillirt, so ist im Destillat Hydroxylamin nachweisbar. Als das Chlorhydrat 6 Minuten lang mit starker Kalilauge gekocht war, reducirte die Flüssigkeit noch sehr stark Fehling'sche Lösung.

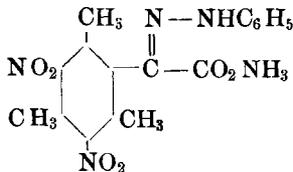
7. Beobachtung an Dynamit. Man sollte meinen, dass jeder Explosionskörper für sich selbst auch der beste Explosionserreger sein müsse, da die Explosionswelle keines anderen Körpers seiner eignen in gleichem Maasse ähnlich sein kann: Verfasser beobachtete aber merkwürdigerweise, als er Dynamit durch ein tief in die Dynamitmasse eingedrücktes Zündhütchen zur Explosion brachte, dass ein erheblicher Theil des Sprengstoffs unzersetzt umher gestreut wurde.

Gabriel.

Ueber die Abkömmlinge des Dinitrophenylestigers, von Max Dittrich und Victor Meyer (*Lieb. Ann.* 264, 129—149). Das aus dem *o-p*-Dinitrophenylestiger und Diazobenzolchlorid entstehende Hydrazon liefert ein tiefblaues Kaliumsalz, welches durch Verseifung der Estergruppe und Abspaltung einer Nitrogruppe in ein gelbes Kaliumsalz übergeht; diesen Uebergang drückte V. Meyer (*diese Berichte* XXII, 319) durch folgende Gleichung aus:



Verfasser haben nun geprüft, ob entsprechende Dinitrosäuren, welche keine Nitrogruppe in Orthostellung enthalten, der Reaction unzugänglich sind. Zu dem Ende haben sie ein Analogon des obigen Dinitrophenylestigerhydrazons, nämlich das Hydrazon des Dinitro-mesityl-glyoxylsäuremethylesters



bereitet, und es hat sich ergeben, dass letzterer durch kochendes Alkali zwar verseift wird, aber, wie erwartet wurde, der oben erwähnten Reaction ganz unzugänglich ist.

Der neue Ester ist auf folgendem Wege bereitet worden: Mesitylmethylketon  $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{COCH}_3$ , aus Mesitylen, Acetylchlorid und Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstofflösung bereitet, siedete bei  $235\text{--}236^\circ$ , wurde durch Oxydation mittelst alkalischer Permanganatlösung (nach Glücksmann, *diese Berichte* XXIII, 648) zu Mesitylgyoxyssäure  $(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO}_2\text{H}$  oxydirt, welche aus Schwefelkohlenstoff in würfelförmlichen Krystallen anschießt und unter vorangehendem Erweichen bei  $112\text{--}115^\circ$  schmilzt. Sie wird durch Jodwasserstoff und Phosphor reducirt zu Mesitylessigsäure  $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$  (aus heissem Wasser in Nadelchen vom Schmp.  $166\text{--}167^\circ$ ), welche eine Dinitrosäure  $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_6$  liefert, die in Nadelchen vom Schmp.  $243^\circ$  (aus verdünntem Alkohol) anschießt und einen Methyl ester  $\text{C}_6(\text{CH}_3)_3(\text{NO}_2)_2(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3)$  (Blättchen vom Schmp.  $140\text{--}141^\circ$  aus Alkohol) liefert. Letzterer lässt sich nicht mit Diazobenzolchlorid combiniren: man erhält aber das gewünschte Hydrazon, wenn man Mesitylgyoxyssäure nitriert, die entstandene Dinitrosäure <sup>1)</sup>  $\text{C}_6(\text{CH}_3)_3(\text{NO}_2)_2\text{COCO}_2\text{H}$  (aus heissem Wasser in Nadelchen vom Schmp.  $178\text{--}180^\circ$ ) in den Methyl ester (aus Alkohol in Nadeln vom Schmp.  $158\text{--}160^\circ$ ) verwandelt und letzteren durch Phenylhydrazin in das Hydrazon des Dinitromesitylgyoxyssäuremethylestes  $\text{C}_6(\text{CH}_3)_3(\text{NO}_2)_2\text{C} : (\text{N}_2\text{HC}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO}_2\text{CH}_3$  verwandelt, welcher aus Alkohol in gelben Nadelchen anschießt und unter vorherigem Erweichen bei  $197\text{--}198^\circ$  schmilzt. —

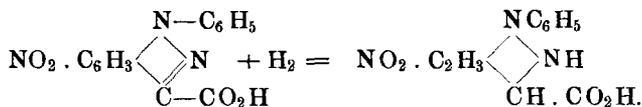
Aus der mit der Mesitylgyoxyssäure isomeren Pseudocumylgyoxyssäure  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3\text{COCO}_2\text{H}$  (1:2:4:5), welche Nadeln vom Schmp.  $75^\circ$  bildet und durch Oxydation von Pseudocumylmethylketon  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{COCH}_3$  (Sdp.  $249\text{--}252^\circ$ ) entsteht, müsste durch Dinitriren eine Säure hervorgehen, welche  $1\text{NO}_2$  in Orthostellung zu  $(\text{CO} \cdot \text{CO}_2\text{H})$  enthält: die Einführung zweier Nitrogruppen gelang aber nicht.

Gabriel.

**Ueber die Einwirkung von Zinnchlorür auf Nitrophenylindazolcarbonsäure**, von L. Schulhöfer (*Lieb. Ann.* 264, 149—152). Das einzige Mittel, die genannte Säure (vergl. *diese Berichte* XXI, 1307; auch das vorangeh. Ref.) zu reduciren, ist die Anwendung von alkoholischem Zinnchlorür in der Wärme: die dabei entstandene Lösung wird verdünnt und mit Schwefelwasserstoff behandelt, worauf sich aus dem Filtrat bei genügender Concentration weisse, aus heissem

<sup>1)</sup> Das aus dieser Säure selber bereitete Hydrazon bildet gelbe Nadelchen, welche bei  $202^\circ$  unter Zerfall schmelzen.

Wasser krystallisierbare Nadelchen vom Schmp. 235° abscheiden, welche nicht die Formel der entsprechenden Amidverbindung besitzen, sondern nach der Formel  $C_{14}H_{11}N_3O_4$  zusammengesetzt sind; die Reaction ist demnach muthmaasslich wie folgt verlaufen:



Gabriel.

**Ueber Oxime unsymmetrischer Ketone**, von A. Schäfer (*Lieb. Ann.* 264, 152—160). Verfasser vermochte nicht aus Brenztraubensäure, Lävulinsäure, Acetophenon und Methyldeoxybenzoin, wohl aber aus *p*-Brombenzophenon und Benzoylanisol zwei isomere Oxime darzustellen. Unsymmetrische Ketone können also isomere Oxime bilden (vergl. Auwers und V. Meyer, sowie Hantzsch, *diese Berichte* XXIII und XXIV).

1. *p*-Brombenzophenon vom Schmp. 81.5—82° (1 Mol.) wird mit 3 Mol. salzsaurem Hydroxylamin und 9 Mol. Natron in wässerig-alkoholischer Lösung stehen gelassen (bis eine mit Wasser verdünnte Probe auf Natronzusatz klar erscheint), dann wird mit verdünnter Salzsäure genau neutralisirt, worauf das Oxim,  $C_{13}H_{10}NOBr$  (Blättchen vom Schmp. 165—166°), ausfällt; letzteres bildet ein Acetylderivat (Schmp. 160.5°) und einen Benzyläther (Schmp. 89 bis 90°). Das zweite, niedrig schmelzende Oxim, welches bei 107° zu schmelzen beginnt und bei 110—111° völlig klar ist, entsteht, wenn man 1 Mol. Keton in 90proc. Alkohol mit 3 Mol. Hydroxylaminchlorhydrat und 9 Mol. Natron in conc. wässriger Lösung einige Stunden stehen lässt (bis eine mit Wasser verdünnte Probe auf Natronzusatz klar erscheint), dann mit Salzsäure genau neutralisirt, nach 2 Stunden abfiltrirt und das Filtrat in einer Schale einige Tage sich selbst überlässt: nach 4—5 Tagen hat sich alles niedrig schmelzende Oxim abgesetzt. Letzteres wird durch Erwärmen mit Alkohol mehr oder minder völlig in das hochschmelzende Oxim verwandelt, und giebt ein Acetylproduct (121°) und einen Benzyläther (99—100°).

2. Benzoylanisol (*p*-Methoxybenzophenon) giebt zwei Oxime, und zwar vom Schmp. 138—140° bezw. 115—116°, deren Acetyl-derivate bei 133—135° bezw. 52—53° und deren Benzyläther bei 59—60.5° resp. 73—74° schmelzen (vergl. Hantzsch, *diese Berichte* XXIV, 53).

Gabriel.

**Ueber Oxime halogenirter Benzophenone**, von Eduard Hoffmann (*Lieb. Ann.* 264, 160—169). Die vorliegende Abhandlung zeigt, dass die bei unsymmetrischen halogenirten Benzophenonen auf-

tretende Raumisomerie des Oxims (vergl. vorangeh. Abhdlg.) bei den symmetrischen fehlt.

*m*-Dibrombenzophenon, welches durch Bromiren von Benzophenon entsteht und nach Versuchen von V. Meyer und seinen Schülern (*diese Berichte* XXIII, 609) nur ein Oxim liefert, ist in der That symmetrisch, denn es lässt sich mit Beckmann'scher Mischung in Brombenzoyl-*m*-bromanilin vom Schmp. 146° umlagern, welches durch alkoholisches Kali bei 100° in *m*-Brombenzoesäure und *m*-Bromanilin zerfällt.

*p*-Dibrombenzophenon, durch 1—2 tägiges Erhitzen auf dem Wasserbade aus einem Gemisch von Brombenzol, *p*-Brombenzoylchlorid (Sdp. 134° [33 mm] Schmp. 43—44°), Aluminiumchlorid und Schwefelkohlenstoff entstehend, schmilzt bei 172—173° (Blättchen) und liefert nur ein Oxim, welches bei 142° sintert, bei 145° erweicht und bei 149—150° schmilzt.

*p*-Dijodbenzophenon (Schmp. 233—234°, Blättchen), liefert ein Oxim vom Schmp. 171—173°.

*p*-Jodbenzophenon, analog dem vorangehenden Keton mittelst *p*-Jodbenzoylchlorids (Nadeln vom Schmp. 77—78°) bereitet, schmilzt bei 102—103° und liefert 2 Oxime, welche bei 178° und bei 132—134° schmelzen und von denen ersteres durch Erhitzen auf etwa 145° in letzteres übergeht.

Gabriel.

Ueber das *m*-Brombenzophenon und seine Oxime, von Werner Kottenhahn (*Lieb. Ann.* 264, 170—174). *m*-Brombenzophenon vom Schmp. 77°, aus *m*-Brombenzoylchlorid (Sdp. 239°) und Benzol bereitet, giebt ein bei ca. 154° schmelzendes Gemisch zweier Oxime, welche sich durch ihre verschiedene Acidität (siehe V. Meyer, das 5. vorangehende Referat) trennen lassen in ein  $\alpha$ -Oxim (farblose Prismen vom Schmp. 168°) und ein  $\beta$ -Oxim (weingelbe würfelförmliche Krystalle vom Schmp. 134°). Letzteres geht bei 150° (in 2 Tagen) in ersteres über. Aus dem  $\alpha$ -[resp.  $\beta$ -Oxim] entsteht ein Acetylcster vom Schmp. 89.5° [bezw. 78—79°], ein Benzylester vom Schmp. 73° [bezw. 77°] und durch die Beckmann'sche Umlagerung *m*-Brombenzoylanilid vom Schmp. 137° [bezw. Benzoyl-*m*-bromanilid vom Schmp. 120°].

Gabriel.

Ueber das symmetrische *p*-Dichlorbenzophenon und seine Oxime, von M. Dittrich (*Lieb. Ann.* 264, 174—178). Die genannte Dichlorverbindung, aus Chlorbenzol und *p*-Chlorbenzoylchlorid (Schmp. 16°) erhalten, bildet Blättchen vom Schmp. 144—145°, liefert nur ein Oxim (vergl. die vorangehenden Referate) in Nadelchen, welche bei 133° erweichen und bei 135° schmelzen, und wird durch Schwefelsäure in *p*-Chlorbenzoyl-*p*-chloranilid vom Schmp. 207—208° umgelagert.

Gabriel.

Ueber das »Diphenylfurazan« und einige Derivate der Oxime, von F. D. Dodge (*Lieb. Ann.* 264, 178—187). Das von Auwers und V. Meyer (*diese Berichte* XXI, 810) aus Benzildioxim durch Wasserabspaltung erhaltliche Diphenylfurazan,  $C_6H_5 \cdot C \begin{array}{c} \text{---} \\ \text{---} \\ \text{---} \end{array} C \cdot C_6H_5$ , krystallisirt rhombisch, schmilzt bei  $94^\circ$ , destillirt in  $\ddot{N} \cdot O \cdot \ddot{N}$

kleinen Proben theils unzersetzt, theils unter Zerfall in Benzonitril und Phenylisocyanat, und lagert sich durch längeres Erhitzen zum

Theil in Dibenzylazoxim,  $C_6H_5 \cdot C \begin{array}{c} \text{---} \\ \text{---} \\ \text{---} \end{array} \begin{array}{c} \text{N} \\ \text{---} \\ \text{N} \end{array} \begin{array}{c} \text{---} \\ \text{---} \\ \text{---} \end{array} C \cdot C_6H_5$  um. Diphe-

nylfurazan wird durch Salpeterschwefelsäure in ein bei  $218\text{--}220^\circ$  schmelzendes Dinitroderivat verwandelt.

Wirkung des Phosphorpentasulfids auf einige Oxime: Benzophenonoxim wird in geschwefeltes Benzanilid verwandelt und Acetoxim in ein Ammoniumsalz,  $PS(OH)(ONH_4)$  (zweifach-saures monothiophosphorsaures Ammonium), übergeführt, welches aus Wasser in grossen Prismen anschießt und bei  $146\text{--}150^\circ$  schmilzt.

Gabriel.

Zur Kenntniss des Diphenylenoxyds, von P. Galewsky (*Lieb. Ann.* 264, 187—193). Verfasser hat gefunden, dass die Indifferenz des Xanthon,  $C_6H_4 < \begin{array}{c} CO \\ O \end{array} > C_6H_4$ , gegen Hydroxylamin und

Phenylhydrazin (*diese Berichte* XVII, 807) nicht etwa durch die Gruppe  $\cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot$  verursacht sein kann, da das aus dem

Diphenylenoxyd erhaltliche Keton,  $CH_3 \cdot CO \cdot C_6H_4 > O$  (Acetyldiphe-

nylenoxyd), mit den genannten Agentien reagirt. — Zur Darstellung des genannten Ketons wird Diphenylenoxyd (Schmp.  $86\text{--}87^\circ$ , Sdp.  $282.5\text{--}283^\circ$ ) in Schwefelkohlenstoff mit Aluminiumchlorid und Acetylchlorid behandelt; das gewonnene Acetyldiphenylenoxyd krystallisirt aus verdünntem Alkohol in Nadeln vom Schmp.  $80\text{--}81^\circ$ , liefert ein Oxim in Blättchen oder Nadeln vom Schmp.  $145\text{--}146^\circ$  und ein Hydrazon in gelbbraunen Prismen, welche bei  $132\text{--}133^\circ$  unter Bräunung und Zerfall schmelzen.

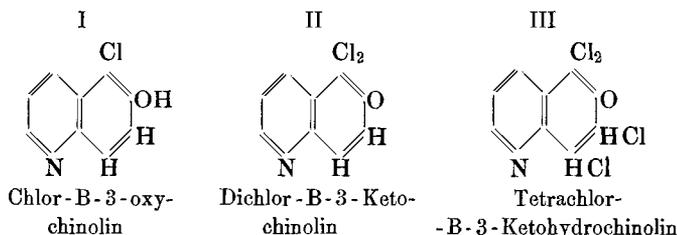
Diamidodiphenylenoxyd schmilzt bei  $188^\circ$  und krystallisirt aus Alkohol in gelben Nadeln. — Hydrazinhydrat und Xanthon wirken bei  $150^\circ$  fast gar nicht aufeinander ein.

Gabriel.

Ueber die Einwirkung von Chlor auf Oxychinoline, von Th. Zincke (*Lieb. Ann.* 264, 196—228). [I. Mittheilung.]

1. Chlor und B-1-Oxychinolin (o-Oxychinolin), von A. Hedebrand; siehe *diese Berichte* XXI, 2977.

2. Chlor und B-3-Oxychinolin (*p*-Oxychinolin), von Th. Zincke und H. Müller. Die Reaction verläuft in derselben Weise wie beim  $\beta$ -Naphtol: aus letzterem entstehen Chlor- $\beta$ -naphtol, ein Ketochlorid,  $C_{10}H_6Cl_2O$ , und schliesslich ein Ketochlorid des Tetrahydronaphtalins (*diese Berichte* XXI, 3378, 3540; XXII, 1024); aus dem *p*-Oxychinolin bilden sich:



II liess sich nicht isoliren.

I und III entstehen neben einander, wenn man Chlor in eine kalt gehaltene Lösung von Oxychinolin in 10 Th. Eisessig einleitet. Die Trennung beider ist leicht: man saugt die chlorhaltige Flüssigkeit ab, wäscht den krystallinischen Rückstand mit Eisessig und übergiesst ihn mit Wasser, wobei das Chlorhydrat von I in Lösung geht, während III ungelöst bleibt.

B-4-3-Chloroxychinolin (= I) bildet Nadeln (aus Alkohol) vom Schmp.  $198^{\circ}$ , sublimirt bei höherer Temperatur, liefert die Derivate:  $(C_9NH_5Cl \cdot OH)HCl$ , in gelben Krystallen, welche über  $200^{\circ}$  sich zersetzen,  $(C_9NH_5ClOH)_2H_2PtCl_6 + 2H_2O$ , in Nadelchen,  $(C_9NH_5Cl \cdot OH)_2H_2SO_4$ , als Pulver und  $C_9NH_5ClO \cdot C_2H_3O$ , in Nadeln vom Schmp.  $102^{\circ}$ .

B-2, 4, 3 - Dichloroxychinolin,  $C_6H_3N \begin{matrix} \text{CCl} : \text{C}(\text{OH}) \\ \text{CH} : \text{CCl} \end{matrix}$ , wird am bequemsten aus III durch Kochen mit Wasser und Natriumbisulfit bereitet, bildet Nadeln vom Schmp.  $217^{\circ}$  (aus Alkohol), sublimirt bei höherer Temperatur und liefert ein Chlorhydrat (mit  $2H_2O$ ) in Körnern, ein wasserfreies Platinsalz und ein Acetylderivat in Nadeln vom Schmp.  $130^{\circ}$  (aus Alkohol).

B-1, 2, 4, 3 - Trichloroxychinolin,  $C_6H_3N \begin{matrix} \text{CCl} : \text{C}(\text{OH}) \\ \text{CCl} : \text{CCl} \end{matrix}$ , entsteht beim Kochen des Tetrachlorketoquinolins (s. unten) mit Wasser unter Zusatz von Natriumbisulfit, krystallisirt aus Benzol oder Alkohol in Nadeln vom Schmp.  $244^{\circ}$  und giebt ein Chlorhydrat (+  $1H_2O$ ) in Prismen und ein Acetylderivat in Nadeln, welche bei  $130^{\circ}$  sintern und bei  $139^{\circ}$  schmelzen.

B-2, 4, 3 - Trichlorketochinolin,  $C_6H_3N < \begin{matrix} CCl_2 \cdot CO \\ CH : \dot{C}Cl \end{matrix}$ , wird erhalten durch Erhitzen des Tetrachlorketohydrochinolins mit Wasser und schießt aus Aetherbenzin in Krystallen vom Schmp. 105—106° an; sein Chlorhydrat zersetzt sich schon beim Liegen an der Luft.

B-1, 2, 4, 3 - Anilidodichloroxychinolin,



entsteht in 2 Formen (Phenol- und Ketonform?), wenn man Anilin mit dem vorher genannten Trichlorketochinolin in Alkohol zusammenbringt; beide Formen — die eine bildet farblose Nadeln, die andere orangefarbene bis granatrothe, fast schwarze würfelfähnliche Krystalle — schmelzen bei 154°; ihr Chlorhydrat krystallisirt in bräunlichen Prismen, ihre Acetylverbindung in gelben Blättchen vom Schmp. 170°.

B-1, 2, 4, 3 - Tetrachlorketochinolin,  $C_6H_3N < \begin{matrix} CCl_2 \cdot CO \\ CCl : \dot{C}Cl \end{matrix}$ ,

entsteht aus Chlor und Trichloroxy- oder (zweckmässiger) Trichlorketo- oder Dichloroxychinolin, tritt in hellgelben Tafeln vom Schmp. 82—83° (aus Benzin) auf, ist nur schwach basisch und giebt bei der Behandlung mit Anilin zwei Producte, nämlich: 1. B-1, 2, 4, 3 - Ani-

lidotrichlorketochinolin,  $C_6H_3N < \begin{matrix} CCl_2 \text{---} CO \\ C(NHC_6H_5) : \dot{C}Cl \end{matrix}$  (aus Eis-

essig in bräunlichgelben Prismen, welche bei 200—202° unter Schäumen und Dunkelfärbung schmelzen), 2. B-2, 3, 4, 1 - Mono-

chloranilidochinolinanilid,  $C_6H_3N < \begin{matrix} CO \text{---} C(NHC_6H_5) \\ C(NC_6H_5) : \dot{C}Cl \end{matrix}$ , in

dunkel granatrothen Blättchen oder Nadeln (aus Alkohol oder Eis-

essig), welche bei 180° unter Dunkelfärbung und Zerfall schmelzen und sich umsetzen a) durch Kochen mit verdünnter Natronlauge

und etwas Alkohol zu B-2, 3, 4, 1 - Chloroxychinolinchinon-

anilid,  $C_6H_3N < \begin{matrix} CO \text{---} C(OH) \\ C(NC_6H_5) : \dot{C}Cl \end{matrix}$  (tiefrothe, metallglänzende

Krystalle vom Schmp. 195°), b) durch Kochen mit salzsäure-

haltigem Alkohol zu B-2, 3, 1, 4 - Chloroxychinolinchinon,

$C_6H_3N < \begin{matrix} CO \cdot C(OH) \\ CO \cdot \dot{C} \cdot Cl \end{matrix}$  (dunkelrothbraune Nadelchen, welche bei 280°

unter Zerfall schmelzen und noch basische Natur besitzen.

B-1, 2, 4, 3 - Tetrachlorketo - 1, 2 - hydrochinolinhydrat,

$C_6H_3N < \begin{matrix} CCl_2 \cdot CO \\ CHCl \cdot \dot{C}HCl \end{matrix}$ , H<sub>2</sub>O, das Endproduct der Einwirkung von

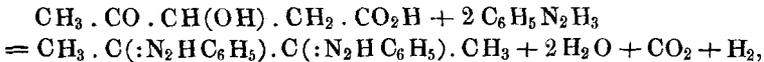
Chlor auf *p*-Oxychinolin (= III; siehe oben), ist hellgelb, körnig-

krystallinisch, bräunt sich gegen 180°, schmilzt unter Zerfall gegen

200° und besitzt keine basischen Eigenschaften. Gabriel.

Ueber Hydroxylävlinsäure und Acetacrylsäure, von Ludwig Wolff (*Lieb. Ann.* 264, 229—260). Bei der Einwirkung von Soda auf Bromlävlinsäure,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , entstehen  $\beta$ -Hydroxylävlinsäure,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH(OH)} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , und Acetacrylsäure,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . Verfasser hat die Darstellung und das Verhalten derselben bereits in *diesen Berichten* XX, 425 beschrieben und über das Verhalten der Bromlävlinsäure gegen Anilin und Ammoniak Mittheilungen gemacht (*diese Berichte* XXI, 123, 3360). — Aus der vorliegenden Abhandlung sei zur Ergänzung der früheren Angaben Folgendes angeführt.

I.  $\beta$ -Hydroxylävlinsäure,  $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4$ , verwandelt sich beim längeren Verweilen im Exsiccator oder durch Erhitzen auf  $150^\circ$  in ihr Lactid,  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_6$ , welches schwer in Wasser lösliche Nadeln darstellt, bei  $238^\circ$  erweicht und um  $240^\circ$  unter Gasentwicklung schmilzt. Die Säure wird 1. in alkoholischer oder ätherischer Lösung durch Phenylhydrazin übergeführt in Diacetyllosazon:



und 2. durch Hydroxylamin verwandelt in Isonitrosohydroxyvaleriansäure ( $\beta$ -Ketoximmilchsäure)  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(:\text{NOH}) \cdot \text{CH(OH)} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , welche aus Wasser in Prismen oder Tafeln anschießt, bei  $145^\circ$  unter Kohlensäureentwicklung schmilzt, die krystallisirten Salze  $(\text{C}_5\text{H}_8\text{NO}_4)_2\text{Ca} + 1$  (oder  $1\frac{1}{2}?$ )  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{C}_5\text{H}_8\text{NO}_4\text{Ag}$  liefert und beim Schmelzen complex zerfällt, indem u. A. Tetramethylpyrazin  $\text{C}_4\text{N}_2(\text{CH}_3)_4$  und eine Verbindung desselben mit Diacetylloxim auftritt.

II.  $\beta$ -Acetylacrylsäure,  $\text{CH}_3\text{COCHCHCO}_2\text{H}$  (theilweise gemeinsam mit V. v. Karpinski bearbeitet), wird zweckmässiger bereitet, indem man Bromlävlinsäure unter Ausschluss des Wassers mit trockenem Natriumacetat auf  $100^\circ$  erhitzt (90 pCt. Ausbeute). Ihr Aethylester siedet bei  $206$ — $207^\circ$  und hat  $d_{20} = 1.057$ .

Die Acetacrylsäure liefert

1. mit Hydroxylamin:  $\beta$ -Ketoximacrylsäure,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(:\text{NOH}) \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$  in blumenkohlartigen, krystallinischen Massen, welche bei  $204^\circ$  sich bräunen und bei  $206^\circ$  unter Schäumen schmelzen ( $[\text{C}_5\text{H}_6\text{NO}_3]_2\text{Ba}$ , Täfelchen); 2. mit Phenylhydrazin: Phenylhydrazonacetacrylsäure,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(:\text{N}_2\text{HC}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , in gelben Nadeln (vergl. Decker, *diese Berichte* XXI, 2937), welche rasch erhitzt bei  $160^\circ$  unter Gasentwicklung schmilzt und unter Wasserabspaltung anscheinend in Ach's Phenylmethylpyridazon,  $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}$  (*diese Berichte* XXII, Ref. 673) übergeht; 3. mit Barytwasser: Aceton, Oxalsäure und eine zweibasische Säure,  $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_5$  (Warzen vom Schmp.  $207^\circ$ ); 4. mit Natriumamalgam: Lävulinsäure, Valero-

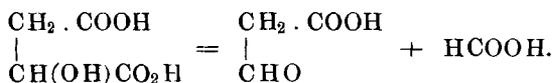
lacton und *n*-Valeriansäure; 5. mit Bromwasserstoff:  $\alpha$ -Bromlävulinsäure,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , in Täfelchen vom Schmp. 79—80° (aus Schwefelkohlenstoff) und Dibromlävulinsäure vom Schmp. 114—115°.

Die  $\alpha$ -Bromlävulinsäure wird durch kochendes Wasser oder Alkalicarbonat in  $\alpha$ -Hydroxylävulinsäure,  $\text{CH}_3 \text{CO} \text{CH}_2 \text{CH}(\text{OH})\text{CO}_2\text{H}$  verwandelt, welche aus Chloroform oder Wasser in Nadeln anschießt, die bei 100° sintern, bei 103—104° schmelzen und bei 100° in das Lactid,  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_6$  (salmiakähnliche Nadeln, bei 263° unter Bräunung schmelzend) übergehen.

Gabriel.

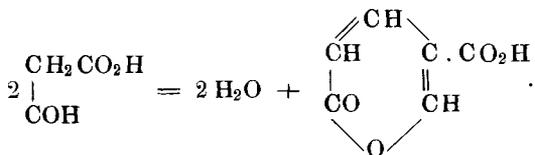
**Ueber Spaltungsproducte der  $\alpha$ -Oxysäuren**, von H. von Pechmann [IV. Abhandlung] (*Lieb. Ann.* 264, 261—309), (vergl. die früheren Arbeiten in *diesen Berichten* XXIV, Ref. 119). Ueber die Cumalinsäure und das Cumalin, die Muttersubstanz des Cumarins. Aus älteren und neueren Arbeiten über Glieder der Milchsäurereihe konnte die Regel abgeleitet werden, dass unter gewissen Bedingungen die  $\alpha$ -Oxysäuren sich in Ameisensäure und einen Aldehyd oder ein Keton spalten lassen (vergl. z. B. die Ueberführung der Citronensäure in Acetondicarbonsäure loc. cit.). Die vorliegende Untersuchung zeigt, dass die Aepfelsäure jener Regel folgt.

Aus dieser Säure entsteht nämlich durch concentrirte Schwefelsäure gemäss der Gleichung:



Der Halbaldehyd der Malonsäure, welcher aber unter den Versuchsbedingungen sich sofort zu Cumalinsäure (*diese Berichte* XVII, 936) und zum kleinsten Theil (ca. 1 pCt.) in Trimesinsäure (*diese Berichte* XX, 537, 2930) condensirt.

Bereits auf Grund seiner früheren Untersuchungen (*diese Berichte* XVII, 929, 1646); XVIII, 317) hatte Verfasser die Bildung der Cumalinsäure aus dem Halbaldehyd der Malonsäure (= Formylessigsäure) wie folgt formulirt:



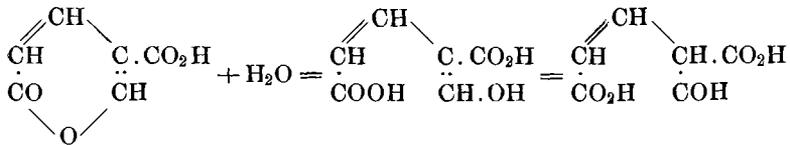
Durch die vorliegende Abhandlung ist neues Beweismaterial für diese Constitutionsformel erbracht worden.

Die wichtigsten Resultate sind folgende:

1. Der Ester der Formylessigsäure (W. Wislicenus, *diese Berichte* XX, 2930) geht durch Vitriolöl in Cumalinsäure (und durch Condensation mit Resorcin in Umbelliferon) über: Die intermediäre Entstehung der Formylessigsäure bei Bereitung der Cumalinsäure aus Aepfelsäure ist also so gut wie bewiesen.

2. Aus Cumalinsäure kann wieder Formylessigsäure regeneriert und als Oxim ( $\beta$ -Nitrosopropionsäure) oder als Condensationsproduct (Trimesinsäure  $C_9H_6O_6$ ) gefasst werden (s. unten).

3. Die Cumalinsäure ist eine einbasische Säure und ein  $\delta$ -Lacton, welches durch Wasseraufnahme nach der Gleichung

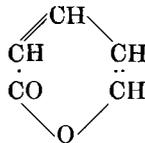


in Formylglutaconsäure übergeht: letztere liess sich nicht isoliren, aber an ihren Spaltungsproducten erkennen, denn sie liefert als  $\beta$ -Ketosäure

a) bei der Ketonspaltung:  $\text{CO}_2$  und Crotonaldehyd  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{COH}$  (durch Umlagerung aus primär entstandenem  $\text{CH}_2 : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COH}$ );

b) bei der Säurespaltung:  $\text{HCO}_2\text{H}$  und Glutaconsäure  $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$  (s. unten).

5. Die Cumalinsäure, d. i. die Monocarbonsäure des Cumalins lässt sich (durch Destillation ihres Quecksilberoxydsalzes im Wasserstoffstrom) in Kohlensäure und Cumalin



zerlegen (s. unten).

6. Nach Constitution und Eigenschaften ist letzteres als Muttersubstanz der Cumarine zu betrachten.

Aus dem experimentellen Teile der Arbeit sei Folgendes angeführt:

I. Cumalinsäure. Die ausführlich mitgetheilte Darstellung aus Aepfelsäure ergibt etwa 80 pCt. der theoretischen Ausbeute. Die Säure wird bei  $200^\circ$  röthlich, schmilzt bei  $205\text{--}210^\circ$  unter theilweisem Zerfall, löst sich wenig in kaltem, besser in heissem Wasser (unter partiellem Zerfall), liefert bei der Oxydation nicht Fumarsäure (entgegen der älteren Angabe in *diesen Berichten* XVII, 938), lässt sich sicher nachweisen durch das Anil (*diese Berichte* XVII, 2392),

und liefert die krystallisirten Salze  $(C_6H_3O_4)_2Mg + 6aq$ ,  $(C_6H_3O_4)_2Zn + 6aq$ ,  $(C_6H_3O_4)_2Ba + 2aq$ , den Methylester  $C_7H_6O_4$  (Schmp. 73—74°, Sdp. 250—260°), den Aethylester  $C_8H_8O_4$  (Schmp. 36°, Sdp. 262—265°) und das Chlorid  $C_5H_3O_2 \cdot COCl$ , einen krystallinischen Kuchen vom Sdp. ca. 180° bei 80 mm.

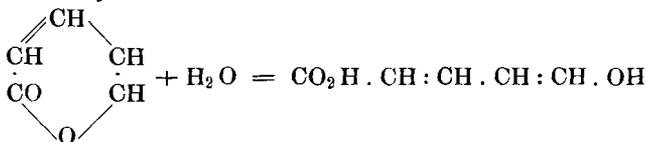
II. Spaltungen der Cumalinsäure: a) zu *Derivaten* bzw. *Condensationsproducten der Formyllessigsäure*.

1.  $\beta$ -Nitrosopropionsäure,  $CH(NO) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ , wird erhalten, wenn man je 20 g Cumalinsäure und salzsaures Hydroxylamin in 100 ccm Wasser mit 140—145 ccm Natronlauge (1 : 5) unter Kühlung versetzt und dann auf dem Wasserbade erwärmt, bis (nach 10—20 Minuten) man aus einer angesäuerten Probe durch Aether eine in Nadelchen krystallisirende Substanz extrahiren kann. Durch 20malige Extraction gewinnt aus der angesäuerten Mischung die Nitrosopropionsäure, welche bei 117—118° unter plötzlichem Aufschäumen schmilzt, ein Acetylproduct in Prismen vom Schmp. 144—145° liefert, durch kochende verdünnte Schwefelsäure in  $NH_3O + CO_2 + CH_3COH$  zerlegt und durch Natriumamalgam und Kohlensäure (v. Baeyer) zu  $\beta$ -Alanin reducirt wird.

2. Trimesinsäuremonomethylester,  $C_6H_3(CO_2H)_2(CO_2CH_3) + 1H_2O$ , entsteht, wenn man Cumalinsäuremethylester in Kalilauge löst, oder in wässrigem Alkohol mit Baryumcarbonat einige Stunden lang erwärmt, oder mit Wasser mehrere Tage lang stehen lässt; der neue Ester fällt aus kochendem Wasser als Krystallpulver vom Schmp. 205—208°, wird bei 105° wasserfrei, und giebt verseift die Trimesinsäure  $C_6H_3(COOH)_3$  vom Schmp. 345—350°, deren Aethyl- resp. Methylester bei 133° resp. 144° schmelzen.

b) zu *Spaltungsproducten der Formylglutaconsäure*: Die Ketonspaltung (zu Crotonaldehyd) wird durch kochende verdünnte Schwefelsäure oder bequemer durch Erhitzen mit Wasser im Einschlussrohr, vorgenommen. Die Säurespaltung (zu Glutaconsäure) wird durch Kochen des cumalinsäuren Magnesiums mit Baryumhydrat bewerkstelligt.

III. Cumalin,  $C_5H_4O_2$ , (s. oben) ist ein Oel, färbt sich an der Luft dunkel, riecht cumarinähnlich, siedet unzersetzt bei 120° und 30 mm, unter geringem Zerfall bei 206—209° und 717 mm, hat  $d_{4}^{20} = 1.20006$ , ist der einfachste Vertreter ungesättigter fetter  $\delta$ -Lactone, ist gegen Alkali- und Baryumcarbonat beständig (wie das Cumarin) und wird durch Alkalien unter Wasseraufnahme in eine einbasische Oxysäure:



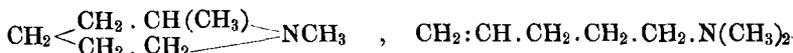
verwandelt, welche wahrscheinlich in eine Aldehydsäure  $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$  übergeht, aus der dann (wie bei ihrer Entstehung aus Cumalinsäure, s. oben), Kohlensäure und Crotonaldehyd hervorgeht.

Gabriel.

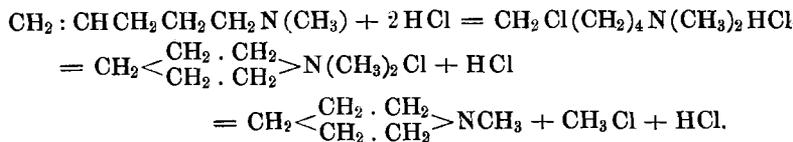
**Verhalten des Dimethylpiperidins und verwandter Basen gegen Chlorwasserstoff**, von G. Merling (*Lieb. Ann.* 264, 310—351). Das sogenannte Dimethylpiperidin,  $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{N}$ , welches nach A. W. v. Hofmann durch Destillation aus Dimethylpiperidinammoniumhydrat entsteht und durch Destillation im Salzsäureströme gespalten wird in Chlormethyl und das ebenfalls tertiäre Methylpiperidin, ist

nach v. Hofmann:

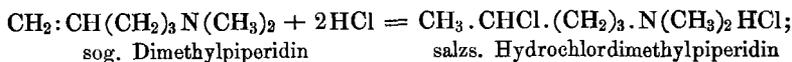
nach Ladenburg:



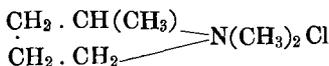
zu formuliren. Die Rückbildung von Methylpiperidin aus dieser Base kann man nach Roser (*diese Berichte* XIX, 1601) unter Benutzung der zweiten Formel im Sinne folgender Gleichungen erklären:



Verfasser zeigt nun in vorliegender Abhandlung, dass in der That Roser's Erwartungen entsprechend Chlorwasserstoff addirt wird, dass diese Addition aber wie folgt verläuft:

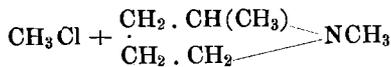


die durch Natronlauge frei gemachte Hydrochlorbase lagert sich beim Erwärmen um in



Dimethyl- $\alpha$ -methylpyrrolidinammoniumchlorid

und letzteres zerfällt beim Erwärmen in

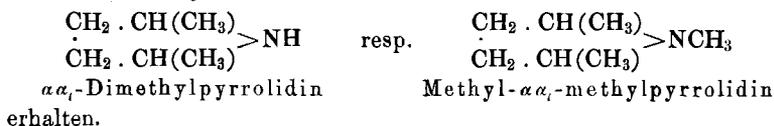


Methyl- $\alpha$ -methylpyrrolidin.

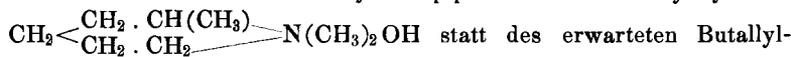
(Hofmann's Dimethylpiperidin ist also als Butylallylcarbin-dimethylamin und sein Methylpiperidin als Methyl- $\alpha$ -methylpyrrolidin aufzufassen.)

Zur weiteren Bestätigung des angegebenen Reactionsverlaufs hat Verfasser 2 Basen von ähnlicher Constitution wie v. Hofmann's Dimethylpiperidin, nämlich

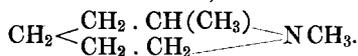
Butallylmethylcarbinamin,  $\text{CH}_2:\text{CH}(\text{CH}_2)_2.\text{CH}(\text{CH}_3)\text{NH}_2$ , und Butallylmethylcarbindicimethylamin,  $\text{CH}_2:\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{N}(\text{CH}_3)_2$ , auf ihr Verhalten gegen Salzsäure geprüft und unter analogen Bedingungen in der That ebenfalls Pyrrolidinbasen nämlich



Im Anschluss hieran versuchte Verfasser Ladenburg's  $\alpha$ -Pipicolin nach Hofmann's Methode abzubauen, erhielt jedoch bei der Destillation des Dimethyl- $\alpha$ -pipicolinammoniumoxyhydrates



statt des erwarteten Butallylcarbindicimethylamins (s. Formel oben) das isomere Pentallylcarbindicimethylamin,  $\text{CH}_2:\text{CH}(\text{CH}_2)_4.\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ; das Chlorhydrat dieser Base addirt ebenfalls Chlorwasserstoff, aber die daraus isolirte freie Hydrochlorbase erleidet schwieriger als die Salzsäureadditionsproducte der vorgenannten 3 ungesättigten Basen die Umwandlung in ein Ammoniumchlorid; aus letzterem gewinnt man Methyl- $\alpha$ -pipicolin,



Aus dem experimentellen Theile der Abhandlung sei Folgendes angeführt:

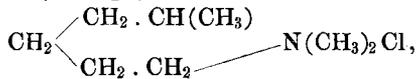
I. Chlorwasserstoff und v. Hofmann's Dimethylpiperidin (Butallylcarbindicimethylamin) vereinigen sich bei  $130-160^\circ$  (oder bei Anwendung von gesättigter, wässriger Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur) zu salzsaurem Hydrochloridimethylpiperidin, einem krystallinisch erstarrenden Syrup (Goldsalz  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{ClN}(\text{CH}_3)_2\text{HAuCl}_4$ , goldgelbe Blätter); die daraus mit Natronlauge abgeschiedene und mit Aether ausgezogene Hydrochlorbase erstarrt, wenn man den Aether auf dem Wasserbade verjagt, unter freiwilliger Erwärmung auf  $150^\circ$  zu einer Krystallmasse von Dimethyl- $\alpha$ -methylpyrrolidinammoniumchlorid (Salze daraus:  $(\text{C}_7\text{H}_{16}\text{NCl})_2\text{PtCl}_4$  orangefarbene Octaëder,  $\text{C}_7\text{H}_{16}\text{NCl} \cdot \text{AuCl}_3$  goldgelbe Nadeln,  $\text{C}_7\text{H}_{16}\text{NJ}$  farblose Würfel und Octaëder). Das Chlorid zerfällt durch stärkeres Erhitzen ohne zu schmelzen in  $\text{CH}_3\text{Cl}$  und Methyl- $\alpha$ -methylpyrrolidin, welches mit Wasser sich mischt, piperidinähnlich riecht, bei  $96-97^\circ$  siedet,  $d_{15} = 0.799$  zeigt und dessen Platin- resp. Goldsalz gegen  $225^\circ$  resp.  $215-217^\circ$  unter Zerfall schmelzen. Zum Vergleich wurde das isomere Methylpiperidin (durch Destillation von Dimethylpiperidinammoniumchlorid) bereitet, welches bei  $106-107^\circ$  siedete,  $d_{15} = 0.821$  besass und dessen Platin- resp. Goldsalz bei  $210-212^\circ$  resp.  $225^\circ$  unter Gasentwicklung schmolz.

II. Zur Darstellung des Butallylmethylcarbinamins,  $\text{CH}_2 : \text{CH}(\text{CH}_2)_2 \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{NH}_2$ , wurde Allylacetone (Sdp. 128—135°) in das Phenylhydrazon verwandelt und dieses in nahezu siedender, alkoholisch-wässriger Lösung mit Natriumamalgam reducirt; das gleichzeitig entstandene Anilin wurde aus dem mit Schwefelsäure neutralisirten Gemisch beider Basen mit Aether ausgezogen. Die neue Base  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{N}$  ist mit Wasser mischbar, siedet bei 117—118°, hat  $d_{15}^\circ = 0.779$ , giebt krystallisirte Salze und mit Jodmethyl und methylalkoholischem Kali das Ammoniumjodid  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{J}$  in Prismen vom Schmp. 199—200°. Letzteres liefert das entsprechende Chlorid, eine zerfliessliche Krystallmasse, welche, bei 150—180° getrocknet, durch stärkeres Erhitzen zerfällt in Chlormethyl und Butallylmethylcarbindimethylamin,  $\text{CH}_2 : \text{CH}(\text{CH}_2)_2 \text{CH}(\text{CH}_3)\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ; dasselbe ist nicht mit Wasser mischbar, riecht piperidinartig, siedet bei 138—140°, hat  $d_{15}^\circ = 0.780$  und liefert ein krystallisirtes Gold- und Platinsalz.

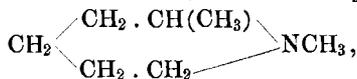
III. Hydrochlorbutallylmethylcarbinamin,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CHCl} \cdot (\text{CH}_2)_2 \text{CH}(\text{CH}_3)\text{NH}_2$ , entsteht analog der sub I genannten Hydrochlorbase, giebt krystallisirtes Gold-, Platin- und salzsaures Salz und liefert beim Erhitzen im Wasserbade das Chlorhydrat von  $\alpha\alpha'$ -Dimethylpyrrolidin (*diese Berichte* XXII, 1859; XXIII, 1547).

IV. Hydrochlorbutallylmethylcarbindimethylamin,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CHCl} \cdot (\text{CH}_2)_2 \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$ , analog der vorangehenden Chlorverbindung bereitet, bildet ein krystallisirtes Chlorhydrat, ein Platin- und Goldsalz vom Schmp. 91—93° bzw. 76—77° und verwandelt sich auf dem Wasserbade in Dimethyl- $\alpha\alpha'$ -pyrrolidinammoniumchlorid (Krystallmasse), welches bei stärkerer Hitze ohne zu schmelzen in Chlormethyl und Tafel's 1-2-5-Trimethylpyrrolidin (l. c.) zerfällt.

V. Abbau des  $\alpha$ -Pipicolins nach Hofmann's Methode. Aus Dimethyl- $\alpha$ -pipicolinammoniumjodid (Krystalle) wurde das entsprechende Oxyhydrat und aus diesem durch Erhitzen Pentallylcarbindimethylamin,  $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{N}$  (Sdp. 143—143.5°),  $d_{15}^\circ = 0.767$  bereitet, dessen Chlorhydrat bei 180° durch Chlorwasserstoff in salzsaures Hydrochlorpentallylcarbamin dimethylamin übergeht; die daraus abgeschiedene ölige Hydrochlorbase verwandelt sich bei 120° in krystallisirtes Dimethyl- $\alpha$ -pipicolinammoniumchlorid,

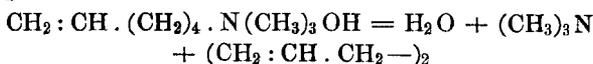


welches bei stärkerer Hitze in  $\text{CH}_3\text{Cl}$  und Methyl- $\alpha$ -pipicolin,



(Sdp. 126—128°;  $d_{15}^{\circ} = 0.826$ , Platinsalz vom Schmp. 180—185°) zerfällt.

VI. Abbau des Pentallylcarbindicimethylamins zum Kohlenwasserstoff. Wird die genannte Base durch Jodmethyl in das Jodmethylat  $C_8H_7N \cdot CH_3J$  (Blättchen vom Schmp. 126—129°), dies durch Silberoxyd in das Oxydhydrat übergeführt und die Lösung des letzteren eingeeengt und schliesslich auf 160° erhitzt, so erhält man Wasser, Trimethylamin, Diallyl,  $C_6H_{10}$ , (Sdp. 60—61°,  $d_{15}^{\circ} = 0.697$ ) und ein mit letzterem Isomeres vom Sdp. 80—83° und  $d_{15}^{\circ} = 0.727$ , welches von kalter Chromsäure nicht angegriffen wird und ein Tetrabromid vom Schmp. 160—162° (Blätter) liefert. Die Bildung des Diallyls erklärt sich am einfachsten nach der Gleichung



VII. Der Abbau des Butallylcarbindicimethylamins wurde auf demselben Wege, wie sub VI angegeben, vorgenommen und ergab dieselben Kohlenwasserstoffe:

Gabriel.

**Berichtigung**, von W. Kleeberg (*Lieb. Ann.* 264, 351). Die vom Verfasser beschriebene Verbindung des Formaldehyds mit Gallussäure (*diese Berichte* XXIV, 525) hat bereits Baeyer (*diese Berichte* V, 1094) dargestellt.

Gabriel.

**Ueber die Orientirungsfolge bei der Substitution mehrfach substituierter Benzolderivate; 1. Sulfonirung des *o*-Toluidins**, von A. Claus und Fr. Immel (*Lieb. Ann.* 265, 67—87). Durch Sulfonirung in der Kälte<sup>1)</sup> mit stark rauchender Schwefelsäure erhält man neben nicht unbeträchtlichen Mengen der *m*-Sulfosäure  $C_6H_3(NH_2)(CH_3)(SO_3H)$  (1:2:5) die bekannte *p*-Sulfosäure (1:2:4). Aus letzterer entsteht durch Brom in Eisessig die *o*-Brom-*o*-toluidin-*p*-sulfosäure  $C_6NH_2 \cdot CH_3 \cdot H \cdot SO_3H \cdot H \cdot Br + H_2O$  in glänzenden Nadeln (Barytsalz  $[C_7H_7BrNSO_3]_2Ba + 3H_2O$ ), welche 1. in Wasser durch Brom verwandelt wird in *o-p*-Dibrom-*o*-toluidin,  $C_6 \cdot NH_2 \cdot CH_3 \cdot H \cdot Br \cdot H \cdot Br$ , vom Schmp. 50° (dessen Platinsalz mit  $1\frac{1}{2}H_2O$  krystallisirt und bei 220° zu zerfallen beginnt) und 2. durch Salzsäure bei 120—130° übergeht in *o*-Brom-*o*-toluidin  $C_6 \cdot NH_2 \cdot CH_3 \cdot H_3 \cdot Br$ .

Die obengenannte *m*-Sulfosäure wird durch ihr leichter lösliches Barytsalz  $(C_7H_8NSO_3)_2Ba + 2\frac{1}{2}H_2O$  von der gleichzeitig entstandenen *p*-Säure getrennt, krystallisirt aus Wasser in Nadeln

<sup>1)</sup> In der Wärme entsteht nur die *p*-Sulfosäure; ihre Menge ist um so geringer, je sorgfältiger man beim Sulfoniren kühlt.

mit 1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ , liefert ein Natriumsalz mit  $3\text{H}_2\text{O}$ , ein Kalksalz mit  $6\text{H}_2\text{O}$  (auf 1 Ca) und wird durch Brom übergeführt in Hayduck's *o-p*-Dibrom-*o*-toluidin-*a-m*-Sulfosäure  $\text{C}_6 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{H} \cdot \text{Br} \cdot \text{SO}_3\text{H} \cdot \text{Br} + \text{H}_2\text{O}$  (Nadeln, aus Wasser), deren Baryumsalz  $8\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  (auf 1 Ba) enthält. Diese Säure giebt, wenn man  $\text{NH}_2$  über die Diazoverbindung durch Brom ersetzt, *o*-Di-*m*-tribromtoluol-*p*-sulfosäure, aus welcher durch Elimination von  $\text{SO}_3\text{H}$  *o*-Di-*m*-tribromtoluol (Schmp.  $53^\circ$ ) hervorgeht. — Annähernd ähnlich wie bei dem *o*-Toluidin liegen die Verhältnisse bei der Sulfonirung des *p*-Toluidins: in der Kälte wird überwiegend *p*-Toluidin-*m*-sulfosäure ( $\text{NH}_2 : \text{SO}_3\text{H} = 1 : 3$ ) neben wenig *o*-Sulfosäure gewonnen, während bei höherer Temperatur sich das Verhältniss in gewissem Grade zu Gunsten der letzteren ändert; die erhaltliche *p*-Toluidin-*m*-sulfosäure ( $+1\text{H}_2\text{O}$ ) giebt in wässriger Lösung mit Brom gekocht Di-*o-m*-tribrom-*p*-toluidin ( $83^\circ$ ); die *p*-Toluidin-*o*-sulfosäure ( $+ \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ ) bildet ein Bleisalz ( $+2\text{H}_2\text{O}$ ), welches schwerer löslich ist als das Salz der *p*-Sulfosäure. — Aus Anilin wurde durch Sulfoniren mit rauchender Schwefelsäure in der Kälte ausschliesslich *p*-Sulfosäure gewonnen. — Sulfonirt man *o*-Bromanilin in derselben Weise, wie es für *o*-Toluidin angegeben worden ist, in der Kälte, so erhält man anscheinend ausschliesslich 2-Bromanilin-5-sulfosäure, die also in ihrer Constitution der *o*-Toluidin-*m*-sulfosäure entspricht.

**2. Sulfonirung des *p*-Chlornitrobenzols und des *p*-Chloranilins**, von Ad. Claus und Chr. Mann (*Lieb. Ann.* 265, 87—95). Aus *p*-Chlornitrobenzol erhält man durch Sulfoniren unter allen Umständen ausschliesslich *o*-Chlor-*a-m*-nitrobenzolsulfosäure  $\text{C}_6\text{Cl} \cdot \text{SO}_3\text{H} \cdot \text{H} \cdot \text{NO}_2 \cdot \text{H}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ , welche aus Wasser in asymmetrischen Krystallen (Messung) anschiesst, die krystallisirten Salze  $\text{C}_6\text{H}_3\text{ClNSO}_5 \cdot \text{NH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_3\text{ClNSO}_5 \cdot \text{K}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_3\text{ClNSO}_5 \cdot \text{Na} + \text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{C}_6\text{H}_3\text{ClNSO}_5)_2\text{Ba}$ ,  $(\text{C}_6\text{H}_3\text{ClNSO}_5)_2\text{Ca} + 8\text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{C}_6\text{H}_3\text{ClNSO}_5)_2\text{Cu} + 5\text{H}_2\text{O}$  und  $(\text{C}_6\text{H}_3\text{ClNSO}_5)_2\text{Pb} + 7\text{H}_2\text{O}$ , ferner ein Chlorid ( $89$ — $90^\circ$ ) und ein Amid ( $185$ — $186^\circ$ ) bildet und sich zur entsprechenden *p*-Chloranilin-*m*-sulfosäure (Nadeln) reduciren lässt, deren Barytsalz (Nadeln) mit  $6\text{H}_2\text{O}$  krystallisirt. — Aus *p*-Chloranilin wird durch Sulfoniren die zuletzt genannte Sulfosäure und ausserdem die leichter lösliche *p*-Chloranilin-*o*-sulfosäure  $\text{C}_6\text{H}_6\text{ClNSO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$  in prismatischen Nadeln erhalten, deren Natriumsalz mit  $2\text{H}_2\text{O}$  und deren Amid in Blättchen vom Schmp.  $159^\circ$  krystallisirt.

**Sulfonirung des *m*-Chlornitrobenzols und des *m*-Chloranilins**, von Ad. Claus und H. Bopp (*Lieb. Ann.* 265, 95—107). Die bei Bearbeitung dieses Themas früher von Allert, sowie von

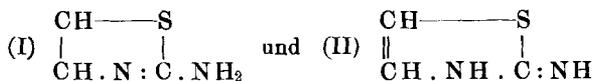
Post und Meyer (*diese Berichte* XIV, 1434, 1605) erhaltenen Körper sind hinsichtlich ihrer Constitution nahezu vollkommen undefinirt. Verfasser haben diese Lücke ausgefüllt:

Die  $\alpha$ -Säure von Post und Meyer ist *m*-Chlor-*m*-nitrobenzolsulfosäure (ihr Amid hat den Schmp. 164—165°), denn sie giebt, wenn man sie zur Amidosäure reducirt hat, nach Eliminirung von  $\text{NH}_2$  *m*-Chlorbenzolsulfosäure; überdies gelangt man zur selben *m*-Säure, wenn die Chloramidosäure zur Amidobenzolsulfosäure reducirt und in dieser Cl für  $\text{NH}_2$  nach Sandmeyer eingeführt wird. — In analoger Weise ist die Constitution der übrigen Säuren ermittelt worden, nämlich:

*o*-Chlor-*o*-nitrobenzolsulfosäure, das zweite Product bei Sulfonirung des *m*-Chlornitrobenzols, deren Chlorid bei 180° schmilzt. Aus *m*-Chloranilin entstehen: 1. *m*-Chloranilin- $\alpha$ -*o*-sulfosäure,  $\text{C}_6 \cdot \text{SO}_3\text{H} \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{H} \cdot \text{Cl} \cdot \text{H}_2$  (Post und Meyer); 2. *m*-Chloranilin-*p*-sulfosäure,  $\text{C}_6 \cdot \text{SO}_3\text{H} \cdot \text{Cl} \cdot \text{H} \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{H}_2$ , welche, leichter löslich als jene, nicht rein gewonnen worden ist; ausserdem treten unter Umständen vielleicht noch die *m*-Sulfonsäure und die Mesosulfonsäure auf.

Gabriel.

**Untersuchungen über Azole** [Fortsetzung]; (vergl. *diese Berichte* XXIII, Ref. 736). 14. Ueber Nitrosoverbindungen der Thiazolreihe, von Eduard Näf (*Lieb. Ann.* 265, 108—128). Die sogenannten Amidothiazole verhalten sich gegen Salpetrigsäure als tautomere Verbindungen im Sinne der beiden Formeln



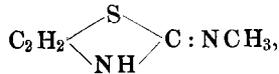
(vergl. Traumann, *diese Berichte* XXII, Ref. 19, Wohmann, *diese Berichte* XXIII, Ref. 739).

Formel II stellt die begünstigtere Atomgruppierung dar; denn durch Einwirkung von Alkyljodiden werden zwei monalkylirte Basen gewonnen, die sich nur von II ableiten lassen (s. auch unten). Durch Salpetrigsäure erhält man, wie früher (l. c.) mitgetheilt, »Diazothiazolhydrate«, die sich aber auch als Nitrosoimidthiazoline verhalten. Verfasser hat den einfachsten Körper dieser Reihe ziemlich rein dargestellt, und ferner die Einwirkung der Salpetrigsäure auf die monoalkylirten Amidothiazole studirt. Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind folgende:

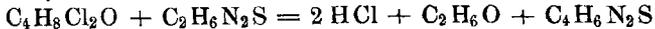
I. Das aus Amidothiazolnitrat und Salpetrigsäure bei 10° entstehende Diazothiazolhydrat,  $\text{C}_2\text{H}_2 \begin{array}{c} \text{S} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \end{array} \text{C} \cdot \text{N} : \text{NOH}$ , oder  $\mu$ -

Nitrosoimidothiazolin,  $C_2H_2 \begin{array}{c} \diagup S \diagdown \\ \diagdown NH \diagup \end{array} C:N.NO$  (vergl. Schatzmann l. c.) ist amorph, orangeroth, löslich in Alkohol, nicht in Wasser, verkohlt allmählich beim langsamen und verpufft durch schnelles Erhitzen bei  $140^\circ$ .

II. Die beiden vom Amidothiazol sich ableitenden Methylbasen sind: 1.  $\mu$ -Imido-*n*-methylthiazolin,  $C_2H_2 \begin{array}{c} \diagup S \diagdown \\ \diagdown N(CH_3) \diagup \end{array} C:NH$ , ein stark alkalisches Oel, dessen Jodhydrat (Blätter vom Schmp.  $175^\circ$ ) aus Jodmethyl und Amidothiazol bei  $130^\circ$  entsteht, und dessen Chlorhydrat bei  $97^\circ$  schmilzt. 2.  $\mu$ -Methylimidothiazolin,



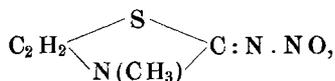
ein sehr allmählich erstarrendes, hygroskopisches Oel, welches aus Monomethylthioharnstoff und Dichloräther nach der Gleichung



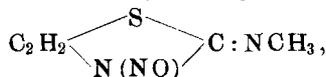
entsteht, und dessen Chlorhydrat bei  $79-80^\circ$  schmilzt. Durch weitere Methylierung der beiden Isomeren gewinnt man ein und dasselbe Di-

methylimidothiazolin,  $C_2H_2 \begin{array}{c} \diagup S \diagdown \\ \diagdown N(CH_3) \diagup \end{array} C:NCH_3$  (Oel; Chlor-

hydrat vom Schmp.  $222^\circ$ ), welches ausserdem auch aus symmetrischem Dimethylthioharnstoff und Dichloräther erhalten werden kann. Durch Erhitzen mit Salzsäure wird aus der Base (1) Ammoniak, aus der Base (2) Methylamin abgespalten. Durch Salpetrigsäure erhält man aus den beiden isomeren Monomethylbasen 2 isomere Nitrosobasen, nämlich:  $\mu$ -Nitroso-*n*-methylimidothiazolin,



goldgelbe Blätter, welche bei  $161^\circ$  unter Verpuffung schmelzen und durch Zinkstaub und Eisessig zum entsprechenden *n*-Methylthiazolinhydrazin (grünes Oel; Chlorhydrat in hellgelben Nadelchen) reducirt wird; und *n*-Nitroso- $\mu$ -methylimidothiazolin,



in gelblich weissen Nadeln von Acetamidgeruch, welches, langsam erhitzt, bei  $140^\circ$  unter Zerfall schmilzt, rasch erhitzt, zwischen  $110$  und  $120^\circ$  verpufft, durch Reduction kein Hydrazin liefert und durch Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure unter Wasseraustritt eine Anhydro-

base, das Thiazoltriazol,  $CH \begin{array}{c} \diagup S \diagdown \\ \diagdown CH-N-N \diagup \\ \diagup C=N \diagdown \end{array} CH$ , liefert: das

Chlorhydrat der Base:  $C_4N_3H_3S \cdot HCl + 2H_2O$  bildet Krystallnadeln, welche sich bei  $130^\circ$  bräunen und bei  $210\text{--}220^\circ$  schmelzen; das Bromhydrat,  $C_4N_3H_3S \cdot HBr + 2H_2O$ , wird ebenfalls bei  $130\text{--}140^\circ$  wasserfrei, bräunt sich allmählich (schneller bei  $140^\circ$ ) und verkohlt bei höherem Erhitzen; das freie Triazol wird durch Pottasche aus den Salzen flockig abgeschieden und war nicht rein zu gewinnen.

$\mu$ -Phenylimidothiazolin,  $C_2H_2 \begin{array}{c} \diagup S \diagdown \\ \diagdown NH \diagup \end{array} C:NC_6H_5$ , aus Di-

chloräther und Phenylthioharnstoff, bildet weisse Nadeln vom Schmp.  $124^\circ$  und giebt ein Nitrosoderivat,  $C_9H_7SN_2 \cdot NO$  (gelbliche Krystalle vom Schmp.  $58^\circ$ ); letzteres liefert, wie zu erwarten, keine Anhydrobase.

Diphenylimidothiazolin,  $C_2H_2 \begin{array}{c} \diagup S \diagdown \\ \diagdown N(C_6H_5) \diagup \end{array} C:NC_6H_5$ , aus

Dichloräther und Diphenylthioharnstoff, bildet körnige Krystalle vom Schmp.  $105^\circ$ .

Gabriel.

**Zur Kenntniss der Amidine**, von W. Lossen (*Lieb. Ann.* 265, 129—178). Da sich ergeben hat, dass Benzenylamidin gegen Salpetrigsäure ein unerwartetes Verhalten zeigt, nämlich in neutraler Lösung ein beständiges Nitrit, dagegen mit freier Salpetrigsäure Benzenyldioxytetrazotsäure liefert (*diese Berichte* XXIV, Ref. 392)) da andererseits die Amidine zu den Amidoximen in derselben Beziehung stehen wie Ammoniak zu Hydroxylamin, so hat Verfasser in vorliegender Untersuchung folgende Fragen in's Auge gefasst:

1. Welche Amidine bilden Dioxytetrazotsäuren ( $X \cdot CN_4O_2H$ )?
2. Welche Amidine liefern beständige Nitrite?
3. Welche Uebereinstimmung und welche Verschiedenheit sind zwischen Amidinen und Amidoximen zu constatiren?

Die Untersuchung führt zu folgenden Ergebnissen:

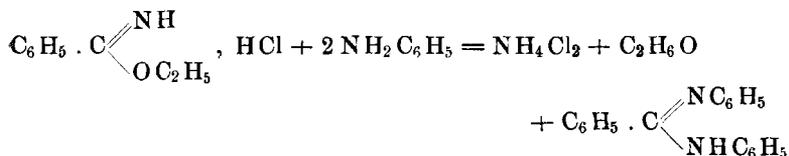
1. Dioxytetrazotsäuren entstehen nur aus solchen nicht substituirten Amidinen, welche den unveränderten Rest  $C \begin{array}{c} \diagup NH \\ \diagdown NH_2 \end{array}$  enthalten.

(Dies harmonirt mit der l. c. für jene Säuren aufgestellten Constitutionsformel  $R \cdot C \begin{array}{c} \diagup N \cdot NO \\ \diagdown N : N \cdot OH \end{array}$ ).

2. Nicht substituirte Amidine liefern beständige Nitrite. Die substituirten Amidine, in welchen der Wasserstoff der Gruppe  $N_2H_3$  ganz oder theilweise durch Alkyl ersetzt ist, verhalten sich gegen Salpetrigsäure verschiedenartig: aus äthylirten Amidinen entstehen beständige Nitrite, Phenylbenzenylamidin giebt ein unbeständiges

Nitrit, symmetrisches Diphenylbenzenylamidin verbindet sich gar nicht mit Salpetrigsäure, unsymmetrisches wird durch letztere zersetzt; demnach verbinden sich stark basische Amidine unverändert mit der Salpetrigsäure.

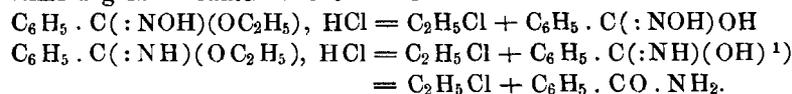
3. Die Uebereinstimmung im Verhalten von Amidinen und Amidoximen findet durch vorliegende Untersuchung neue Bestätigung: dies zeigt sich in der gleichartigen Einwirkung von Anilin einerseits und von Hydroxylamin andererseits auf salzsauren Benzimidooäther (Bildung von  $C_6H_5 \cdot C(NC_6H_5)OC_2H_5$  und  $C_6H_5C(NC_6H_5)NH_2$  resp. von  $C_6H_5C(N.OH)OC_2H_5$  resp.  $C_6H_5C(NOHNH_2)$ . Dagegen lässt sich die mit aromatischen Monaminen ausführbare Reaction:



nicht in analoger Weise mit Hydroxylamin bewerkstelligen.

Das Benzenyläthoximchlorid  $C_6H_5 \cdot CCl:NOC_2H_5$  (*diese Berichte* XVIII, 735) ist das Analogon der Imidochloride, aber beständiger als letztere.

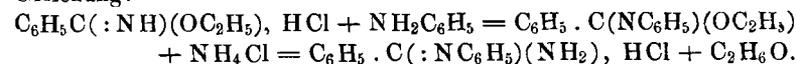
In derselben Beziehung wie die Amidine zu den Amidoximen stehen der Formel nach die Imidoäther  $R \cdot C(:NH)OR$ , zu den Alkylhydroxamsäuren  $R \cdot C(:NOH) \cdot OR$ ; und in der That zeigt sich zwischen diesen beiden Körperklassen Unterschied und Uebereinstimmung in charakteristischer Weise:



Aus dem experimentellen Theil der Arbeit seien folgende Einzelheiten angeführt.

1. *Benzenylamidin*, von Franz Mierau (S. 130—134). Verfasser beschreibt die krystallisirten Salze:  $(C_7H_8N_2)_2H_2SO_4 + H_2O$ ,  $C_7H_8N_2 \cdot HCO_2H + H_2O$ ,  $C_7H_8N_2 \cdot C_2H_4O_2$  (monoklin),  $C_7H_8N_2 \cdot HNO_2 + H_2O$  (monoklin).

2. *Monophenylbenzamidin*,  $C_6H_5 \cdot CN_2H_2C_6H_5$ , von Max Kobbert (S. 134—142). Die von Bernthsen aus Anilinchlorhydrat und Benzonnitril (oder Thiobenzamid) dargestellte Base (Schmp. 112°) wird auch erhalten aus salzsaurem Benzimidooäther und Anilin nach der Gleichung:



<sup>1)</sup> Diese Formel des Benzamids scheint übrigens nicht ganz ausgeschlossen (Tafel und Enoch, *diese Berichte* XXIII, 103, 1550).

Das Nitrit der Base zerfällt beim Einengen der Lösung unter Bildung von Benzanilid.

3. *Monophenylbenzimidooäther*, von Max Kobbert (S. 142—144),  $C_6H_5C(NC_6H_5)(OC_2H_5)$ , ein Oel, wird durch Salzsäure in Chloräthyl und Benzanilid, durch Phosphorpentachlorid in Benzanilidchlorid und Chloräthyl verwandelt.

4. *m-Nitrobenzimidooätherbenzenylamidin*, zeigen nach Max Neubert (S. 144—154), dasselbe Verhalten wie die nicht nitrirten Verbindungen. Es wurden bereitet der salzsaure Imidoäther und sein Platinsalz, ferner das salzsaure, schwefelsaure und salpetrigsaurer Amidin. Letztere Base wird durch Benzoylchlorid in *m*-Nitrobenzoylbenzamid, durch Jodäthyl in ein Jodäthylat, durch Hydroxylamin in *m*-Nitrobenzenylamidoxim verwandelt und durch Anilin in Monophenyl-*m*-nitrobenzimidooäther (gelbe Prismen vom Schmp. 55—56°) und Monophenyl-*m*-nitrobenzamidin (gelbe Prismen vom Schmp. 72—73°) übergeführt. (Letztere Base entsteht auch bei 150—200° aus *m*-Nitrobenzonitril und Anilinchlorhydrat).

5. *Verhalten der beiden Diphenylamidine gegen Salpetrigsäure*, von Max Kobbert (S. 155—158). Die symmetrische Base  $C_6H_5 \cdot C(NC_6H_5)NHC_6H_5$  (Schmp. 144°) bleibt unangegriffen und verbindet sich nicht mit der Säure, die unsymmetrische  $C_6H_5 \cdot C(:NH) \cdot N(C_6H_5)_2$  (Schmp. 54°) wird durch die Säure in Diphenylbenzamid  $C_6H_5 \cdot CO \cdot N(C_6H_5)_2$  verwandelt.

6. *Aethylirte Benzenylamidine*, von Max Kobbert (S. 158—164). Aethylbenzenylamidin, aus Aethylamin und salzsaurem Benzimidäther bereitet, bildet ein krystallisirtes Chlorhydrat, Chloroplatinat, Nitrat und Nitrit (Schmp. 122°), die Base ist auch in saurer Lösung bei Gegenwart von Salpetrigsäure beständig, liefert eine Benzoylverbindung vom Schmp. 88° und giebt mit Jodäthyl zweifach und dreifach äthylirte Base.

7. *Nitrite einiger andern Amidine* haben Clemens Lossen, C. Kirschnick, G. Grabowski und F. Mierau (S. 166—170) dargestellt, nämlich: Phenäthylamidinnitrit, Acetamidinnitrit (Schmp. 148° unter Gasentwicklung), Propionamidinnitrit (Schmp. 116°), *p*-Tolenylamidinnitrit (Schmp. 133°), Isophtalamidinnitrit  $C_8H_{10}N_4 \cdot 2HNO_2$ , Succinimidinnitrit  $C_4H_7N_3 \cdot HNO_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$  und Guanidinnitrit.

Gabriel.

**Ueber einige Benzolsulfamide und gemischte secundäre Amine**, von O. Hinsberg (*Lieb. Ann.* 265, 178—192). Zur Darstellung der Benzolsulfonalkylamide bringt man ein Amin mit Benzolsulfonchlorid und Alkalilauge zusammen (vergl. *diese Berichte* XXIII, 2962). Die auf diesem Wege erhältlichen Körper der Formel  $C_6H_5 \cdot$

$\text{SO}_2$ , NHR bilden mit Alkalien leicht lösliche Salze  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{NKR}$ , welche sich mit Alkylhalogeniden zu Benzolsulfamiden secundärer Basen umsetzen: letztere können alsdann durch Erhitzen mit Salzsäure auf  $150^\circ$  aus dem Amid abgespalten werden. Nach diesem Verfahren sind folgende Körper gewonnen worden:

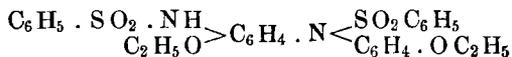
Benzolsulfonmethyläthylamid, ein Oel, welches bei 50 mm fast unzersetzt destillirt und bei der Zerlegung Aethylmethylamin (Sdp.  $33-34^\circ$ ) ergiebt, dessen Chlorhydrat bei  $126-130^\circ$  schmilzt.

Benzolsulfonpiperidin schmilzt bei  $93-94^\circ$  (Prismen).

Benzolsulfonbenzylamin (Nadeln vom Schmp.  $88^\circ$ ) liefert ein Methylproduct (Schmp.  $94^\circ$ ) und aus diesem wird Methylbenzylamin (Sdp.  $184^\circ$ ) gewonnen.

Benzolsulfon-*o*-toluidid (Nadeln vom Schmp.  $125-126^\circ$ ).

Benzolsulfon-*p*-phenetidid  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$  (Nadeln, Schmp.  $142^\circ$ ) giebt ein Methylderivat (Schmp.  $79^\circ$ ) und wird in Sodalösung durch Jod zu Dibenzolsulfondiphenetidid  $\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{S}_2\text{O}_6$  (Nädelchen, Schmp.  $168^\circ$ ) oxydirt, welches ein Kaliumsalz  $\text{C}_{28}\text{H}_{27}\text{N}_2\text{S}_2\text{O}_6\text{K}$ , und ein Monobenzoylproduct (Schmp.  $158^\circ$ ) liefert und anscheinend die Formel



besitzt. Dibenzolsulfon-*p*-phenylendiamin  $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot (\text{NHSO}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2$  (Blättchen vom Schmp.  $247^\circ$ ) liefert ein Diäthylproduct (Nädelchen vom Schmp.  $197^\circ$ ), aus welchem durch Abspalten der 2 Gruppen  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2$  und Acetyliren Diacetyldiäthyl-*p*-phenylendiamin (Nadeln, Schmp.  $186-187^\circ$ ) bereitet wird. Aus Dibenzolsulfon-*o*-toluylendiamin (Blättchen vom Schmp.  $178-179^\circ$ ) entsteht ein Diäthylderivat, welches  $+ \frac{1}{2}$  Mol. Alkohol krystallisirt (Schmp. ca.  $117^\circ$ ; alkoholfrei Schmp. ca.  $70^\circ$ ) und bei der Verseifung Diäthyl-*p*-toluylendiamin (Sdp.  $265^\circ$ ) liefert. Gabriel.

Ueber die Darstellung der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Pyridylmilchsäure aus  $\alpha$ -Picolin, von Alfred Einhorn (*Lieb. Ann.* 265, 208—238). Ist im Wesentlichen bereits von dem Verfasser in diesen Berichten XX, 1592 und XXII, 219 mitgetheilt. Gabriel.

Ueber intramoleculare Umlagerung der Aether einiger Isoaldoxime, von Robert Behrend (*Lieb. Ann.* 265, 238—246). Bei der Einwirkung von Natriumäthylat und Benzylchlorid auf  $\beta$ -*p*-Nitrobenzaldoxim lagert sich, wie bereits früher (*diese Berichte* XXIV, Ref. 529) vermuthet worden ist, unter dem Einflusse des Natriumäthylates der zunächst in normaler Weise entstandene Benzyläther des Iso-*p*-nitrobenzaldoxims theilweise in den *p*-Nitrobenzyläther des Isobenzaldoxims um. — Wenn man nämlich reines Benzyliso-*p*-nitro-

benzaldoxim (Schmp. 118<sup>o</sup>) unter geeigneten Bedingungen mit sehr wenig Natriumäthylat in Alkohol zusammenbringt, so geht es fast völlig in die bei 93—94<sup>o</sup> schmelzende Doppelverbindung von Benzyliso-*p*-nitrobenzaldoxim (I) und *p*-Nitrobenzylisobenzaldoxim (II) über; eine völlige Umwandlung von I in II gelingt nicht, weil der Process, allerdings viel langsamer, auch in umgekehrter Richtung verläuft. — In analoger Weise wird aus dem Benzyliso-*m*-nitrobenzaldoxim (*diese Berichte* XXIII, 2174) das isomere *m*-Nitrobenzylisobenzaldoxim (Schmp. 114—115<sup>o</sup>) gewonnen; dieser Process ist nicht umkehrbar. Benzylisoanisaldoxim (107.5<sup>o</sup>—108.5<sup>o</sup>) lässt sich nicht umlagern.

Gabriel.

**Ueber die Zersetzung der Brenzweinsäure beim Erhitzen auf höhere Temperatur**, von A. Claus (*Lieb. Ann.* 265, 247—253). Bei Wiederholung seiner Versuche hat Verfasser in Uebereinstimmung mit Wisbar (*diese Berichte* XXIV, Ref. 309) gefunden, dass beim Erhitzen der genannten Säure keine Buttersäure auftritt. Wohl aber bildet sich unter bestimmten Bedingungen Kohlensäure, welche aus dem zuvor entstandenen Brenzweinsäureanhydrid hervorgeht.

Gabriel.

**Zur Condensation der Anilbrenztraubensäure**, von Carl Böttinger (*Lieb. Ann.* 265, 253—256). Bei der Umwandlung von Anilbrenztraubensäure  $C_6N_5N:C(CH_3).CO_2H$  in Aniluvitoninsäure (Methylchinolincarbonensäure) mittelst concentrirter Schwefelsäure tritt in kleiner Menge ein alkalilöslicher Körper  $C_{17}H_{16}N_2O$  (Schmp. 194—195<sup>o</sup>) auf; letzterer ist identisch mit dem nach Lazarus (*diese Berichte* XVII, 996) aus Anilin und Brenztraubensäure bei höherer Temperatur entstehenden Product und bildet das zweite Glied der von Döbner (*diese Berichte* XXI, Ref. 12 ff.) nach dem Schema:



erhaltenen Körperreihe. — Die früher (l. c.) aufgestellte Formel  $C_{14}H_{16}N_2O$  ist also zu streichen, und der von Lazarus aus *p*-Toluidin und Brenztraubensäure bereitete Körper dementsprechend  $C_{19}H_{20}N_2O$  (statt  $C_{16}H_{20}N_2O$ ) zu formuliren.

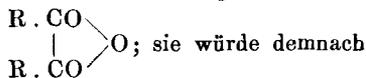
Gabriel.

**Die krystallographischen Kennzeichen des Aconitins aus *Aconitum napellus***, von A. Tutton (*Chem. Soc.* 1891, I, 288—290). Das Aconitin (siehe *diese Berichte* XXIV, Ref. 395) krystallisirt in, meist beiderseits zugespitzten, Prismen des rhombischen Systems;  $a:b:c = 0.5456:1:0.3885$ . Die Prismen haben durch grosse Ausbildung des Brachypinacöids eine Neigung zum Uebergang in die Tafelform.

Schotten.

**Molecularrefraction und -Dispersion verschiedener Substanzen**, von B. J. Gladstone (*Chem. Soc.* 1891, I, 290—301) ist im Original einzusehen. Schotten.

**Ueber Citraconfluoresceïn**, von J. T. Hewitt (*Chem. Soc.* 1891, I, 301—305). Erwärmt man 10 Th. Citraconsäureanhydrid mit 20 Th. Resorcin und 5 Th. Schwefelsäure eine halbe Stunde auf dem Wasserbad, behandelt dann mit Wasser, extrahirt das vom Wasser nicht Gelöste mit Alkohol und lässt die alkalische Lösung über Schwefelsäure verdunsten, so erhält man eine rothe glasige Masse von der Zusammensetzung  $C_{17}H_{12}O_5 \cdot 4H_2O$ . Sie löst sich leicht in Alkohol, wenig in Wasser, beide Male mit gelbbrauner Farbe und grüner Fluorescenz. In Alkalien löst sie sich mit purpurrother Farbe und dunkelgrüner Fluorescenz. Die alkalische Lösung wird bei der Behandlung mit Zinkspähnen entfärbt, die Farbe wird dann durch schwache Oxydationsmittel, wie Ferricyankalium wiederhergestellt. Die Analysen der, wie das Citraconfluoresceïn selbst, nur im amorphen Zustand erhaltenen Salze mit Calcium, Silber und Blei bestätigen die oben gegebene Formel  $C_{17}H_{12}O_5$ . Verfasser hält die Fluoresceïnbildung für charakteristisch für Anhydride vom Typus



die Annahme bestätigen, dass die Citraconsäure ein wahres Homologon der Maleïnsäure ist, welche ebenfalls mit Resorcin ein Fluoresceïn liefert (*diese Berichte* XVII, 1598). Schotten.

**Ueber die Oxydation des Mannits mit Salpetersäure.** — *d*-Mannozuckersäure, von F. H. Easterfield (*Chem. Soc.* 1891, I, 306—310). Bei der Oxydation des Mannits mit Salpetersäure, spec. Gewicht 1.15, entsteht neben Oxalsäure die *d*-Mannozuckersäure (Wirthle, Dissertation, Erlangen 1890). Das Lacton dieser Säure krystallisirt, wie am angegebenen Orte nicht erwähnt ist, mit zwei Molekülen Wasser, welche im Vacuum über Schwefelsäure entweichen. Schotten.

**Ueber die Natur der Terpentinoële, einschliesslich des Oels von Pinus Khasyana**, von H. Armstrong (*Chem. Soc.* 1891, I, 311—315). Nach Verfasser existiren nur zwei Terpene, das vorzugsweise im amerikanischen Terpentinoöl und noch reichlicher in dem Oel von Britisch Burmah aus Pinus Khasyana enthaltene Dextroterebenthen und das vorzugsweise im französischen Terpentinoöl enthaltene Lävtorebenthen. Aus den Kohlenwasserstoffen entstehen bei der Oxydation an der Luft die rechts- bzw. linksdrehenden krystallisirten Sobrerole, welche bei der Destillation mit Säuren

in das inactive Sobreron, Wallach's Pinol, übergehen, welches seinerseits in inactives Sobrerol, Wallach's Pinolhydrat, übergeführt werden kann. Sobrerol scheint auch natürlich vorzukommen.

Schotten.

**Ueber Sobrerol, ein Product der Oxydation von Terebenthen (Terpentinöl) im Sonnenlicht**, von H. Armstrong und W. J. Pope (*Chem. Soc.* 1891, I, 315—320). Die beiden optisch activen Sobrerole, Schmp.  $150^{\circ}$ , krystallisiren in enantiomorphen hemiädrischen Formen des monosymmetrischen Systems,  $a : b : c = 2.4113 : 1 : 0.8531$ ;  $\beta = 83^{\circ} 38'$ ; und zwar aus Alkohol in tafelartigen, bis zu 3 cm langen Krystallen, aus Wasser in kurzen Prismen. Das durch Auskrystallisiren aus einer alkoholischen Lösung gleicher Gewichtstheile Dextro- und Lävobrerol gewonnene, bei  $130.5$ — $131^{\circ}$  schmelzende, inactive Sobrerol erscheint in flachen Tafeln des orthorhombischen Systems,  $a : b : c = 2.4242 : 1 : 0.8268$ . Die Krystalle des activen und des inactiven Sobrerols besitzen nach Habitus, Axenverhältniss und optischen Eigenschaften eine bei derartigen Modificationen ungewöhnliche Aehnlichkeit.

Schotten.

**Ueber einige Verbindungen der Dextrose mit den Oxyden des Nickels, Chroms und Eisens**, von A. Chapman (*Chem. Soc.* 1891, I, 323—326). Beim Versetzen alkoholischer Dextroselösungen mit stark ammoniakalischen Lösungen von Nickeloxyd, Chromoxyd oder Eisenoxyd, in letzterem Fall mit Hülfe eines Zusatzes von Dextrose hergestellt, entstehen amorphe Fällungen, welche im Vacuum über Schwefelsäure bis zum constanten Gewicht getrocknet die folgenden Zusammensetzungen zeigen:  $C_6H_{12}O_6 \cdot 2NiO \cdot 3H_2O$ ;  $C_6H_{12}O_6 \cdot Cr_2O_3 \cdot 4H_2O$ ;  $2C_6H_{12}O_6 \cdot 3Fe_2O_3 \cdot 3H_2O$ . Eine entsprechende Zinkverbindung hat der Verfasser früher (*diese Berichte* XXII, Ref. 747) beschrieben.

Schotten.

**Ueber die Einwirkung von Essigsäure auf Phenylthiocarbimid**, von J. C. Cain und J. B. Cohen (*Chem. Soc.* 1891, I, 327 bis 329). Wird Phenylsenföl mit Eisessig mit oder ohne einen kleinen Zusatz von Wasser mehrere Stunden auf  $170^{\circ}$  erhitzt, so entsteht neben Kohlensäure und Schwefelwasserstoff Acetanilid; bleibt aber die Temperatur unter  $140^{\circ}$ , so resultirt neben Schwefelwasserstoff und Kohlensäure Diphenylharnstoff. Mit Wasser allein auf etwa  $140^{\circ}$  erhitzt zerfällt das Phenylsenföl unter Bildung von Diphenylthioharnstoff, während nach dem Erhitzen auf  $170^{\circ}$  nur noch Anilin zu finden ist. Diphenylthioharnstoff geht beim Erhitzen mit Essigsäure auf  $130$ — $140^{\circ}$  in Diphenylharnstoff über. Vergl. auch *diese Berichte* XIV, 445.

Schotten.

**Ueber Thioacetessigester**, von Ch. Sprague (*Chem. Soc.* 1891, I, 329—343). Die Untersuchungen des Verfassers bestätigen für den Thioacetessigester die von von Buchka (*diese Berichte* XVIII, 209)

aufgestellte und neuerdings (*diese Berichte* XXII, Ref. 680) auch von Schönbrodt anerkannte Constitutionsformel. Wenn Phenylhydrazin (2 Mol.) auf Thioacetessigester (1 Mol.) in Gegenwart von Eisessig bei gewöhnlicher Temperatur einwirkt, so entsteht (*diese Ber.* XXIII, 847) in erster Linie Thiophenylmethylpyrazolon,  $C_{20}H_{18}N_4SO_2$ , neben Wasser und Alkohol. Derselbe Körper bildet sich bei der Einwirkung von Schwefeldichlorid auf Phenylmethylpyrazolon. Er krystallisirt aus Alkohol und aus Aceton mit 1 Mol. des Lösungsmittels. Beim Erhitzen zersetzt er sich bei 182—183°. Neben dem Thiophenylmethylpyrazolon finden sich unter den Producten der in Rede stehenden Reaction drei Körper, welche durch die Einwirkung von Phenylhydrazin auf jenes Pyrazolon entstehen, und zwar Knorr's Phenylmethylpyrazolonbisulfid,  $C_{20}H_{18}N_4S_2O_2$  und Knorr's Bisphenylmethylpyrazolon. Wie Phenylhydrazin, so wirkt auch *p*-Tolylhydrazin auf Thioacetessigester. Von den Producten der Einwirkung des  $\alpha$ -Naphthylhydrazin wurde nur das  $\alpha$ -Naphthylmethylpyrazolonketo- $\alpha$ -naphthylhydraxon,  $C_{24}H_{18}N_4O$ , Schmp. 220°, rein dargestellt.

Schotten.

**Notizen über Azoderivate des  $\beta$ -Naphthylamins**, von R. Meldola und F. Hughes (*Chem. Soc.* 1891, I, 372—383). Die Autoren haben die Untersuchung zu dem Zweck unternommen, um zu entscheiden, ob in den in Rede stehenden Verbindungen eine Amid- oder aber zwei Imidgruppen enthalten seien, sind zu einem abschliessenden Resultat indessen nicht gelangt. Dargestellt wurden gegenwärtig die folgenden Verbindungen: *o*-Nitrobenzolazo- $\beta$ -naphthylamin aus diazotirtem *o*-Nitroanilin und  $\beta$ -Naphthylamin; dessen Acetylverbindung und die isomeren Acetylverbindungen des *p*- und *m*-Nitrobenzolazo- $\beta$ -naphthylamins; *o*-Nitrobenzolazo- $\beta$ -naphthol durch Behandlung des entsprechenden Amins mit salpetriger Säure; die Pseudazimide durch Oxydation der drei isomeren Nitrobenzolazo- $\beta$ -naphthylamine mit Chromsäure in Eisessiglösung. Während diese Oxydation gegen das Vorhandensein einer Amidgruppe zu sprechen scheint, spricht dafür besonders die bereits (*diese Berichte* XXIII, Ref. 501) erörterte Bildung von Triazinen.

Schotten.

**Ueber einige neue Additionsproducte des Thiocarbamids, welche seine Constitution aufklären**, von E. Reynolds (*Chem. Soc.* 1891, I, 383—395). Verfasser hat seine früher (*diese Berichte* XXII, Ref. 228) mitgetheilten Versuche mit dem nachstehenden Resultat ergänzt und weiter ausgedehnt. Thiocarbamid vereinigt sich mit Ammoniumbromid, -jodid und -chlorid bei der Temperatur des siedenden Alkohols und bildet Verbindungen vom Typus  $(H_4N_2CS)_4$   $H_4NR^1$ ; Verbindungen mit weniger als vier Molekülen Schwefelharn-

stoff auf ein Molekül Ammoniumsalz bilden sich unter den gewählten Bedingungen nicht. Ferner konnten Verbindungen von Ammoniumbromid mit einfach und zweifach substituierem Thiocarbamid nicht erhalten werden. Mit Tetraäthylammoniumbromid und -jodid verbindet sich Thiocarbamid zu gut krystallisirenden Körpern vom Typus  $(\text{H}_4\text{N}_2\text{CS})_2\text{Ae}_2\text{NR}^+$ ; Körper mit mehr als zwei Molekülen Thiocarbamid wurden aber nicht erhalten. Mit Diäthylammoniumbromid verbindet sich Thiocarbamid zu dem Körper  $(\text{H}_4\text{N}_2\text{CS})_3\text{Ae}_2\text{H}_2\text{NBr}$ ; mit Triäthylammoniumbromid zu  $(\text{H}_4\text{N}_2\text{CS})_3\text{Ae}_3\text{HNBr}$  und  $(\text{H}_4\text{N}_2\text{CS})_2\text{Ae}_3\text{HNBr}$ ; mit Methylammoniumbromid zu  $(\text{H}_4\text{N}_2\text{CS})_4\text{MeH}_3\text{NBr}$ , während mit Aethylammoniumbromid eine Verbindung nicht hergestellt werden konnte; vielmehr entsteht beim Erhitzen von 4 Mol. Thiocarbamid mit 1 Mol. Aethylammoniumbromid und Alkohol auf  $135^\circ$  Aether und das oben genannte Tetrathiocarbamidammoniumbromid. Die aufgefundenen Regelmässigkeiten veranlassen den Verfasser, den geschwefelten Harnstoff als Imidverbindung, also unsymmetrisch gebaut, aufzufassen. Die Begründung für diese Auffassung möge indess im Original nachgelesen werden.

Schotten.

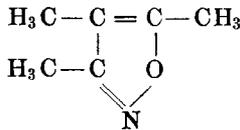
**Ueber die Einwirkung des Essigsäureanhydrids auf substituirte Thiocarbamide und über eine verbesserte Methode der Darstellung aromatischer Thiocarbimide**, von E. Werner (*Chem. Soc.* 1891, I, 396—410). Bei der Einwirkung des Essigsäureanhydrids auf symmetrisch zweifach substituirte aromatische Schwefelharnstoffe entsteht kein acetylsubstituierter Harnstoff. Vielmehr zerfällt Diphenylthiocarbamid bei 5 Minuten langem Erhitzen mit dem gleichen Gewicht Anhydrid auf den Siedepunkt des letzteren glatt in Phenylsenföl, Acetanilid und Essigsäure und erst bei fortgesetztem Erhitzen entsteht aus dem Senföl und der Essigsäure Acetanilid und Kohlenoxysulfid. Wie das Diphenylcarbamid verhalten sich auch die Ditolyl- und Dixylylthiocarbamide. Hingegen entsteht beim Erhitzen von Dibenzylthiocarbamid (Schmp.  $146^\circ$ ) mit dem etwa gleichen Gewicht Essigsäureanhydrid zunächst mit beinahe der theoretischen Ausbeute Acetyldibenzylthiocarbamid, Schmp.  $93^\circ$ ), bei weiterem Erhitzen nur ganz geringe Mengen von Benzylsenföl und bei noch fortgesetztem Erhitzen als Endproducte Acetylbenzylamin und Kohlenoxysulfid. Bei der Einwirkung des Essigsäureanhydrids auf Diäthylthiocarbamid scheint auch zunächst ein Acetylderivat zu entstehen, nachher ist Aethylsenföl in einer Menge von nicht ganz 50 pCt. der theoretisch möglichen nachweisbar. — Der Schmelzpunkt des nebenher dargestellten Acetylmonobenzylthiocarbamids liegt bei  $129—130^\circ$  Im Gegensatz zu dem Dibenzylderivat wird es in alkoholischer Lösung durch alkalische Bleilösung leicht entschwefelt.

Schotten.

Ueber die Einwirkung von Alkalien auf die Nitroverbindungen der Paraffinreihe und die Bildung von Isoxazolon, von W. Dunstan und T. S. Dymond (*Chem. Soc.* 1891, I, 410—433). Wässrige Kohlensäure und ätzende Alkalien wirken schon in der Kälte auf Nitroäthan unter Bildung von Natrium- bzw. Kaliumnitroäthan und Kohlensäure. Beim Erwärmen mit Alkalien und ebenso beim Erhitzen mit Ammoniak im Rohr zerfällt das Nitroäthan im Sinne der Gleichung:



in Wasser, salpetrige Säure, Acetonitril und Trimethylisoxazol,  $\text{C}_6\text{H}_9\text{NO}$ . Beim Einleiten von trockenem Ammoniak in eine ätherische Lösung von Nitroäthan entsteht das bisher noch nicht dargestellte Ammoniumnitroäthan in Form tafelförmiger Krystalle. Die Structur des Nitroäthans und die Existenz einer tautomeren, bei den vorliegenden Reactionen in Betracht kommenden Verbindung wollen die Autoren erst nach Ausführung weiterer Untersuchungen erörtern. Das Trimethylisoxazol,



welches sich auch durch die Einwirkung von Hydroxylamin auf Methylacetylaceton darstellen lässt, ist bei gewöhnlicher Temperatur eine farblose, aromatisch riechende Flüssigkeit; Sdp.  $171^\circ$  corr.; Gefrierpunkt  $3.5^\circ$  corr.; spec. Gew. 0.986 bei  $15^\circ$ ; magnetische Rotation = 6.792; Molecularrefraction 50.8; Moleculardispersion 2.92; Drehungsvermögen = 0. Trimethylisoxazol vereinigt sich mit Quecksilberchlorid, mit Goldchlorid und mit Chlorwasserstoff zu krystallisirten, mit  $\text{Cl}_2$  und mit  $\text{Br}_2$  zu öligen Verbindungen. Es löst sich sehr wenig in Wasser, reichlich in Säuren, bläut aber Laemus nicht. Bei der Oxydation mit Permanganat liefert es Essigsäure, mit Salpetersäure Essigsäure und Oxalsäure; bei der Destillation über Zinkstaub Acetonitril; bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure Ammoniumacetat und scheinbar secundären Butylalkohol. Natriumamalgam reducirt das Trimethylisoxazol in wässriger, wie in alkoholischer Lösung zu Trimethylisoxazoldihydrid,  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}$ ; farblose in Alkohol, Aether und Chloroform lösliche, bei  $110^\circ$  schmelzende Krystalle. Mit Wasser im Rohr erhitzt, zerfällt das Dihydrid in Ammoniumacetat und Methyläthylketon. — Auf Nitromethan scheinen Alkalien in derselben Weise einzuwirken und z. B. unter Bildung von salpetriger Säure, Blausäure und dem Isoxazol,  $\text{C}_3\text{H}_3\text{NO}$ . In derselben Weise verläuft auch die Einwirkung auf primäres und secundäres Nitropropan. Das aus dem primären Nitropropan dargestellte Tri-

äthylisoxazol,  $C_9H_{15}NO$ , ist eine Flüssigkeit, Sdp.  $214^{\circ}$  corr., spec. Gew. 0.9382 bei  $15^{\circ}$ , welche bisher nicht erstarrte, welche auch mit Quecksilberchlorid und mit Goldchlorid Verbindungen nicht einzugehen scheint (vergl. auch Sokolow, *diese Berichte* XXI, Ref. 616).

Schotten.

**Neue Untersuchungen über die knallsauren Salze**, von H. N. Warren (*Chem. News* 64, 28). Bei der Elektrolyse knallsauren Kupfers fanden sich in der entkupferten Lösung reichliche Mengen Blausäure, Ammoniak und knallsaures Ammoniak. — Lässt man über Knallsilber, welches mit Petroleum angefeuchtet ist, Fluorsilicium streichen, so bildet sich Fluorsilber und ein Gas, welches in Berührung mit einer Flamme explodirt.

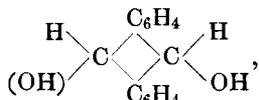
Schertel.

**Ueber Diäthylamidocaprinsäure**, von C. Duvillier (*Bull. soc. chim.* [3] 6, 90—92). Zur Darstellung der Diäthylamidocaprinsäure lässt man überschüssiges Diäthylamin auf normale  $\alpha$ -Bromcaprinsäure in concentrirter wässriger Lösung wirken. Aus dem Reactionsproduct wird durch Behandeln mit Baryumhydrat und Zersetzung des Barytsalzes die Säure gewonnen, welche zur Reinigung in das Kupfersalz übergeführt wird. Aus der Lösung desselben erhält man durch Abdampfen in niedriger Temperatur das dunkelviolette diäthylamidocaprinsäure Kupfer nebst einer geringen Menge eines grünen Salzes. Die Diäthylamidocaprinsäure ist sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Stark concentrirte Lösungen erstarren zu krystallischen Massen. Bei der Destillation wird sie zersetzt. Das Chlorhydrat bildet einen Syrup; das Chloroplatinat krystallisirt aus sehr concentrirten Lösungen in klinorhombischen Prismen, welche 1 Mol. Krystallwasser halten. — Das grüne Kupfersalz, welches neben dem violetten sich ausscheidet, ist das Salz der Oxycaprinsäure, welche als secundäres Product erscheint (vergl. auch *diese Berichte* XXIII, Ref. 406).

Schertel.

**Ueber Hydroxanthranol**, von C. E. Linebarger (*Bull. soc. chim.* [3] 6, 92—94). Man lässt nach der von C. Bach (*diese Berichte* XXIII, 1568 a) gegebenen Vorschrift 3 Theile Anthrachinon mit 5 Theilen Natron, 10 Theilen Zinkstaub und 50 Theilen Wasser drei Stunden lang kochen, fügt dann 2 Theile Benzylchlorid in kleinen Antheilen hinzu und unterhält das Kochen sechs Stunden lang. Man filtrirt und behandelt den mit Wasser ausgewaschenen Rückstand mit verdünntem Alkohol. Die alkoholische Lösung liefert nach dem Verdampfen Krystalle, welche nochmals aus Alkohol krystallisirt und zuletzt in Benzol gelöst werden. Aus dieser Lösung scheiden sich nach einigen Tagen kleine Prismen aus, welche bei  $60$ — $64^{\circ}$  schmelzen, in Wasser unlöslich sind, mit Alkohol, Benzol und Chloroform aber

fluorescirende Lösungen geben. Bei der Oxydation mittels Chromsäure in Eisessig bildet die Verbindung Anthrachinon, bei der Reduction mit Jodwasserstoff und rothem Phosphor Benzylanthracen. Die Analyse führt zu der Formel  $C_{21}H_{18}O_2$ . Verfasser betrachtet die Verbindung als Hydroxanthranol,



in welcher ein Atom Wasserstoff durch Benzyl ersetzt ist. Die Gegenwart zweier Hydroxylgruppen im Benzylhydroxanthranol wird erwiesen durch die Bildung eines Diacetates, welches in kleinen Tafeln krystallisirt, welche das Licht mit grünlicher Farbe reflectiren und bei  $126^\circ$  schmelzen. — Die Reaction des Anthrachinons mit Benzylchlorid nimmt also einen anderen Verlauf als die mit Benzylbromid (siehe Levi, *diese Berichte* XVIII, 2152 und Bach, l. c.).

Schertel.

Ueber die Reactionen der Xylose und Arabinose, von Tollens (*Bull. soc. chim.* [3] 6, 161). Es wird nachgewiesen, dass die von Bertrand veröffentlichten Farbenreactionen der Xylose mit Orcin und Phloroglucin durch die Arbeiten von Wheeler und Tollens (*diese Berichte* XXII, 1046 a, *Lieb. Ann.* 254, 314) und Allen und Tollens (*Lieb. Ann.* 260, 304) bereits bekannt waren.

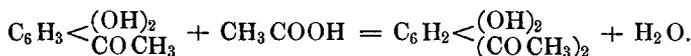
Schertel.

Constitution des Caprylaldehydes, von A. Béhal (*Bull. soc. chim.* [3] 6, 131—137). In der Litteratur findet sich über den Caprylaldehyd die Angabe, dass er Silbernitrat reduciren und durch Oxydation in Caprylsäure verwandelt werde. Um diese Angabe zu prüfen, wurden nach vier verschiedenen Methoden Verbindungen der Formel  $C_8H_{16}O$  dargestellt: 1. Durch Destillation der Ricinusölseife; 2. durch Oxydation von Caprylalkohol, welcher durch Destillation von Ricinusölseife in Gegenwart von Alkali gewonnen wurde; 3. durch Reaction von Oenanthylchlorid auf Zinkmethyl; 4. durch Wasseraufnahme in das Capryliden (siehe *diese Berichte* XX, Ref. 467). Die sämtlichen Producte besitzen denselben Geruch und sieden bei  $171$  bis  $172^\circ$ . Die Dichtigkeit der nach den beiden ersten Methoden gewonnenen Verbindungen ist 0.8331 bezw. 0.8337, der nach dem dritten und vierten Verfahren dargestellten gleich 0.8399 gefunden worden; der geringe Unterschied ist durch einen geringen Gehalt an Caprylalkohol in den ersteren verursacht. Keines der Producte vermag ammoniakalisches Silbernitrat aus alkoholischer Lösung zu reduciren. Bei der Oxydation mit Chromsäure liefert keine der Proben Caprylsäure, sondern nur Essigsäure und Capronsäure. Alle diese

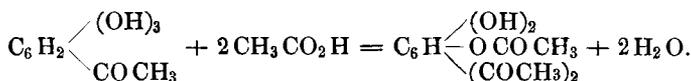
Körper sind sonach Acetone. Die aus ihnen entstehende Capronsäure wurde identisch mit der von Lieben und Rossi aus normalem Cyanamyl dargestellten erfunden. Sonach ist also der sogenannte Caprylaldehyd normales Methylhexylketon; diesem Ketone entspricht auch der Caprylalkohol.

Scherte I.

**Untersuchungen über die aromatischen Oxyketone**, von P. Crépieux (*Bull. soc. chim.* [3] 6, 151—161). Diese Arbeit ist im Anschlusse an die Arbeiten von Nencki (*diese Berichte* XIV, 1578b) A. Goldzweig und A. Kaiser (*diese Berichte* XXIV, Ref. 265) und Frey und Horowitz (*diese Berichte* XXIV, Ref. 266) unternommen worden. 20 g Chlorzink und 50 g Eisessig werden in einem Kolben unter Erwärmen gelöst und darauf mit 10 g Resacetophenon versetzt, welches rasch mit tiefrother Färbung aufgenommen wird. Sobald dieses geschehen, fügt man in kleinen Portionen 10 g Phosphoroxychlorid hinzu, worauf eine Reaction mit Entwicklung von Salzsäure eintritt, welche man bei 140—150° eine halbe Stunde unterhält. Das Reactionsproduct wird in Wasser gegossen und aus kochendem Wasser oder verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Es besteht aus Resodiacetophenon,



Dasselbe schmilzt bei 180°, giebt in reinem Zustande mit Alkalien farblose Lösungen und erleidet in denselben selbst durch Kochen keine Zersetzungen. Es vereinigt sich leicht mit Phenylhydrazin zu einer krystallischen gelben Verbindung, die bei 231° zu einer braunen Masse schmilzt und deren Zusammensetzung zu beweisen scheint, dass der Körper zwei Ketongruppen enthält. Das vom Verf. dargestellte Hydrazon des Resacetophenons bildet lange, blassgelbe Nadeln, welche bei 158° schmelzen und in den gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht löslich sind. Lässt man Essigsäure und Chlorzink in Gegenwart von Phosphoroxychlorid auf Gallacetophenon wirken, so erhält man einen Körper, der bei 207—209° schmilzt und wie Gallacetophenon mit tiefgrüner Farbe in Alkalien sich löst. Es treten bei der Reaction zwei Acetylgruppen in das Gallacetophenon, die eine davon an Stelle des Wasserstoffes die andere für ein Hydroxyl,



Die Moleculargewichtsbestimmung nach Raoult scheint diese Formel zu bestätigen, indem sie 241 ergab (Theorie 252). Die dreifach acetylrte Substanz verbindet sich mit Phenylhydrazin zu einer bei 265° schmelzenden in allen Lösungsmitteln unlöslichen Verbindung  $\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_4$ . — Wird die dreifach acetylrte Verbindung mit Kali-

lauge oder nach Liebermann's Vorgang (*diese Berichte* XVII, 1680 mit verdünnter Schwefelsäure erwärmt, so spaltet sich das an Stelle des Hydroxyls eingetretene Essigsäuremolekül ab und man erhält

Gallodiacetophenon,  $C_6H_2 \begin{matrix} \diagup (OH)_3 \\ \diagdown (COCH_3)_2 \end{matrix}$ , eine bei 188—189° schmelzende

in langen farblosen seideartigen Nadeln krystallisierende Verbindung, die in Alkohol, Chloroform, Benzol und in geringem Grade in kochendem Wasser löslich ist. Mit kaustischem Natron giebt sie eine tiefgrüne Lösung. Mit Phenylhydrazin vereinigt sie sich zu dem in gelben Blättchen krystallisierenden, bei 246° schmelzenden Hydrazon,  $C_{22}H_{22}N_4O_3$ . — Das Hydrazon des Gallacetophenons,  $C_{14}H_{14}N_2O_3$ , ein krystallischer, gelber Körper, schmilzt bei 146°. — Dioxynaphtalin (1.2) wird durch die Einwirkung von Chlorzink und Essigsäure bei Gegenwart von Phosphoroxychlorid in einen bei 110° schmelzenden, in weissen Krystallen auftretenden Körper verwandelt, der jedoch nicht ein Keton, sondern ein Aether,  $C_{10}H_6 \begin{matrix} < OCOCH_3 \\ < OCOCH_3 \end{matrix}$ , zu sein scheint.

Er bildet mit Phenylhydrazin eine Verbindung, welche mit dem von Zincke und Bindewald (*diese Berichte* XVII, 3026) beschriebenen  $\alpha$ -Naphtochinonhydrazid,  $C_{10}H_6O(N_2HC_6H_5)$ , identisch erscheint. — Es wurde versucht, die Oxymonoketone vollständig zu acetylire und zu diesem Zwecke Gallacetophenon mit Essigsäureanhydrid und geschmolzenem gepulverten Natriumacetat erwärmt. Die Masse wurde in Wasser gegossen, wodurch ein Oel sich abschied, das nach einigen Stunden in eine Krystallmasse verwandelt war. Dieselbe schmolz bei 85°. Die Moleculargewichtsbestimmung nach Raoult gestattet die Annahme, dass drei Hydroxylgruppen durch Essigsäure ersetzt sind. Resacetophenon und Oxypropiophenon konnten nicht vollständig acetyliert werden.

Schertel.

## Physiologische Chemie.

Der Einfluss des Glycerins, der flüchtigen und festen Fettsäuren auf den Gaswechsel, von J. Munk (*Arch. f. d. ges. Physiol.* 46, 303—334). Die Versuche wurden an subcutan curarisirten und mit Zuntz'schem Respirationsapparat ventilirten Kaninchen vorgenommen, welche während der Versuche in auf Körpertemperatur erhitztem Wasserbade lagen. Von dem mit dem neunfachen Volumen physiologischer Kochsalzlösung verdünnten Glycerin, resp. von der

[53\*]