

5.  $\text{CuFeS}_2 + 2 \text{Fe}_2\text{Cl}_6 = \text{CuCl}_2 + 5 \text{FeCl}_2 + \text{S}_2$ .
6.  $\text{As}_2\text{S}_3 + 5 \text{H}_2\text{O} + 5 \text{Fe}_2\text{Cl}_6 = \text{As}_2\text{O}_5 + 10 \text{FeCl}_2 + 10 \text{HCl} + 3 \text{S}$ .
7.  $\text{Sb}_2\text{S}_3 + 3 \text{Fe}_2\text{Cl}_6 = 2 \text{SbCl}_3 + 6 \text{FeCl}_2 + 3 \text{S}$ .
8.  $\text{SnS} + 2 \text{Fe}_2\text{Cl}_6 = \text{SnCl}_4 + \text{S} + 4 \text{FeCl}_2$ .
9.  $\text{SnS}_2 + 2 \text{Fe}_2\text{Cl}_6 = \text{SnCl}_4 + 2 \text{S} + 4 \text{FeCl}_2$ .
10.  $\text{HgS} + \text{Fe}_2\text{Cl}_6 = \text{HgCl}_2 + \text{S} + \text{FeCl}_2$ ;  $2 \text{HgS} + \text{HgCl}_2 = (\text{HgS})_2 \text{HgCl}_2$ .

Ebenso werden  $\text{Ag}_2\text{S}$ ,  $\text{PbS}$ ,  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ ,  $\text{CoS}$  und  $\text{MnS}$  unter Abscheidung von Schwefel in die entsprechenden Chloride verwandelt.

Schertel.

## Organische Chemie.

Ueber die Verbindungen der Ester ungesättigter Säuren mit den Elementen eines Alkohols, von T. Purdie und W. Marshall (*Chem. Soc.* 1891, I, 468—483). Säureester nehmen, in alkoholischer Lösung mit einer geringen Menge Natriumalkoholat versetzt, die Elemente des Alkohols auf und bilden Alkyloxyester. Die bei einer früheren Untersuchung (*diese Berichte* XVIII, Ref. 536) offen gebliebene Frage nach der Identität der entsprechenden Verbindungen der Malein- und Fumarsäure wird jetzt im bejahenden Sinne entschieden. Ueber die Structur einer der bei der in Rede stehenden Reaction auftretenden Natriumverbindungen können Verfasser auch jetzt einen Aufschluss nicht geben. — Acrylsäureester verbinden sich mit Alkoholen in Gegenwart von Natriumalkoholat zu Alkyloxypropionsäureestern. Nur aus der Analogie der Bildung der Hydracrylsäure schliessen die Verfasser, dass hier Ester der  $\beta$ -Alkyloxypropionsäure vorliegen. Der Methyl ester der Crotonsäure verbindet sich mit Methylalkohol zu ( $\alpha$ -?) Methoxybuttersäureester; der Aethylester mit Aethylalkohol zu ( $\beta$ -?) Aethoxybuttersäureester. Mit Alkoholen vereinigen sich ferner die Ester der Methacrylsäure und der Phenylpropionsäure, nicht aber die Ester der Angelicasäure, Allylessigsäure, Zimmtsäure und Aethylcumarsäure. Dieses verschiedene Verhalten der ungesättigten Säuren scheint von der Stellung der doppelt gebundenen Kohlenstoffatome und der Natur der mit ihnen verbundenen Radicale abhängig zu sein.

Schotten.

Ueber die Einwirkung von Essigsäure und von Propionsäure auf Phenylthiocarbimid, von E. Werner (*Chem. Soc.* 1891,

[59\*]

I, 544—551). Beim Erhitzen von Phenylsenföl mit der mono- oder bimolecularen Menge wasserfreier Essigsäure auf Temperaturen von 135—170° im Rohr entsteht nur Acetanilid und Kohlenoxysulfid. Erhitzt man aber das Senföl mit der molecularen Menge einer Essigsäure, welche 10 pCt. Wasser enthält, auf 135—140°, so bildet sich die der vorhandenen Menge Wasser entsprechende Menge Diphenylharnstoff neben Schwefelwasserstoff und Kohlensäure. Erhöht man endlich bei Anwendung von wässriger Essigsäure die Temperatur auf 160—170°, so setzt sich der zunächst entstandene Diphenylharnstoff mit Essigsäure um in Acetanilid, Kohlensäure und Wasser. Propionsäure wirkt in derselben Weise wie Essigsäure. Bei der Einwirkung von 99procentiger Ameisensäure auf Phenylsenföl entsteht neben Formanilid und Diphenylharnstoff eine geringe Menge Sulfo-carbanilid. (Vergl. auch die Mittheilungen des Verf., *diese Berichte* XXIV, Ref. 766, und Cain und Cohen, *diese Berichte* XXIV, Ref. 764.)

Schotten.

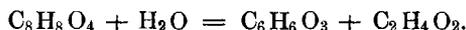
**Ueber neue Benzylderivate des Thiocarbamids** von A. Dixon (*Chem. Soc.* 1891, 551—569). Der bei der Einwirkung von Rhodankalium auf salzsaures Benzylamin entstehende, bei 101° schmelzende und von Paternò und Spica (*diese Berichte* IX, 81) als Benzylthiocarbamid beschriebene Körper ist nach den Versuchen des Verfassers rhodanwasserstoffsäures Benzylamin. Beim Erhitzen auf 150—160° geht dasselbe in Monobenzylthiocarbamid, Schmp. 162°, über, welches letztere auch aus Benzylsenföl und Ammoniak dargestellt wurde. Verfasser beschreibt ferner: Benzyl-*o*-tolylthiocarbamid, Schmp. 139°, Benzyl-*m*-tolylthiocarbamid, Schmp. 114°, Benzyl-*p*-tolylthiocarbamid, Schmp. 121°, Benzyl-*m*-xylylthiocarbamid, Schmp. 85°; Benzyl- $\alpha$ - und  $\beta$ -naphtylthiocarbamid, Schmp. 173 bzw. 166°; Allylbenzylthiocarbamid, Schmp. 94°. Letzteres geht beim Erhitzen mit Salzsäure im Rohr, analog dem Allylthiocarbamid und anderen Alkylderivaten desselben (vergl. Gabriel, *diese Berichte* XXII, 2984 und 2991; XXIV, 260) in Benzylpropylen- $\psi$ -thiocarbamid, Schmp. 66°, über. Das aus Acetylcarbimid und Benzylamin dargestellte Acetylbenzylthiocarbamid schmilzt bei 129°. Aus Benzylsenföl und Methylanilin wurde Benzylmethylphenylthiocarbamid, Schmp. 85°, und aus Methylsenföl und Benzylanilin Methylphenylbenzylthiocarbamid, Schmp. 121°, dargestellt. Die homologen Aethylkörper scheinen sowohl nach dem Schmelzpunkt, 91°, als nach den übrigen Eigenschaften nicht isomer, sondern identisch zu sein. Aus Benzylsenföl und Benzylanilin, bzw. Piperidin wurden Benzylphenylbenzylthiocarbamid, Schmp. 103°, und Benzylpiperidylthiocarbamid, Schmp. 88°, dargestellt.

Schotten.

**Ueber  $\alpha\alpha'$ -Dimethyl- $\alpha\alpha'$ -Diacetylpimelinsäureester und seine Spaltungsproducte**, von St. Kipping und J. E. Mackenzie (*Chem. Soc.* 1891, I, 569—589) ist in der Hauptsache bereits (*diese Berichte* XXIV, Ref. 729) mitgetheilt. Als Schmelzpunkt der  $\alpha\alpha'$ -Dimethylpimelinsäure,  $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{CHCH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH} \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , wird jetzt  $80-81^\circ$  angegeben. Die Säure siedet unter 53 mm Druck bei  $250^\circ$ , der Diäthylester unter 80 mm Druck bei  $190-191^\circ$ .

Schotten.

**Ueber das Lacton der Triacetsäure**, von J. N. Collie (*Chem. Soc.* 1891, I, 607—617). Wenn man Dehydracetsäure (vergl. *diese Berichte* XXIV, Ref. 633) mit concentrirter Schwefelsäure, die 8 bis 10 pCt. Wasser enthält, einige Minuten auf  $130-135^\circ$  erhitzt und nach dem Erkalten in Wasser giesst, so scheidet sich das Lacton der Triacetsäure,  $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_3$ , in Krystallen ab. Es löst sich in Wasser leichter, als die Dehydracetsäure, leicht auch in Alkohol und heissem Aceton, nur wenig in Aether, Benzol und Chloroform. Bei  $189^\circ$  schmilzt es und zersetzt sich wenige Grade über  $200^\circ$  unter Bildung von Kohlensäure und Acetylaceton. Aus der Dehydracetsäure entsteht es wahrscheinlich nach der Gleichung:



Mit Basen bildet es Salze der Formeln  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_3\text{Me}$  und  $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_4 \cdot \text{Me}$ . Beim Erwärmen mit Alkalien zerfällt es unter Bildung von Essigsäure, Kohlensäure und Aceton, beim Kochen mit Wasser oder mit Säuren unter Bildung von Kohlensäure und Acetylaceton. In kalter Eisessiglösung mit Brom behandelt, geht es in das in Nadeln krystallisirende Bromid  $\text{C}_6\text{H}_5\text{BrO}_3$  über, welches, wie das Lacton, zwei Arten von Salzen bildet. Beim Eindampfen mit Ammoniak geht das Lacton mit diesem eine aus Alkohol umkrystallisirbare Verbindung  $\text{C}_6\text{H}_7\text{NO}_2$  ein, aus welcher durch heisse Alkalien Ammoniak nicht ausgetrieben werden kann.

Schotten.

**Ueber einige Reactionen der Dehydracetsäure**, von J. N. Collie (*Chem. Soc.* 1891, I, 617—621). Beim Durchleiten des Acetessigesters durch ein rothglühendes Rohr entsteht neben der Dehydracetsäure (*diese Berichte* IX, 324) Aceton, Alkohol, Wasser, Kohlensäure und Aethylen. Die Dehydracetsäure ist mit Wasserdämpfen erheblich flüchtig; sie wird auch von heissem Wasser zum Theil unter Bildung von Kohlensäure und Dimethylpyron zersetzt. Beim Kochen mit starker Salzsäure liefert sie Kohlensäure und einen krystallisirten, bei  $83-85^\circ$  schmelzenden Körper  $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_3\text{Cl}$ . Mit Baryt scheint die Dehydracetsäure ein wahres Salz der Tetracetsäure  $(\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_5)_2\text{Ba}$  zu bilden, mit ammoniakalischer Kupferlösung ein blossrothes, gut krystallisirtes Salz von der Zusammensetzung  $\text{C}_{24}\text{H}_{25}\text{O}_9\text{N}_3\text{Cu}$ .

Schotten.

**Eine directe Synthese primärer Alkohole**, von Paul Henry (*Compt. rend.* 112, 368—370), besteht darin, dass man chlorirte Aether, wie  $\text{ClCH}_2\text{OCH}_3$  oder  $\text{ClCH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$  mit Zinkalkyl zusammenbringt:



Um diese Reaction auszuführen, lässt man in die Chlorverbindung, welche sich in einem Kohlensäure-gefüllten, stark gekühlten Kolben befindet, das Zinkalkyl eintropfen, versetzt die dicke Masse mit Wasser und destillirt mit Dampf. Die Ausbeute beträgt mindestens 90 pCt. der Theorie. Auf diesem Wege sind dargestellt a) aus Chlormethyläther:  $\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ , vom Siedepunkt  $41^\circ$  bei 761 mm (nicht  $49-52^\circ$ , Chancel),  $d_{20} = 0.7381$ ;  $\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{CH}_3$ , vom Sdp.  $71^\circ$  bei 759 mm,  $d_{20} = 0.7593$ ; b) aus Chlormethyläther:  $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$ , Sdp.  $63-64^\circ$ ,  $d_{20} = 0.7474$ ;  $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot (\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ , Sdp.  $92^\circ$  bei 753 mm. — Die beiden Chlorverbindungen werden nach Louis Henry sehr leicht dadurch gewonnen, dass man auf ein Gemisch von 40procentigem wässrigem Methylaldehyd und dem betreffenden Alkohol Salzsäuregas einwirken lässt:  $\text{CH}_2\text{O} + \text{CH}_3 \cdot \text{OH} + \text{HCl} = \text{H}_2\text{O} + \text{ClCH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3$ . — Zinkpropyl kann mittelst des Zinkkupferpaares (Gladstone und Tribe) in einer Ausbeute von 70—75 pCt. erhalten werden, wobei nebenher Propylen und Propan auftreten.

Gabriel.

**Ueber den Pentaerythrit, einen aus Formaldehyd und Acetaldehyd synthetisch hergestellten vierwerthigen Alkohol**, von B. Tollens und P. Wigand (*Lieb. Ann.* 265, 316—340). Wenn man ein Gemisch von Formaldehyd, Acetaldehyd, Wasser und Kalk stehen lässt, so erlangt die Flüssigkeit vorübergehend Reduktionskraft gegen Fehling'sche Lösung; die Reaction ist meist nach 2—3 Wochen vollendet, doch liess man die Flüssigkeit meist 2—3 Monate stehen. Alsdann wird sie vom Kalk abgegossen, heiss durch Zusatz der grade nöthigen Menge Oxalsäure von Kalk befreit filtrirt und eingedampft. Der dabei erhaltene Syrup scheidet bald gelbliche Krystalle ab, welche aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt farblos werden und zwischen  $250-255^\circ$  schmelzen. Die neue Verbindung, Pentaerythrit, krystallisirt tetragonal, hat die Formel  $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_4$ , wie Analysen und eine Moleculargewichtsbestimmung nach Raoult lehrte, löst sich in ca. 18 Th. Wasser von  $15^\circ$ , ist in wässriger Lösung mit sowie ohne Zusatz von Borax optisch inactiv (im Gegensatz zum Mannit), wohl aber nimmt die neutrale Pentaerythritlösung — ähnlich den Lösungen von Mannit und anderen mehrwerthigen Alkoholen — auf Zusatz der alkalischen Boraxlösung saure Reaction an. Pentaerythrit ist in kleinen Mengen sublimirbar, giebt mit Jodjodkalium und Natron kein Jodoform, liefert ein Tetracetat,  $\text{C}_5\text{H}_8(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_4$

(aus warmem Wasser in Nadeln vom Schmp.  $84^{\circ}$ ), und giebt mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor, je nachdem man es im offenen Gefässe kocht oder im Rohre auf  $150^{\circ}$  erhitzt, ein Dijodhydrin,  $C_5H_8(OH)_2J_2$ , vom Schmp.  $130^{\circ}$  (schwer in Wasser, leicht in Alkohol löslich) oder ein Trijodhydrin,  $C_5H_8(OH)J_3$  (aus Alkohol in Rhombentafeln vom Schmp.  $70^{\circ}$  resp. in Nadeln vom Schmp.  $62^{\circ}$ ) neben einem Tetrajodhydrin, welches in Blättchen vom Schmp.  $225^{\circ}$  anschießt und sich sehr schwer in Alkohol löst. — Chlorhydrine liessen sich nicht bereiten. — Die Oxydation des Pentaerythrits mit Salpetersäure ergab neben einem amorphen Product ( $C_5H_8O_4?$ ,  $C_{10}H_{14}O_8?$ ) Oxalsäure, und die Oxydation mit Chromsäure lieferte Ameisensäure und Kohlensäure; in beiden Fällen war keine Essigsäure entstanden: der Körper enthält also keine Methylgruppe. Dem Pentaerythrit wird die Constitution  $C(CH_2OH)_4$  zugeschrieben und seine Entstehung durch folgende Gleichung ausgedrückt:



Gabriel.

4. Nitrirung der *o*-Chlor-*p*-toluylsäure, von Ad. Claus und Nils Davidsen (*Lieb. Ann.* 265, 341—350). [Fortsetzung; vergl. diese Berichte XXIV, Ref. 755]. Bei dieser Reaction entstehen 2 Mononitroproducte und zwar vorwiegend 5-Nitro-2-*p*-toluylsäure<sup>1)</sup> vom Schmp.  $181^{\circ}$  (diese Berichte XXII, Ref. 488), deren Magnesiumsalz mit  $8 H_2O$  (auf 1 Mg) in unsymmetrischen Tafeln anschießt und deren Aethylester bei  $60^{\circ}$  schmilzt. Der Nachweis dieser Structur wurde zweifach geführt: erstens wurde 5-Nitro-2-chlor-*p*-toluidin<sup>2)</sup> (Schmp.  $129.5^{\circ}$ ) nach Sandmeyer in das Nitril (Schmp.  $93^{\circ}$ ) verwandelt und daraus eine mit der obigen identische Säure erhalten, zweitens wurde in der Nitrochlorsäure  $NO_2$  durch Cl ersetzt, wobei die bei  $187^{\circ}$  schmelzende 5,2-Dichlor-*p*-toluylsäure entstand. — Zur Darstellung des genannten 5-Nitro-2-chlor-*p*-toluidins wird *o*-Chlor-*p*-toluidinnitrat in reines Schwefelsäurehydrat bei  $-12$  bis  $-15^{\circ}$  eingetragen. (Wendet man dagegen ein Gemisch des Hydrates mit 20 pCt. Wasser bei  $0^{\circ}$  an, so entsteht nur 6-Nitro-2-chlor-*p*-toluidin<sup>2)</sup> (Schmp.  $70.5^{\circ}$ ). — Die aus der oben genannten entsprechenden Nitrosäure bereitete 5-Amido-2-chlor-*p*-toluylsäure schmilzt bei  $220^{\circ}$ , die aus letzterer dargestellte 5,2-Dichlor-*p*-toluylsäure bei  $187^{\circ}$  (Ba-Salz mit  $4 H_2O$ ) und die 5-Brom-2-chlor-*p*-toluylsäure<sup>1)</sup> bei  $192-193^{\circ}$  (Ba-Salz mit  $1\frac{1}{2} H_2O$ ). — 3-Nitro-2-chlor-*p*-toluylsäure<sup>1)</sup> wird durch ihr leichter lösliches Magnesiumsalz (+  $3\frac{1}{2} H_2O$ ) von der eingangs erwähnten Isomeren geschieden, bildet Nadeln vom Schmp.  $192^{\circ}$ . Beide Nitrosäuren geben

<sup>1)</sup>  $CO_2H$  bei 1.

<sup>2)</sup>  $NH_2$  bei 1.

bei weiterer Nitrirung 5,3-Dinitro-2-chlor-*p*-toluylsäure<sup>1)</sup> in Nadeln vom Schmp. 233°, deren Barytsalz mit 1H<sub>2</sub>O (auf 1 Ba) krystallisirt, und welche einen Aethylester vom Schmp. 71° liefert.

Gabriel.

**5. Nitrirung der *m*-Chlor-*p*-toluylsäure<sup>1)</sup>**, von Ad. Claus und P h. Böcher (*Lieb. Ann.* 265, 351—363). Bei dieser Reaction entstehen immer die drei möglichen Mononitroderivate nebeneinander und zwar I) hauptsächlich 6-Nitro-3-chlor-*p*-toluylsäure<sup>1)</sup> (60 bis 70 pCt.); II) 5-Nitro-3-chlor-*p*-toluylsäure<sup>1)</sup> (20—30 pCt.) und III) 2-Nitro-3-chlor-*p*-toluylsäure<sup>1)</sup> (5—10 pCt.).

Die Säure I, welche auch aus dem 6-Nitro-3-chlor-*p*-toluidin<sup>2)</sup> vom Schmp. 165° [hergestellt aus *m*-Chlor-*p*-acetoluid] durch Ueberführung in das 6-Nitro-3-chlor-*p*-tolunitril (Schmp. 157°) und darauf folgende Verseifung sich bereiten liess, schmilzt bei 184—185°, liefert die Salze  $\bar{A}_2\text{Ba} + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ ,  $\bar{A}_2\text{Ca}$ ,  $\bar{A}\text{K} + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ ,  $\bar{A}_2\text{Cu}$  und wird zur 6-Amido-3-chlor-*p*-toluylsäure (Schmp. gegen 220°) reducirt.

Die Säure II schmilzt bei 159°, ist identisch mit einer aus Di-*m*-dinitro-*p*-toluylsäure (durch Austausch eines NO<sub>2</sub> gegen Cl) erhältlichen Säure, wird durch Einführung von Cl für NO<sub>2</sub> in 5,3-Dichlor-*p*-toluylsäure (Schmp. 188°) verwandelt und liefert die Salze  $\bar{A}_2\text{Ba} + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  und  $\bar{A}_2\text{Ca}$ .

Die Säure III schmilzt bei 211° und liefert die Salze  $\bar{A}\text{Ba} + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  und  $\bar{A}\text{Ca}$ .

Gabriel.

**C. Nitrirung und Bromirung der *o*-Brom-*p*-toluylsäure<sup>1)</sup>**, von Ad. Claus und Jul. Herbabny (*Lieb. Ann.* 265, 364—378). Durch die vorliegende Untersuchung werden die in der Abhandlung No. 4 (s. oben) bezüglich der Nitrirung der *o*-Chlor-*p*-toluylsäure gemachten Beobachtungen für die Bromverbindung bestätigt: die beiden entstehenden Nitroproducte werden ebenfalls durch ihre Magnesiumsalze getrennt. — Es folgt die Beschreibung der Körper.

I. 5-Nitro-2-brom-*p*-toluylsäure vom Schmp. 203° giebt die Salze  $\bar{A}\text{Na} + 4\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ ,  $\bar{A}\text{K} + \text{H}_2\text{O}$ ,  $\bar{A}_2\text{Ba} + 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\bar{A}_2\text{Ca} + 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\bar{A}_2\text{Mg} + 7\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ , das Chlorid  $\bar{A}\text{Cl}$  vom Schmp. 60°, das Amid vom Schmp. 191° und den Aethylester vom Schmp. 61°. Die nämliche Säure wird gewonnen, wenn man in 5-Nitro-2-brom-*p*-toluidin vom Schmp. 121° (aus *o*-Brom-*p*-toluidinnitrat + Schwefel-

<sup>1)</sup> CO<sub>2</sub>H bei 1.

<sup>2)</sup> NH<sub>2</sub> bei 1.

säurehydrat) in 5-Nitro-2-brom-*p*-tolunitril (Schmp. 132°) verwandelt und dies verseift.

II. 3-Nitro-2-brom-*p*-toluylsäure vom Schmp. 214° giebt die Salze  $\bar{A}_2\text{Mg} + 3\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  und  $\bar{A}_2\text{Ba} + 4\text{H}_2\text{O}$ ; die angegebene Constitution folgt daraus, dass die Verfasser das dritte mögliche Nitroderivat der *o*-Brom-*p*-toluylsäure, nämlich

III. 6-Nitro-2-brom-*p*-toluylsäure (Schmp. 206°) aus dem 6-Nitro-2-brom-*p*-toluidin (Schmp. 64°) durch Austausch von  $\text{NH}_2$  gegen  $\text{CO}_2\text{H}$  bereitet und von vorstehender Säure verschieden befunden haben. Das hierbei als Zwischenproduct erhältliche 6-Nitro-2-brom-*p*-tolunitril (Schmp. 130°) wird durch Kochen mit Schwefelsäure und Wasser (1 : 1) in das Amid (Schmp. 171°) und dies durch Salzsäure bei 220—230° in die gewünschte Säure verwandelt. — Die Bromirung der *o*-Brom-*p*-toluylsäure mit Brom und Wasser bei 90—95° liefert ausschliesslich 2,6-Dibrom-*p*-toluylsäure (Schmp. 199°), welche das Salz  $\bar{A}\text{Na} + 7\text{H}_2\text{O}$  und ein Chlorid vom Schmp. 60° liefert. — 2,3-Dibrom-*p*-toluylsäure (Schmp. 194°?) wurde aus der entsprechenden 3-Nitro-2-brom-*p*-toluylsäure bereitet. — 2,6-Dibrom-*p*-toluylsäure (Schmp. 182°) wurde aus dem 2,6-Dibrom-*p*-toluidin (Schmp. 73°) nach Ueberführung in das 2,6-Dibrom-*p*-tolunitril (Schmp. 150°) gewonnen, indem man letzteres durch 50procentige Schwefelsäure zunächst in das Amid (Schmp. 148°) und dann dieses durch Salzsäure bei 240° in die gewünschte Säure (Schmp. 182°) verwandelte.

Gabriel.

7. Di-*m*-Dibrom-*p*-toluylsäure<sup>1)</sup>, nach Untersuchungen von R. Seibert (*Lieb. Ann.* 265, 378—380). 3,5-Dibrom-*p*-tolunitril<sup>2)</sup>, aus dem entsprechenden Dibromtoluidin bereitet, schmilzt bei 49° und wird verseift zur 3,5-Dibrom-*p*-toluylsäure<sup>1)</sup> (Schmp. 235—236°), welche die Salze  $\bar{A}\text{Na} + \text{H}_2\text{O}$ ,  $\bar{A}\text{K} + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  und  $\bar{A}_2\text{Ba} + 4\text{H}_2\text{O}$ , ein Chlorid vom Schmp. 80°, ein Amid vom Schmp. 117° und einen Aethylester (Schmp. 79—80°) liefert.

Gabriel.

Ueber die Constitution der Lignocellulosen, von C. F. Cross und E. I. Bevan (*Chem. News* 64, 63).

Schertel.

1)  $\text{CO}_2\text{H}$  bei 1.

2)  $\text{CN}$  bei 1.