

**Anwendung der photometrischen Methode auf das Studium der Reaction zwischen gelösten Eisenoxydsalzen und Sulfoeyanaten**, von G. Magnanini (*Gazz. chim.* XXI, 2, 62—95). Der Haupttheil der Arbeit ist bereits in *diesen Berichten* XXIV, Ref. 388 wiedergegeben. An die dort mitgetheilten Untersuchungen schliessen sich noch einige weitere über das Verhalten von Lösungen von Eisenoxydsalzen zu solchen von freier Rhodanwasserstoffsäure an. Für diese Reaction lässt sich das Guldberg-Waage'sche Gesetz nicht anwenden, indem die Extinctionscoefficienten von Lösungen von  $p \text{ FeCl}_3 + q (\text{HCNS})_3$  und  $q \text{ FeCl}_3 + p (\text{HCNS})_3$  nicht die gleichen Werthe haben, was der Fall sein müsste, wenn obiges Gesetz ohne Weiteres auf das Gleichgewicht  $\text{FeCl}_3 + 3 \text{HCNS} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{CNS})_3 + 3 \text{HCl}$  anwendbar wäre. Die Erklärung dieses Verhaltens ist noch nicht endgiltig gefunden. — Verdünnt man eine Lösung von Rhodaneisen mit Wasser und multiplicirt das Volumen einer jeden Lösung mit ihrem Extinctionscoefficienten, so nehmen die erhaltenen Producte mit zunehmendem Volumen ab. Verdünnt man jedoch eine Rhodaneisenlösung mit Rhodanwasserstoffsäure (zehntel normaler), so nehmen die Producte aus Extinctionscoefficienten und Volumen der Lösung mit dem letzteren zu. Dies Verhalten kennzeichnet die zersetzende Wirkung des Wassers und die »active« Bethätigung von Rhodanwasserstoffsäure gegenüber Rhodaneisenlösungen.

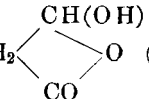
Foerster.

**Neue Banden und Linien im Emissionsspektrum der Ammoniak-Oxygenflamme**, von Josef Maria Eder (*Monatsh. f. Chem.* 12, 86—88). Siehe die Zeichnung im Original.

Gabriel.

## Organische Chemie.

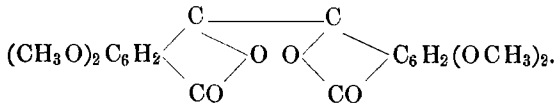
**Einwirkung von Cyankalium auf Opiansäureäthylester**, von Guido Goldschmidt und Leo Egger (*Monatsh. f. Chem.* 12, 49—80). Da Opiansäure bei manchen Reactionen als Aldehydcarbonensäure  $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CO}_2\text{H})(\text{COH})$ , bei vielen Reactionen aber wie

ein Anhydrid  $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_2$   (Liebermann und Klee-

mann, *diese Berichte* XIX, 763, 2284, 2287) wirkt, so durfte man erwarten, dass sie mit Cyankalium entweder unter Bildung eines Benzoins oder gar nicht resp. in anderem Sinne reagiren würde.

[56\*]

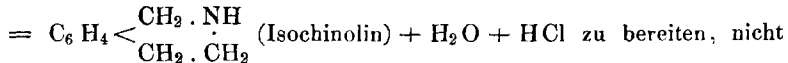
Nach vorliegender Untersuchung ist letzteres der Fall. Die Opian-säure wird nämlich durch Kochen mit Cyankalium und Alkohol grossentheils in ein Harz verwandelt. — Kocht man aber ein Gemisch von je 5 g trockenem Opiansäureester (Schmp. 92<sup>o</sup>) und Cyankalium mit 50–60 g absolutem Alkohol 1/2 Stunde lang am Rückflusskühler, filtrirt (A.) dann und wäscht den Rückstand mit Alkohol und dann mit heissem Wasser aus, so erhält man einen gelben Rückstand (ca. 20%). Letzterer bildet zarte, lebhaft gelbe, grünlich fluorescirende Nadelchen, schmilzt erst oberhalb 300<sup>o</sup> unter Dunkelfärbung, ist schwer oder nicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln, löslich in heissem Phenol, sublimirbar und giebt mit Schwefelsäure eine rothgelbe, gelbroth fluorescirende Lösung, welche mit einer Spur salpetersäure successive grün, indigblau, violett, feurigroth wird. Die neue Verbindung ist Tetramethoxyldiphtalyl



Diese Constitution liess sich in zwiefacher Art erweisen: 1) wurde nach einer in der Phtalsäurereihe zur Bereitung von Diphtalyl anwendbaren Methode das Tetramethoxyldiphtalyl (und zwar durch Reduction von Hemipinsäureanhydrid mit Zinkstaub und Eisessig) bereitet und mit vorliegender Substanz identisch befunden; 2) wurde aus der der Opiansäure entsprechenden Phtalaldehydsäure auf analogem Wege (mit absolut alkoholischem Kali) Diphtalyl gewonnen (vergl. Gräbe und Landriset, *diese Berichte* XXIV, 2296). Tetramethoxyldiphtalyl wird 1) durch Jodwasserstoffsäure verwandelt in Tetroxydiphtalyl  $\text{C}_{16}\text{H}_8\text{O}_8$ , (schwer lösliche, gelbe, mikroskopische Nadeln, welche bei 300<sup>o</sup> sich schwärzen, aber noch nicht schmelzen), 2) durch alkoholisches Kali in das Salz der Tetramethoxyldiphtalylsäure  $[(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CO}_2\text{H})\text{CO}]_2$  übergeführt; diese Säure bildet mikroskopische Blättchen, welche bei 220<sup>o</sup> zu zerfallen beginnen, erst bei 270<sup>o</sup> völlig schmelzen, und sich kaum in Wasser, leicht in Aceton lösen; sie liefert das Salz  $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_{10}\text{Ba} + 3\text{H}_2\text{O}$  (orange gelbe Krystalle), ein Dihydrazon  $\text{C}_{32}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{O}_8$  in orange gelben Flocken, welche sich bei ca. 90<sup>o</sup> unter Gasentwicklung zersetzen, und wird beim Erhitzen auf 250<sup>o</sup> nach der Gleichung  $2\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_{10} = \text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_8 + 2\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_5 + 2\text{H}_2\text{O}$  in Hemipinsäure und Tetramethoxyldiphtalyl gespalten. Durch Kochen des Tetramethoxyldiphtalyls mit viel alkoholischem Kali, bis eine dunkelcarminrothe Färbung eingetreten ist, erhält man  $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_{11}$ , anscheinend Tetramethoxyldiphtalylbenzhydroltricarbonsäure,  $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_2 \cdot (\text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , welche mit Aether extrahirt einen Syrup darstellt, bald zu Krystallen vom Schmp. 140<sup>o</sup> erstarrt

und ein Salz  $(C_{20}H_{17}O_{11})_2Ba_3 + 5aq.$  (Nadeln) liefert. Bei der Kalis-  
schmelze entsteht aus dem Tetramethoxyldiphtalyl anscheinend Methyl-  
norhemipinsäure. — Aus dem alkoholischen Filtrat (A.) vom Tetra-  
methoxyldiphtalyl liessen sich neutraler Hemipinsäureester (Schmp. 71°)  
ferner bei 204° schmelzende Nadeln, welche anscheinend Tetrameth-  
oxylhydrodiphtalyl,  $C_{20}H_{18}O_8$ , darstellten, isoliren. Gabriel.

**Ueber die Reactionsproducte von Benzylamin und Glycol-  
chlorhydrin**, von Guido Goldschmidt und R. Jahoda (*Monatsh.*  
*f. Chem.* 12, 81—85). Verfasser haben ihre Absicht, aus den ge-  
nannten Körpern nach der Gleichung  $C_6H_5 \cdot CH_2NH_2 + C_2H_4Cl(OH)$



erreicht. Es bildet sich vielmehr, wenn man das Gemisch erst auf  
dem Wasserbade und dann auf 150° erhitzt, neben Krystallen von salz-  
saurem Benzylamin eine amorphe gelbe Masse. Letztere stellt an-  
scheinend unreines Oxäthylbenzylaminchlorhydrat dar, denn es geht  
durch 5stündiges Erhitzen mit Salzsäure (bei 0° gesättigt) auf 170°  
in salzsaures Chloräthylbenzylamin  $C_6H_5CH_2 \cdot NH \cdot C_2H_4Cl$ , HCl  
(aus Alkohol in Nadeln vom Schmp. 192°) über. Wird dies Salz mit  
Vitriolöl oder Chlorzink im offenen oder geschlossenen Gefäss erhitzt,  
so gewinnt man flüchtige Basen, welche anscheinend Benzylamin und (in  
dem oberhalb 230° siedenden Antheil) eine Base  $C_{11}H_{15}NO$  enthalten.

Letztere ist anscheinend Benzylmorpholin  $C_7H_7 \cdot N \left\langle \begin{array}{l} C_2H_4 \\ C_2H_4 \end{array} \right\rangle O$ ,  
liefert ein Chlorhydrat (Schmp. 200°) und ein in Alkohol sehr schwer  
lösliches rothgelbes Chloroplatinat, welches sich bei 192° zersetzt.

Gabriel.

**Ueber die Methylenderivate des Harnstoffes und Thioharn-  
stoffes**, von Franz v. Hemmelmayr (*Monatsh. f. Chem.* 12, 89—97).  
»Chlormethylalkohol« von der Firma Mercklin und Lösekann,  
welches, durch Fractioniren im luftverdünnten Raume gereinigt, den  
Sdp. 68° (unter gewöhnlichem Drucke) zeigte, lieferte mit Thioharn-  
stoff zusammengebracht unter freiwilliger Erhitzung eine zähe, beim  
Erkalten erstarrende Masse. Letztere gab beim Erwärmen mit Wasser  
eine klare Lösung, aus der sich beim weiteren Erwärmen weisse

Flocken von Methylenthioharnstoff  $C_2H_4N_2S \left( CS \left\langle \begin{array}{l} NH \\ NH \end{array} \right\rangle CH_2 \right)$

resp.  $NH \cdot C \left\langle \begin{array}{l} S \\ NH \end{array} \right\rangle CH_2$ ) abschieden. Diese Substanz ist amorph,

fast völlig unlöslich in den üblichen Lösungsmitteln, und wird beim  
Lösen in starken Mineralsäuren gespalten in Thioharnstoff und Form-  
aldehyd. — Aus Harnstoff und Chlormethylalkohol wird Methyl-

harnstoff  $C_2H_4N_2O$  als blendend weisses, lockeres Pulver erhalten, welches sich gleichfalls äusserst schwer in den üblichen Lösungsmitteln löst und durch Säuren in Harnstoff und Formaldehyd zerfällt.

Gabriel.

Zur Kenntniss des Harzes von *Doona zeylanica* Thw., von Eduard Valenta (*Monatsh. f. Chem.* 12, 98—106). Dies schöne dem Damar ähnliche Harz hat die Dichte 1.1362 bei  $17.5^\circ$ , löst sich in den üblichen Mitteln, giebt mit ihnen harte und glänzende Lacke, und lässt sich durch geeignete Lösungsmittel in 3 verschiedene Harze zerlegen nämlich: 1.  $\alpha$ -Harz, welches sauren Charakter trägt; es geht in Lösung, wenn das Doonaharz mit 4—5 Th. Alkohol von 90 pCt. bei  $30\text{--}35^\circ$  digerirt wird; das  $\alpha$ -Harz ist gelb, schmilzt bei  $115^\circ$ , hat die Formel  $C_{24}H_{39}O_2$ , braucht 23 mg KOH pro 1 g zur Neutralisation, hat die Jodzahl 60 und bildet 65 pCt. des Doonaharzes. 2.  $\beta$ -Harz wird dem bei Bereitung des  $\alpha$ -Harzes verbleibendem Antheil des Doonaharzes mit Aether entzogen, und aus dieser Lösung mit Alkohol flockig gefällt; es erweicht bei  $120^\circ$ , schmilzt zwischen  $150\text{--}160^\circ$  und hat die Formel  $C_{21}H_{33}O$ . 3.  $\gamma$ -Harz ist unlöslich in Alkohol und Aether, und hat die Zusammensetzung  $C_{31}H_{49}O$ . Der Antheil des  $\beta$ - resp.  $\gamma$ -Harzes im Doonaharz beträgt 15 resp. 20 pCt.

Gabriel.

Ueber die Umwandlung der Maleinsäure in Fumarsäure von Z. H. Skraup (*Monatsh. f. Chem.* 12, 107—145). J. Wislicenus fasst den Uebergang der Maleinsäure in Fumarsäure als einen Specialfall jener grossen Zahl von Umlagerungen auf, bei welchen intermediär Additionsproducte entstehen: Maleinsäure und Salzsäure z. B. sollen Chlorbernsteinsäure geben und diese nach stereochemischer Drehung in Salzsäure und Fumarsäure zerfallen. Gegen diese Annahme haben Anschütz und Fittig eingewandt, dass die in mehreren Fällen angenommenen intermediären Producte (z. B. Chlorbernsteinsäure) unter den gegebenen Bedingungen beständig sind. Verfasser ist der Frage nach dem Verlauf der Umlagerung in der Weise näher getreten, dass er theils neue, theils ältere Reactionen, durch welche die Umwandlung stattfindet, qualitativ und quantitativ verfolgt hat. Aus den Ergebnissen sei Folgendes angeführt. Die Umwandlung der Malein- in Fumarsäure gelingt unter dem Einflusse der Säuren (und zwar wahrscheinlich der meisten), von Wasser, sie ist durch nebenher laufende chemische Prozesse möglich. (s. unten), Sehr verdünnte Säuren (halbnormale) wirken so langsam, dass kein sicherer Nachweis möglich war; concentrirte wirken äusserst ungleich, nicht immer abhängig von ihrer Stärke und sicher unabhängig von ihrem Leitungsvermögen. Maleinsäure, mit Wasser unter Druck erhitzt, giebt Fumarsäure, wobei zwar Aepfelsäure, aber nicht als intermediäres Product auftritt, da letztere unter analogen Bedingungen

nicht in Fumarsäure übergeht. Und doch spielen bei der Umwandlung Additionsproducte (wie z. B. die Aepfelsäure etc.) eine wichtige Rolle, denn es hat sich »gezeigt, dass die beiden Vorgänge, nämlich die Umlagerung der Maleinsäure und der Uebergang in die gesättigte Verbindung, stets parallel verlaufen. Demnach vermittelt letztere katalytisch die Umlagerung. Solche katalytische Wirkung ist auch bei Processen zu beobachten, bei welchen die Maleinsäure wohl umgelagert, aber sonst chemisch nicht verändert wird. So bei der Zerlegung maleinsaurer Salze durch Schwefelwasserstoff«, durch welchen zwar der grösste Theil der Säure als Maleinsäure, ein kleiner Theil, (dessen Betrag mit der Natur des Metalls in directer Beziehung steht), aber als Fumarsäure abgeschieden wird. Letzterer Vorgang lässt sich nicht im Sinne der Hypothese von Wislicenus erklären, da Schwefelwasserstoff auf Maleinsäure so gut wie ohne Wirkung ist, ebenso wie Schwefelwasserstoff und Schwefligsäure. »Wirken aber Schwefelwasserstoff und Schwefligsäure auf Maleinsäure, so entsteht viel Fumarsäure. Besondere Versuche haben festgestellt, dass auch die labilsten additionellen Verbindungen von Maleinsäure mit einem der beiden Gase keinerlei Einfluss haben können.« Die verschiedenen Prozesse, welchen die Umwandlung der Maleinsäure zuzuschreiben ist, und denen ein katalytischer Einfluss zukommt, »haben bloss das gemein, dass sie Aenderungen der chemischen Energie herbeiführen und, soweit ein Urtheil möglich ist, exothermisch verlaufen. Der Uebergang der Maleinsäure in Fumarsäure ist aber auch exothermisch und demzufolge sind ähnliche Vorstellungen, wie über die Darstellung von Jodwasserstoffsäure aus Jod und Schwefelwasserstoff, hier unannehmbar.

Gabriel.

**Zur Theorie der Doppelbindung**, von Z. d. H. Skraup, (*Monatsh. f. Chem.* 12, 146—150). Verfasser versucht die unmittelbare Umlagerung der Maleinsäure in Fumarsäure (vgl. d. vorangehende Referat) auf Grund räumlicher Vorstellungen zu erklären, die sich nicht in der Kürze wiedergeben lassen.

Gabriel.

**Ueber die Oxydation der Natriumalkoholate durch den Sauerstoff der Luft**, von Franz v. Hemmelmayr (*Monatsh. f. Chem.* 12, 151—159). Verfasser leitete trockene Luft bei Temperaturen von 100—210° über trockenes Natriummethyolat bzw. -Aethylat bzw. Amylat. Dabei ergab sich, dass alle Alkoholate noch Alkohol abgeben, und dass die dem Alkohol entsprechende Fettsäure (aber auch Ameisensäure, Kohlensäure und etwas Oxalsäure) gebildet wird. Die Menge der entstandenen Fettsäure überstieg niemals bedeutend die Hälfte des Betrages, welcher zur Bindung des vorhandenen Natriums erforderlich war.

Gabriel.

Zur Kenntniss des Euxanthons, von J. Herzig (*Monatsh. f. Chem.* 12, 161—171). Dem Verfasser ist der Parallelismus aufgefallen, welchen die Eigenschaften der Quercetinderivate (*diese Berichte* XXII, Ref. 683) mit den Reactionen der Körper der Euxanthongruppe aufweisen, und theilt über diesen Gegenstand folgende

Beobachtungen mit. Euxanthon,  $\text{OH} \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \left\langle \begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array} \right\rangle \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{OH}$ , sowie

Quercetin liefern, obwohl beide gelb, farblose Acetylverbindungen. Aethyl-euxanthon (gelbe Nadeln vom Schmp. 144—145°) liefert, obgleich es ein Hydroxyl enthält, ähnlich dem Aethylquercetin, eine schon durch Wasser zersetzliche Kaliumverbindung und ein farbloses Acetylproduct (Schmp. 180—182°). — Verfasser hat ferner gefunden, dass Diäthyl-euxanthon durch alkoholisches Kali in die obige Monoäthylverbindung übergeführt wird, dagegen durch concentrirte Schwefelsäure (in 3 Stunden bei 100°) sich in ein isomeres Monoäthyl-euxanthon verwandelt, welches farblose Nadeln vom Schmp. 223 bis 225° bildet und sich leicht selbst in verdünnter Kalilauge löst.

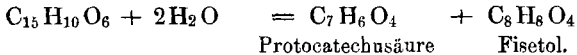
Gabriel.

Studien über Quercetin und seine Derivate [VI. Abhandlung], von J. Herzig (*Monatsh. f. Chem.* 12, 172—176). Moleculargewichtsbestimmungen nach Beckmann, welche Verfasser mit dem Quercetin und Acetyläthylquercetin vorgenommen hat, zeigen, dass die Formel des Quercetins =  $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_7$  (nicht doppelt so gross, *diese Berichte* XXI, Ref. 662) ist; für Rhamnetin (l. c.) ergibt sich hiernach die Formel  $\text{C}_{15}\text{H}_9(\text{CH}_3)\text{O}_7$  = Methylquercetin.

Gabriel.

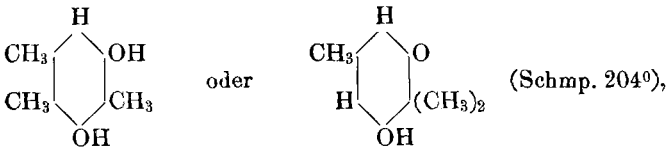
Studien über Quercetin und seine Derivate [VII. Abhandlung], von J. Herzig (*Monatsh. f. Chem.* 12, 177—190). Verfasser hat die Untersuchung des Fisetins (*diese Berichte* XIX, 1734) wieder aufgenommen; die diesem Körper zugeschriebene Formel  $\text{C}_{23}\text{H}_{16}\text{O}_9$  (=  $\text{C}_{23}\text{H}_{10}\text{O}_3(\text{OH})_6$ ) unterscheidet sich von der älteren Formel des Quercetins  $\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{O}_{11}$  durch einen Mindergehalt an  $\text{C O}_2$ , während die Reactionen dahin zu deuten sind, dass das Quercetin ein Dioxyfisetin sei. Die vorliegende Untersuchung hat für Fisetin die Formel  $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_6$  =  $\text{C}_{15}\text{H}_6\text{O}_2(\text{OH})_4$  ergeben, so dass also das Quercetin  $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_7$  (vergl. das vorangeh. Referat) als Oxyfisetin erscheint. Acetylfisetin  $\text{C}_{15}\text{H}_6\text{O}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_4$  schmilzt bei 196—199°, Methylfisetin  $\text{C}_{15}\text{H}_6\text{O}_2(\text{OCH}_3)_4$  bildet weisse (nicht gelbe, l. c.) Nadeln vom Schmp. 151—153°, ebenso Aethylfisetin  $\text{C}_{15}\text{H}_6\text{O}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_4$  (Schmp. 106—108°). In alkoholischer Lösung oxydirt sich Fisetin durch die Luft zu Protocatechusäure und Resorein (analog dem Quercetin [= Oxyfisetin], welches unter diesen Umständen Protocatechusäure und Phloroglucin giebt). Aethylfisetin liefert beim Kochen mit alkoholischem Kali Diäthylprotocatechusäure und Aethylfisetol

$C_8H_6O_2(O_2C_2H_5)_2$  (aus verdünntem Alkohol in Nadeln vom Schmp. 42—44°), welches mit Kali und Jodäthyl in  $C_8H_5O(O_2C_2H_5)_3$  (Nadeln vom Schmp. 66—68°) übergeht. In analoger Weise wird Methylfisetin durch alkoholisches Kali in Dimethylprotocatechusäure und Methylfisetol  $C_8H_6O_2(OCH_3)_2$  (Nädelchen vom Schmp. 66—68°) zerlegt; der Methyläther des letzteren,  $C_8H_5O(OCH_3)_2$ , bildet Nadeln vom Schmp. 62—63°, der Aethyläther  $C_8H_5O(O_2C_2H_5)(OCH_3)_2$  hat den Schmp. 60—62°. — Demnach zerfällt Fisetin in seinen Alkylderivaten durch alkoholisches Kali gemäss der Gleichung:

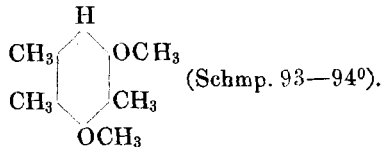


Letzteres enthält 3(OH) und ist — wie die Kalischmelze seines oben genannten Aethylderivates zeigte — ein Resorcinderivat.                  Gabriel.

**Methylierung des symmetrischen Orcins**, von Alfred Kraus (*Monatsh. f. Chem.* 12, 191—204). Durch frühere Arbeiten von Herzig und Zeisel (*diese Berichte* XXIII, Ref. 650, 656) ist die Regel bestätigt worden, nach welcher aus mehratomigen Phenolen, welche mindestens 2 Hydroxyle in Metastellung enthalten, in alkalischer Lösung durch Behandlung mit Jodalkyl die Aether theilweise gar nicht (wie beim Phloroglucin), theilweise nicht ausschliesslich (wie beim Resorcin und Orcin) entstehen, und dass in solchen Fällen immer Alkyl direct an Kohlenstoff tritt. Durch die vorliegende Arbeit über die Einwirkung von Kali und Jodmethyl auf Orcin wird jene Regel im Wesentlichen bestätigt. Verfasser erhielt nämlich ein in Kali lösliches, krystallisirtes Dimethylorcine



und aus dem in Kali unlöslichen Antheile des Reactionsproductes durch Fractionirung im Vacuum und Abkühlung der höher siedenden Antheile ein krystallisirtes Tetramethylorcine



Aus einer nächst niedrigeren Fraction konnte durch Jodwasserstoffsäure ein zweites methoxylfreies Dimethylorcine in Krystallen vom Schmp. 156° gewonnen werden; in den niedrigsten Fractionen liess sich durch sein Dibromsubstitutionsproduct die Anwesenheit des

gewöhnlichen Orcindimethylesters  $C_6H_3(CH_3)(OCH_3)_2$  darthun und durch eine Methoxylbestimmung die Gegenwart einer methoxylärmeren Substanz erkennen.

Gabriel.

**Ueber das Gentisin (I)**, von St. v. Kostanecki (*Monatsh. f. Chem.* 12, 205—210). Gentisin,  $C_{14}H_{10}O_5$ , wird durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure unter Austritt von Methyl in Gentisein,  $C_{13}H_8O_5$ , verwandelt, welches aus verdünntem Alkohol in strohgelben Nadelchen vom Schmp.  $315^{\circ}$  mit  $2 H_2O$  krystallisirt, bei  $100^{\circ}$  wasserfrei wird, mit Alkali rein gelbe Lösungen giebt und ein Triacetylproduct,  $C_{13}H_5O_2(C_2H_3O_2)_3$  (aus Eisessig in weissen Nadeln vom Schmp.  $226^{\circ}$ ), liefert. Gentisein färbt — im Gegensatz zum Gentisin — mit Thonerde gebeizte Baumwolle hellgelb (vergl. das folgende Referat). Siehe auch *diese Berichte* XXIV, 1894.

Gabriel.

**Ueber das Gentisin (II)**, von St. v. Kostanecki und E. Schmidt (*Monatsh. f. Chem.* 12, 318—322). Gentisin sowohl wie Gentisein (s. vorangeh. Referat) liefern bei der Behandlung mit Jodmethyl und methylalkoholischem Kali dasselbe Product,  $C_{13}H_5O_2(OCH_3)_2OH$ , (Gentiseindimethyläther, Gentisinmonomethyläther), welches aus Eisessig in hellgelben Nadeln vom Schmp.  $167^{\circ}$  krystallisirt und ein Monoacetylproduct,  $C_{13}H_5O_2(OCH_3)_2(OC_2H_3O)$ , in weissen Nadeln vom Schmp.  $189^{\circ}$  giebt. Die schwer löslichen Alkalisalze des Aethers werden durch Zusatz von verdünntem Alkali zu einer alkoholischen Lösung des Aethers als gelbe Niederschläge erhalten.

Gabriel.

**Ueber die Eigenschaften des  $\alpha$ -m-Xylylhydrazins und seine Einwirkung auf Acetessigester**, von Alfred Klauber (*Monatsh. f. Chem.* 12, 211—220).  $\alpha$ -m-Xylylhydrazin (*diese Berichte* XXIII, Ref. 650) färbt sich in benzolischer Lösung an der Luft grün, liefert ein Chlorhydrat mit 2 Mol. Krystallwasser und setzt sich mit Acetessigester um zu einer Substanz,  $C_{32}H_{34}N_4O_4$ , vom Schmp.  $203^{\circ}$ . Letztere giebt durch Reduction mit Natrium in alkoholischer Lösung neben viel Harz Xylylmethylpyrazolon,  $C_{12}H_{14}N_2O$ , welches auch beim Erhitzen der Substanz  $C_{32}H_{34}N_4O_4$  mit verdünntem Alkali oder besser Salzsäure auf  $140^{\circ}$  entsteht. Durch Jodmethyl und Methylalkohol geht die Substanz  $C_{32}H_{34}N_4O_4$  bei  $130^{\circ}$  in Xylylantipyrin über.

Xylylmethylpyrazolon,  $C_{12}H_{14}N_2O$ , bildet Nadeln vom Schmp.  $159^{\circ}$ ;  $(C_{12}H_{14}N_2O \cdot HCl)$  zersetzt sich bei  $185^{\circ}$ ;  $[C_{12}H_{14}N_2O]_2 H_4FeCy_6$ . — Xylylantipyrin,  $C_{13}H_{16}N_2O$ , Nadeln vom Schmp.  $113^{\circ}$ , liefert das Salz  $C_{13}H_{16}N_2O \cdot HCl + 2 H_2O$ , welches sich bei  $112^{\circ}$  zersetzt und durch Alkalinitrit in Xylylnitrosoantipyrin (grüne, metallisch glänzende Nadeln) übergeht.

Gabriel.



**Oxydationsversuche in der Chinolinreihe**, von G. v. Georgevics (*Monatsh. f. Chem.* 12, 304—317). Verfasser hat folgende Resultate erhalten. 1. Chinolin und seine im Benzolkern substituirten Derivate geben nicht unter allen Umständen mit Chamäleon Chinolinsäure: so entsteht letztere weder in concentrirter schwefelsaurer Lösung aus *o*- und *p*-Chinolinbenzcarbonsäure und *p*-Toluchinolin noch unter anderen Umständen in saurer Lösung aus *p*-Toluchinolin und *p*-Chinolinbenzcarbonsäure. 2. Der Oxydationsverlauf hängt ab a) von den Versuchsbedingungen: so wird aus Chinolin in concentrirter schwefelsaurer Lösung Chinolinsäure, in verdünnter schwefelsaurer Lösung *m*-Chinolinbenzcarbonsäure erhalten; b) von der Stellung der Substituenten: so wird in concentrirt schwefelsaurer Lösung aus *o*-Chinolinbenzcarbonsäure eine kleine Menge Chinolinsäure, aus *a*- und *p*-Chinolinbenzcarbonsäure keine Spur Chinolinsäure erhalten; 3. von der Natur der Substituenten: so wird *p*-Chinolinbenzcarbonsäure in alkoholischer Lösung leicht und völlig zu Chinolinsäure und einer Carbonsäure des Nitrobenzols (Schmp. 226—227°), dagegen die entsprechende Sulfosäure trotz eines kleinen Ueberschusses an Oxydationsmittel nicht vollständig oxydirt, da letzterenfalls ein tieferer Eingriff (Bildung von Oxalsäure) erfolgt.

Gabriel.

**Ueber das Vorkommen von Xylose lieferndem Gummi**, von A. Voswinkel (*Pharm. Centralh.* 1891, N. F. VII, No. 36, S. 505). Der Verfasser hat in dem Fruchtkörper des Eierpilzes eine gummiartige Substanz nachgewiesen, welche mit dem von Wheeler und Tollens (*Lieb. Ann.* 1889, 254 und 304) untersuchten Holzgummi identisch ist. Die Identität wurde durch Ueberführung des Körpers in Furfurol und in Xylose, sowie durch die Phloroglucinreaction dargethan. Die Verbreitung von Xylose gebendem Kohlenhydrat scheint hiernach eine allgemeinere zu sein.

Will.

**Ueber das Epichloramin**, von R. Schiff, (*Gazz. chim.* XXI, 2, 1—6). Werden gleiche moleculare Mengen von Epichlorhydrin und Acetessigäther mit überschüssigem alkoholischem Ammoniak einige Zeit stehen gelassen, so tritt bald unter Erwärmung eine Reaction ein, welche man durch viertelstündiges Erwärmen auf dem Wasserbade beendet. Auf Wasserzusatz scheidet sich aus dem Reactionsproduct ein farbloses Oel ab, welches bald zu nadelförmigen Krystallen erstarrt. Dieselben haben die Zusammensetzung  $C_9H_{16}NO_3Cl$ ; es haben sich je ein Molekül der auf einander wirkenden Körper unter Austritt eines Moleküls Wassers verbunden. Die Substanz ist leicht löslich in Alkohol, sehr viel schwerer in siedendem Wasser; sie schmilzt bei 95° und löst sich leicht in Säuren; vermeidet man dabei eine Steigerung der Temperatur, so fällt sie auf Alkalizusatz unverändert wieder

aus. Setzt man bei der Darstellung des Körpers die Erhitzung auf dem Wasserbade zu lange fort, so scheidet sich ein amorphes, unlösliches Pulver von der Zusammensetzung  $C_{12}H_{27}N_3Cl_2O_4$  aus, welches allem Anscheine nach identisch ist mit dem Hemichlorhydramid von Rebooul und dem Chlorhydrenimid von Claus (*Lieb. Ann.* 126, 30) ist. Setzt man zu einer warmen, alkoholischen Lösung des Körpers  $C_9H_{16}NO_3Cl$  eine alkoholische Lösung von Oxalsäure, so entsteht ein krystallinischer, in warmem Wasser leicht löslicher Niederschlag vom Schmelzpunkt  $183-184^\circ$ , welcher das oxalsaure Epichloramin,  $(C_3H_8NOCl)_2(CO_2H)_2$ , darstellt. Es ist also aus der ursprünglichen Substanz, welcher wahrscheinlich die Constitution  $CH_2Cl \cdot CHOH \cdot CH_2N = C \cdot (CH_3)CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  zukommt, Acetessigäther abgespalten worden, wie sich leicht nachweisen lässt, und es ist Epichloramin,  $CH_2Cl \cdot CHOH \cdot CH_2NH_2$ , entstanden. Durch warme Salzsäure erhält man in einer der oben genannten analogen Reaction salzsaures Epichloramin, welcher gut krystallisirt und in Wasser sehr leicht löslich ist. Die Darstellung der freien Base gelang bisher nicht.

Foerster.

Ueber die Oxime des Chlorals und des Butylchlorals, von R. Schiff und N. Tarugi (*Gazz. chim.* XXI, 2, 6—12). Die bisher nicht dargestellten Oxime des Chlorals und des Butylchlorals werden leicht erhalten. Erhitzt man die Lösung von Chloralhydrat und Hydroxylaminchlorhydrat zum Sieden, so wird sie trübe und es scheidet sich, wenn man nun das Erwärmen unterbricht, ein Oel von durchdringendem, chlorähnlichem Geruch ab, aus dem jedoch Chloraloxim nicht in reiner Form gewonnen werden konnte. Butylchloraloxim erhält man, wenn man kochendes Wasser auf ein Gemenge von salzsaurem Hydroxylamin und Butylchloralhydrat giesst, oder besser, wenn man die kalte Lösung des ersteren mit Butylchloralhydrat einige Tage unter öfterem Umschütteln bei gewöhnlicher Temperatur stehen lässt. Das Oxim ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, Wasser ausgenommen, leicht löslich, aus Ligroin krystallisirt es in grossen Octaëdern, Schmp.  $65^\circ$ . Mit Essigsäureanhydrid mässig erwärmt, giebt das Oxim ein aus Spiritus krystallisirendes Acetylderivat vom Schmp.  $63-64^\circ$ . Erwärmt man das Oxim zu lange mit Essigsäureanhydrid, so findet eine theilweise Zersetzung unter Entwicklung von Blausäure und Salzsäure statt. Alkalien entziehen dem Butylchloraloxim allmählich sein Chlor; die Substanz wird erst grün, indem ein starker Geruch nach unterchloriger Säure auftritt, und geht schliesslich in ein gelbes Pulver von der Zusammensetzung  $C_8H_{12}Cl_3N_2O_3$  über. Versetzt man die mit Bleioxyd vermischte alkoholische Lösung des Oxims mit einigen Tropfen Eisessig und digerirt bei gewöhnlicher Temperatur bis kein Bleioxyd mehr in Blei-

chlorid übergeht, so ist gleichzeitig das Oxim des Dichlorcrotonaldehyds,  $\text{CH}_3\text{C} \cdot \text{Cl} = \text{C} \cdot \text{Cl} \cdot \text{CH} \cdot \text{NOH}$  entstanden, eine gut krystallisirte Substanz, welche bei  $158^\circ$  unter Zersetzung schmilzt.

Foerster.

**Ueber die Constitution des Cymols**, von M. Fileti (*Gazz. chim.* XXI, 2, 95—98). Die Versuche, durch welche Widmann (*diese Berichte* XXIV, 439) bewiesen hat, dass das Cymol kein Normalpropyl-, sondern ein Isopropyltoluol ist, werden theilweise wiederholt und vollauf bestätigt.

Foerster.

**Ueber einige Derivate des Carvacrols**, von G. Mazzara und G. Plancher (*Gazz. chim.* XXI, 2, 155—157). Carvacrolchinonoxim (Nitrosocarvacrol) erhält man in befriedigender Ausbeute, wenn man ähnlich wie Walker bei der Herstellung des Nitrosophenols verfährt, und auf 50 g Carvacrol und 15 g Natron, die in möglichst wenig Alkohol gelöst sind, 35 g Amylnitrit unter Eiskühlung einwirken lässt. Nach dem freiwilligen Verdunsten des Alkohols nimmt man den Rückstand mit viel Wasser auf, filtrirt, fällt mit Schwefelsäure, löst den Niederschlag in Ammoniak, fällt ihn auf's Neue mit Schwefelsäure und krystallisirt aus Benzol um. — Diacetylamidoäthenylamidocarvacrol erhält man, wenn Monoacetylamidoäthenylamidocarvacrol mit Essigsäureanhydrid auf  $180$ — $190^\circ$  erwärmt wird; dasselbe krystallisirt aus Alkohol in Tafelchen vom Schmp.  $123$ — $125^\circ$ . — Acetyldinitrocarvacrol entsteht, wenn Dinitrocarvacrol einige Stunden mit Acetylchlorid am Rückflusskühler gekocht wird. Aus heissem Alkohol scheidet sich der Körper als Oel ab, welches bald erstarrt. Aus Petroleumäther krystallisirt er in Rhomboëdern vom Schmp.  $72^\circ$  bis  $73^\circ$ . Die den beiden eben beschriebenen Verbindungen entsprechenden Thymolderivate sind bereits bekannt; sie schmelzen bezw. bei  $92$ — $94^\circ$  und bei  $85^\circ$ .

Foerster.

**Untersuchungen über Carbazacridine. II. *ms*-Methylcarbazacridin**, von D. Bizzarri (*Gazz. chim.* XXI, 2, 158—163). In ganz ähnlicher Weise wie das *ms*-Phenylcarbazacridin (*diese Berichte* XXIII, Ref. 562) entsteht das *ms*-Methylcarbazacridin. Man erhitzt 8 g Carbazol mit 7 g Eisessig und 15 g geschmolzenem Chlorzink 8 Stunden im Rohr auf  $150$ — $155^\circ$ , lässt den absolut alkoholischen Auszug des Reactionsproductes in concentrirtes Ammoniak fließen, verdünnt stark mit Wasser, wäscht und trocknet den Niederschlag, den man nun heissem Alkohol extrahirt. Die sich aus dem Filtrat ausscheidende Substanz wird aus Eisessig, Alkohol und Benzol zur Entfernung des schwerer löslichen Carbazols fractionirt krystallisirt. Sie bildet ein weisses Pulver, welches in Wasser und Ligroin unlöslich, in den anderen gewöhnlichen Lösungsmitteln ziemlich schwer löslich ist und aus diesen in sehr kleinen Blättchen kry-

stallisirt. Der Körper schmilzt bei 175—178° und zersetzt sich bei höherer Temperatur. Seine Lösung in Eisessig ist kirschroth gefärbt; die alkoholische Lösung zeigt auf Zusatz von Salzsäure eine schön orangerothe Farbe mit blauem Dichroismus. Der Körper ist ebenso wie das Phenylcarbazacridin eine schwache Base, deren Salze — zumeist blaue Blättchen — nur bei Gegenwart von überschüssiger Säure beständig sind. Beim Behandeln der essigsauen Lösung mit Zinkstaub entfärbt sich letztere, indem eine dem entsprechenden Derivat in der Phenylreihe analoge Hydroverbindung entsteht, welche aus Alkohol als weisses, krystallinisches Pulver vom Schmp. 206° ausfällt; Säuren verwandeln sie rasch in die ursprüngliche Base zurück. Das *ms*-Methylcarbazacridin entsteht auch in kleiner Menge, wenn man Acetylcarbazol mit Zinkchlorid auf 150—155° im Oelbade erhitzt; es verhält sich also in allen Stücken dem *ms*-Phenylcarbazacridin ähnlich.

Foerster.

**Ueber die Constitution der Aethylpyrrole**, von C. U. Zanetti (*Gazz. chim.* XXI, 2, 166—173). Verf. wendet die vor Kurzem von ihm zur Bestimmung der Constitution von homologen Pyrrolen angegebene Methode (*diese Berichte* XXIV, Ref. 649) auf die Aethylpyrrole an. Das nach den Angaben von Dennstedt (*diese Berichte* XXIII, 2562) durch Ueberleiten von Alkohol- und Pyrroldämpfen über erhitzten Zinkstaub erhaltene *c*-Aethylpyrrol wurde in seine Oximverbindung umgewandelt, indem seine alkoholische Lösung mit 2 Mol. salzsaurem Hydroxylamin und 1 Mol. Soda 6 Stunden gekocht wurde. Das rohe Oxim wird in Kalilauge gelöst und, nachdem unangegriffenes Aethylpyrrol durch Aether entfernt und die Lösung mit Kohlensäure gesättigt ist, mit Aether ausgeschüttelt. Aus der ätherischen Lösung erhält man zwei isomere Dioxime; in kleiner Menge ein schwerer lösliches vom Schmp. 134—135° und ein zweites leichter löslich vom Schmp. 84—85°. Das letztere geht beim Kochen mit 30 procentigem alkoholischen Kali in eine Säure über, welche, nachdem sie in geeigneter Weise dem Reactionsproducte durch Aether entzogen ist, einen dicken, nicht erstarrenden Syrup bildet. Derselbe löst sich in Alkalicarbonaten unter Aufbrausen, giebt mit Eisenchlorid eine violette Färbung und verbindet sich mit Phenylhydrazin zu einem nicht krystallisirenden Hydrazon. Aus der Analyse des Silbersalzes ergibt sich für die Säure die Formel einer Propionylpropionsäure; da dieselbe aber mit der von Oppenheim und Hellon und später von Hantzsch und O. Wohlbrück studirten Propionylpropionsäure nicht identisch ist, so dürfte ihr die normale Constitution  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$  zukommen. Das Ammoniumsalz der Säure giebt im Bleizuckerlösung einen im Ueberschuss des Fällungsmittels sehr löslichen Niederschlag; auf Zusatz von Quecksilberchlorid bleibt die Lösung anfangs klar, bald aber trübt sie sich und wird gelatinös;

das Silbersalz fällt aus sehr concentrirter Lösung als gelblich weisser Niederschlag; Fehling'sche Lösung wird nicht reducirt, Kalk- und Barytlösung wird nicht gefällt. Aus der Entstehung der Säure folgt, dass das dem Dioxim vom Schmp. 84—85° zu Grunde liegende Aethylpyrrol eine  $\alpha$ -Verbindung war; mithin ist das dem Dioxim vom Schmp. 134—135° entsprechende Aethylpyrrol die  $\beta$ -Verbindung; es fehlte an Material, um dies direct zu beweisen. Damit liegt also in dem nach obiger Methode erhaltenen Aethylpyrrol vom Schmp. 163—165° ein Gemenge zweier isomeren vor. Ein Aethylpyrrol vom gleichen Siedepunkte wurde von Dennstedt und Zimmermann (*diese Berichte* XIX, 2189) durch Einwirkung von Paraldehyd auf Pyrrol bei Gegenwart von Zinkchlorid dargestellt; damit identisch erwies sich (*diese Berichte* XXIV, Ref. 203) das von Ciamician und dem Verfasser aus Aethyljodid und Pyrrolkalium dargestellte Aethylpyrrol. Das letztere giebt, und zwar nur in geringer Menge, ein Dioxim, nämlich das vom Schmp. 134—135°; es liegt also hier  $\beta$ -Aethylpyrrol vor, welches ja eben als  $\beta$ -Verbindung nur schwierig mit Hydroxylamin reagirt und daher nur wenig Dioxim giebt (vergl. *diese Berichte* XXIII, 1787). Das *ac*-Diäthylpyrrol reagirt mit Hydroxylamin überhaupt nicht mehr. Aus der Arbeit geht also besonders hervor, dass die verschiedenen Aethylpyrrole vom gleichen Siedepunkte nicht identisch sind.

Foerster.

Ueber die Oxime einiger Ketonensäuren der aromatischen Reihe, von F. Garelli (*Gazz. chim.* XXI, 2, 173—188). Die Oxime der Piperonyl-, der Apiole- und der Anisketonensäure konnten bei früheren Versuchen (*diese Berichte* XXIV, Ref. 154) nicht erhalten werden. Es hat sich aber herausgestellt, dass diese Oxime zwar sehr zersetzlich, aber immerhin nicht allzu schwierig darstellbar sind, und dass die früheren Ergebnisse lediglich deshalb gewonnen wurden, weil jene Oxime unter dem Einfluss der Wärme wie dem von Säuren, besonders aber unter der Einwirkung von überschüssigem salzsauren Hydroxylamin sehr leicht in Nitrile gespalten werden. Was die Oxime der genannten Ketonensäuren im Allgemeinen anbelangt, so sind sie schon in Anbetracht der genannten Spaltung als  $\beta$ -Oxime aufzufassen (vergl. die Untersuchungen von Hantzsch, *diese Berichte* XXIV, 13—61);  $\alpha$ -Oxime konnten in keinem Falle, weder bei der Einwirkung des Hydroxylamins auf die Ketonensäuren bei 0° noch unter dem Einflusse des Acetylchlorids erhalten werden; es verhalten sich also die substituirten Phenylglyoxylsäuren anders als die Phenylglyoxylsäuren selbst und ähnlich der Thiénylglyoxylsäure. Zur Darstellung der Oxime erwies es sich mehrfach als zweckmässig, statt von der freien Ketonensäure von deren Methyläther auszugehen; angesichts des erwähnten Verhaltens von überschüssigem salzsauren Hydroxylamin durfte davon

nie ein Ueberschuss angewendet werden. — Piperonylketonsäuremethyläther, kleine weisse Nadelchen vom Schmp.  $60^{\circ}$ , giebt beim 2 stündigen Erwärmen seiner alkoholischen Lösung mit salzsaurem Hydroxylamin auf dem Wasserbade das entsprechende Oxim, daneben entsteht Piperonylnitril und das Oxim der freien Säure. Die beiden Oxime werden dem Reactionsproducte durch Alkali entzogen; Kohlensäure fällt aus der erhaltenen Lösung das Oxim des Piperonylketonsäuremethyläthers, welches mit Aether extrahirt wird, und aus dem stark concentrirten Filtrate fällt auf Ansäuern mit Salzsäure eine kleine Menge des Piperonylketonsäureoxims. Das erstere Oxim wird am besten gereinigt, wenn man es in Benzol löst und mit wenig Ligroïn fällt; es bildet rosettenartig angeordnete Nadelchen vom Schmp.  $102^{\circ}$ , welche in kaustischen Alkalien löslich, in Alkalicarbonaten unlöslich sind. In alkalischer Lösung geht dieses Oxim langsam in der Kälte, leicht beim Erwärmen auf  $50-60^{\circ}$  in das Piperonylketonsäureoxim über; aus der angesäuerten Lösung wird der Körper durch Aether ausgeschüttelt; durch Lösen in Essigäther und Fällen mit Ligroïn erhält man ihn in kleinen Krystallen, welche bei  $150-151^{\circ}$  unter Zersetzung schmelzen. Denselben Körper kann man auch direct darstellen, wenn man die verdünnte wässerige Lösung der Piperonylketonsäure mit der berechneten Menge von salzsaurem Hydroxylamin kurze Zeit bei  $60-70^{\circ}$  oder 1—2 Tage bei gewöhnlicher Temperatur behandelt. Durch Acetylchlorid geht das Oxim leicht in sein Acetylderivat über (rechtwinklige Prismen vom Schmp.  $139-140^{\circ}$ ), welches beim Verseifen auch bei  $0^{\circ}$  nur in das  $\beta$ -Oxim übergeht, während bei höherer Temperatur zumeist das Nitril entsteht. — Apionketonsäuremethyläther krystallisirt aus Spiritus in Nadeln vom Schmp.  $62^{\circ}$  und giebt fast ausschliesslich das ihm zugehörige Oxim. Man reinigt dasselbe durch wiederholtes Lösen in Benzol und fractionirtes Fällen mit Ligroïn. Das Oxim bildet weisse Krystalle, schmilzt unzersetzt bei  $129^{\circ}$  und giebt beim Verseifen mit verdünnter Kalilauge bei gewöhnlicher Temperatur Apionketonsäureoxim, welches aus Spiritus in silberglänzenden Krystallen erhalten wird. Ein Acetylderivat konnte nicht dargestellt werden, da sowohl Essigsäureanhydrid wie Acetylchlorid das Oxim nur schwierig lösen und nur die Bildung des Nitrils herbeiführen. — Anisketonsäureoxim entsteht durch directe Einwirkung von Hydroxylaminchlorhydrat auf Anisketonsäure bei gewöhnlicher Temperatur oder bei  $50-60^{\circ}$ . Aus Essigäther erhält man den Körper in hübschen Krystallen, welche bei  $145-146^{\circ}$  schmelzen. Beim Acetyliren erhält man in geringer Menge ein bei  $118^{\circ}$  schmelzendes Acetylderivat. Bei der Oxydation von Isosafrol entsteht in geringer Menge neben der von Ciamician und Silber (*diese Berichte* XXIII, 1159) aufgefundenen Piperonylketonsäure auch Dioxymethylenphenylglykol-

säure, welche von jener auf Grund ihrer Schwerlöslichkeit in Benzol getrennt werden kann. Der Schmp. wurde bei  $156^{\circ}$  gefunden, während Lorenz (*diese Berichte* XIV, 793) ihn zu  $152\text{--}153^{\circ}$  angiebt. — Löst man die aus Apiol, Safrol, Anethol, Methyleugenol entstehenden Ketonsäuren in Benzol und fügt etwas Thiophen und concentrirte Schwefelsäure hinzu, so färbt sich letztere intensiv roth; durch Wasser geht die Färbung in Violett und Schmutziggrün über und verschwindet schliesslich. Erwärmt man die Lösung jener Säuren in Phenol mit etwas Schwefelsäure, so entsteht eine vorübergehende blaue Färbung, welche unter Gasentwicklung in intensives Roth übergeht; Wasser fällt die färbenden Substanzen, welche in Alkalien mit weinrother Farbe löslich sind. Beim Erwärmen mit Dimethylanilin und Zinkchlorid geben jene Ketonsäuren grüne Färbungen. Foerster.

**Bemerkungen über die Arbeit von A. Hantzsch: Ueber die Isomerie der Oxime und ihr Vorkommen in der Fettreihe,** von G. Minunni (*Gazz. chim.* XXI, 2, 192—205). Die Einwände, welche A. Hantzsch (*diese Berichte* XXIV, 1192) gegen die vom Verfasser (*diese Berichte* XXIV, Ref. 561) vertretene Ansicht betreffs der Constitution der isomeren Oxime erhebt, sucht Verfasser, zunächst ohne neues experimentelles Material, zurückzuweisen, indem er gleichzeitig neue Stützen für seine Hypothese herbeizuschaffen bestrebt ist. Nach einigen früheren Beobachtungen, sowie nach eigenen, noch nicht publicirten Versuchen des Verfassers gehen in gewissen Fällen  $\alpha$ -Oxime ebenso wie  $\beta$ -Oxime glatt in Nitrile über, was nach der Hypothese des Verfassers sich deuten liesse, nicht aber nach den stereochemischen Anschauungen. Auch für die Beckmann'sche Umlagerung hat Verfasser nach seinen Formeln eine Erklärung. Den Einwand, dass die Hypothese von der Structurverschiedenheit der Oxime drei und nicht die stets nur beobachteten zwei Monoxime voraussetzen liesse, erledigt der Verfasser durch den Hinweis, dass auch die stereochemische Hypothese in vielen Fällen mehr Isomere verlange als bisher wirklich aufgefunden seien. Der Haupteinwand gegen die Structurverschiedenheit der Oxime ergab sich daraus, dass eine solche nur für Benzolderivate möglich erschien, während doch isomere Oxime in der Bernsteinsäurereihe aufgefunden waren. Mit Rücksicht auf diese Thatsachen präcisirt Verfasser seine Ansicht dahin, dass ganz allgemein jede organische Substanz, welche die Kette  $\text{H}=\text{C}-\text{C}=\text{H}$  enthalte, auf Grund der vorhandenen doppelten Bindung Structuränderungen im Sinne der von ihm für die aromatischen Oxime aufgestellten Formeln erleiden könne. Nähere Anwendungen dieser Hypothese besonders in Bezug auf die Oxime der Bernsteinsäurereihe werden nicht gemacht. Foerster.