

sitzen einen scharfen Schmelzpunkt, der bisweilen bemerkenswerth niedrig liegt. Genauer untersucht und beschrieben wurden die Sulfo-
cyanoplatinate folgender Basen: Mono-, Di- und Trimethylamin, Aethyl-
amin, [Diäthylamin (krystallisirt mit 2 H₂O, Schmp. 58°—58.5° in
wasserhaltigem, 79°—80° in wasserfreiem Zustande), Triäthylamin
(Schmp. 165°—167°), Propylamin (Schmp. 125°), Dipropylamin
(Schmp. 85°—86°), Isobutylamin (Schmp. 135°), Diisobutylamin
(Schmp. 143°—144°), Triisobutylamin (Schmp. 155—157°), Amyl-
amin, Diamylamin (Schmp. 80°—82°), Aethylendiamin, Cadaverin,
Diacetonamin, Guanidin, Anilin, α - und β -Naphthylamin (Phenylhydrazin
reducirt K₂Pt(CNS)₆), Pyridin (verändert sich gleich dem Anilinsalz
schon bei 100°), Piperidin, Coniin, Nicotin, Chinolin, Strychnin,
Brucin und Cinchonin. Für die Alkaloïde ist die Reaction sehr
empfindlich, besonders für die Chinaalkaloïde, von denen noch Lösungen
von 1 in 100000 Theilen sich auf Zusatz von Kaliumplatinulfocyanid
rasch trüben.

Foerster.

Organische Chemie.

Ueber Brenzcatechincarbonsäuren, von R. Schmitt und H.
Hähle (*Journ. pr. Chem.* 44, 1—5). Wasserfreie Kohlensäure wirkt
unter hohem Druck auf trocknes Brenzcatechinnatrium je nach der
eingehaltenen Temperatur in verschiedener Weise ein. Bei gewöhnlicher
Temperatur entsteht *o*-phenylenkohlen-saures Natron, bei 120—140°
brenzcatechinmonocarbonsaures Natron (*Lieb. Ann.* 220, 116) und
bei etwa 210° brenzcatechindicarbonsaures Natron. Brenz-
catechindicarbonsäure löst sich schwer in heissem, nur spuren-
weise in kaltem Wasser, schwer in Chloroform, leichter in Alkohol
und in Aether. Alle Lösungen zeigen tiefblaue Fluorescenz. Aus
Wasser krystallisirt die Säure mit 1 Mol. aq in Nadeln. Die wässrige
Lösung wird von Eisenchlorid indigblau, von Bleizucker gelb gefärbt.
Die Säure schmilzt bei 290° unter Entwicklung von Kohlensäure.
Das in heissem Wasser schwer lösliche Baryumsalz krystallisirt in
Prismen, das Silbersalz und ein basisches Bleisalz waren amorph.
Der Dimethylester schmilzt bei 145°, der Diäthylester bei 90°.

Schotten.

Ueber eine neue Darstellungsweise von Phenoldicarbon-
säuren, von H. Hähle (*Journ. für prakt. Chem.* 44, 5—14). Wenn
Kohlendioxyd unter Druck und bei einer Temperatur von etwa 150°

auf das Natriumsalz des Salicylsäuremethylesters (des Gaultheriaöls) einwirkt, so tritt eine Carboxylgruppe in den Benzolkern in Orthostellung zum Hydroxyl ein. Der hierbei entstehende Monomethyl-ester der benachbarten Oxyisophtalsäure krystallisirt in Nadeln, Schmp. 135°. Die wässrige Lösung fluorescirt blau und färbt sich mit Eisenchlorid carminroth. Das Mononatriumsalz des Esters krystallisirt mit 1 Mol. aq. Lässt man die oben genannten Reagentien bei 170° aufeinander einwirken, so setzt sich das Natriumsalz des sauren Methylesters der Oxyisophtalsäure mit noch nicht verändertem Natriumsalicylsäuremethylester unter Bildung von Methylsalicylsäuremethylester und isophtalsaurem Natrium um. Neben dieser Säure entsteht in geringer Menge die isomere, von Ost zuerst dargestellte, bei 305° schmelzende unsymmetrische Oxyisophtalsäure. Der Diphenyl-ester der benachbarten Oxyisophtalsäure, mit Hilfe von Phosphoroxychlorid hergestellt, Schmp. 99°, bildet ein gegenüber Wasser beständiges Natriumsalz. Bei der Einwirkung von Kohlendioxyd auf Natrium-*p*-oxybenzoësäureäthylester unter Druck bei 170° entsteht das aus Wasser mit 4 Mol. aq krystallisirende Natriumsalz des sauren Aethylesters (Schmp. 195°) der unsymmetrischen Oxyisophtalsäure. Der Phenyläthylester der unsymmetrischen Oxyisophtalsäure (1:2:4), Schmp. 64°, entsteht in der berechneten Menge bei der Einwirkung von Phenol und Phosphoroxychlorid auf den Monoäthylester. *p*-Oxybenzoësaurer Methylester lässt sich wie der Aethylester in den Ester der unsymmetrischen Oxydicarbonsäure überführen. Auf das Natriumsalz des *m*-Oxybenzoësäureäthylesters wirkt Kohlensäure bei 170° unter Bildung des sauren Esters der Oxyterephthalsäure.

Schotten.

Ueber die Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf Glycolchlorhydrine, von P. Otto (*Journ. für prakt. Chem.* 44, 15—23). Während bei der Einwirkung mässig concentrirter Kalilauge auf Chloräthylphenylcarbaminsäureester unter Abspaltung von Salzsäure eine bei 124° schmelzende Anhydridverbindung $C_6H_5N_2C_2H_4OCO$ entsteht (*diese*

Berichte XVIII, Ref. 217), bildet sich bei Anwendung höchst concentrirter Kalilauge Oxäthylanilin und Diäthylendiphenyldiamin; jenes Anhydrid bildet sich aber bei der Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf Oxäthylanilin. Bei der Einwirkung von Chloräthylchlorkohlensäureester auf α -Naphtylamin entsteht Chloräthyl- α -naphtylcarbaminsäureester, Schmp. 101°, welcher von concentrirter Kalilauge (1:2) in eine bei 125° schmelzende α -Anhydridverbindung übergeführt wird, von gesättigter Kalilauge aber in Oxäthyl- α -naphtylamin, Schmp. 52°. Der Chloräthyl- β -naphtylcarbaminsäureester, Schmp. 98°, liefert eine bei 189° schmelzende β -Anhydridverbindung, bezw. Oxäthyl- β -naphtylamin, Schmp. 51°

— Erhitzt man α -Dichlorhydrin 24 Stunden mit flüssigem Chlorkohlenoxyd auf 170°, so resultirt der bei 185—187° siedende Dichlorisopropylchlorkohlenensäureester. Mit Hülfe dieses Esters wurden dargestellt: Dichlorisopropylcarbaminsäureester, Schmp. 80°; Dichlorisopropylphenylcarbaminsäureester, Schmp. 73°; α - und β -Naphtylcarbaminsäureester, Schmp. 115°, bezw. 101°. Kalilauge (1:2) führt diese Ester unter Abspaltung von Chlorwasserstoff in die Anhydridverbindungen über. Die analogen Ester wurden mit Hülfe des aus β -Dichlorhydrin und Chlorkohlenoxyd in der Kälte bereiteten, ebenfalls bei 185—187° siedenden β -Dichlorpropylchlorkohlenensäureesters dargestellt; diese lieferten aber bei der Behandlung mit Kalilauge keine Anhydridverbindungen, sondern sie blieben unverändert.

Schotten.

Beiträge zur Kenntniss von Nitrohalogenhydrazo- und Nitrosohalogenazoverbindungen, von C. Willgerodt und L. Ellon (*Journ. f. prakt. Chem.* 44, 67—68). Verfasser haben, indem sie Nitrohalogenbenzole auf Phenylhydrazin und substituirte Phenylhydrazine einwirken liessen, Nitrohalogenhydrazobenzole dargestellt und diese durch Erhitzen mit Eisessig, bezw. mit Alkohol in Nitrosohalogenazobenzole und Nitrosonitrohalogenazobenzole übergeführt. In dieser Weise würde z. B. aus *p*-Bromphenylhydrazin und Pikrylchlorid Pikryl-*p*-Bromphenylhydrazin hergestellt und durch Kochen mit Eisessig in Dinitronitrosophenyl-*p*-bromazobenzol, durch Erhitzen mit Alkohol im Rohr auf 140° in Dinitrosnitro-*p*-Bromazobenzol übergeführt. Die Nitrosonitroazobenzole liefern bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösung Nitrosnitroazoxybenzole.

Schotten.

Ueber die Oxydation der gemischten fettaromatischen Ketone durch Kaliumpermanganatkali, von Ad. Claus und W. Neukranz. (*Journ. f. prakt. Chem.* 44, 77—85.) Den Widerspruch, dass Verfasser bei der Oxydation von Phenylmethylketon oder von orthoalkylphenylmethylketonen mit Kaliumpermanganat in Gegenwart von Alkali niemals Phenylglyoxylsäure oder eine homologe Glyoxylsäure erhalten hat, während Glücksmann (*Monatsh. f. Chem.* 11, 246) Glyoxylsäure erhalten hat, erklärt der Verfasser, indem er die Beobachtung gemacht hat, dass Glyoxylsäure nur dann entsteht, wenn alkalische Permanganatlösung auf das Keton einwirkt, nicht aber, wenn Permanganatlösung auf eine alkalische Emulsion des Ketons einwirkt. Bei Einhaltung der angegebenen Bedingung entsteht die Phenylglyoxylsäure oder Benzoylameisensäure sowohl wenn in der Kälte, als wenn in der Wärme oxydirt wird.

Schotten.

Zur Kenntniss der *p*-Tolylessigsäure, von Ad. Claus und R. Wehr (*Journ. f. prakt. Chem.* 44, 85—95). Die *p*-Tolylessigsäure (Schmp. 92°) wurde durch Verseifen des nach der Willgerodt'schen

Reaction (*diese Berichte* XXI, 534) durch Erhitzen von *p*-Tolylmethylketon mit gelbem Schwefelammonium im Rohr auf 250° dargestellten *p*-Tolylacetamids, Schmp. 185°, hergestellt. Oxydationsmittel verwandeln die *p*-Tolylessigsäure immer nur in *p*-Toluylsäure, bezw. Terephthalsäure. Rauchende Salpetersäure verwandelt die *p*-Tolylessigsäure bei gewöhnlicher Temperatur in *m*-Nitro-*p*-tolylessigsäure, Schmp. 102°, während bei der Nitrirung mit einem kalt gehaltenen Gemisch von rauchender Salpetersäure und Schwefelsäure Di-*m*-Dinitro-*p*-tolylessigsäure, Schmp. 158°, entsteht. Die Stellung der Nitrogruppen wurde durch die Oxydation der Säuren zu *m*-Nitrotoluylsäure bezw. *m-m*-Dinitro-*p*-Toluylsäure nachgewiesen. Behandelt man die *p*-Tolylessigsäure in verdünnt essigsaurer Lösung mit Brom im Sonnenlicht, so resultirt *p*-Tolylbromessigsäure, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CO}_2\text{H}$, Schmp. 125°. Schotten.

Nomenclatur von organischen Verbindungen, welche zwei unter sich gebundene Stickstoffatome enthalten, von Th. Curtius (*Journ. f. prakt. Chem.* 44, 96—101). Zwei unter sich einfach gebundene Stickstoffatome bilden die Azigruppe und machen einen Körper zu einem Azin; zwei unter sich doppelt gebundene Stickstoffatome bilden die Azogruppe und machen einen Körper zu einem Azon.

Der zur Zeit noch unbekannt Körper $\text{H}_2\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{NH} \\ | \\ \diagdown \text{NH} \end{array}$ soll nicht Hydrazimethan, sondern Hydrazimethylen benannt werden; der Körper

$\text{H}_2\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{N} \\ || \\ \diagdown \text{N} \end{array}$ ist als Azomethylen zu bezeichnen und dementsprechend die

Derivate desselben als Azomethylenderivate. In analoger Weise ist die neue Stickstoffwasserstoffsäure als Azoimid zu bezeichnen. Nach vorstehender Nomenclatur ist das altbekannte Hydrazobenzol als symmetrisches Diphenylhydrazin zu bezeichnen, während der Name Hydrazobenzol, bezw. Phenylhydrazon für den noch unbekannt Körper $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{NH}$ zu reserviren wäre. Schotten.

Ueber Diammoniumsemisulfat, von Th. Curtius (*Journ. für prakt. Chem.* 44, 101—102). Das in einer früheren Abhandlung (vergl. *diese Berichte* XXIV, Ref. 256) beschriebene Diammoniumsulfat $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ ist nicht das neutrale, sondern ein saures Salz des Diamids. Beim Titriren von Hydrazinhydrat mit Schwefelsäure tritt der Farbumschlag ein, wenn mit einem Molekül Schwefelsäure zwei Moleküle Diamid sich verbunden haben. Beim Eindampfen der neutralen Lösung und schliesslichen Verdunstenlassen im Vacuum erhält man das Salz $(\text{N}_2\text{H}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ in grossen, anisotropen Tafeln, Schmp. 85°. Dieses Salz ist im Gegensatz zu dem schwer löslichen, bei 254°

schmelzenden sauren Salz zerfliesslich. Aus wässriger Lösung wird es durch Alkohol zunächst ölig gefällt und wird dann beim Reiben mit dem Glasstab oder beim Einwerfen eines Krystalls krystallinisch.

Schotten.

Ueber Oxyderivate des Alizarinblaus, von R. E. Schmidt und L. Gattermann (*Journ. f. prakt. Chem.* 44, 103—109). Aus dem Nitro- und Amidderivat des aus dem Alizarin gewonnenen Tetraoxyanthrachinons, des sog. Alizarinbordeaux, (*diese Berichte* XXIV, Ref. 355) erhält man, genau wie aus den entsprechenden Alizarinderivaten das Alizarinblau, das Dioxyalizarinblau, $C_{17}H_7NO_4(OH)_2$. Es krystallisirt aus Nitrobenzol in indigoähnlichen Nadeln. Lässt man rauchende Schwefelsäure mehrere Tage bei 30—40° auf Alizarinblau einwirken, so erhält man Trioxyalizarinblau, $C_{17}H_6NO_4(OH)_3$. Beide Farbstoffe lösen sich in Schwefelsäure mit blauer Farbe und sublimiren ähnlich wie Jod. Um das Alizarinblaugrün (*diese Berichte* XXIII, 3739 u. Ref. 280 u. 368) in chemisch reinem Zustand zu gewinnen, benutzt man zweckmässig seine Verbindung mit Natriumbisulfit, welche durch wiederholtes Lösen in Wasser und Aussalzen mit Kochsalz leicht von fremden Farbstoffen getrennt und in krystallisirter Form erhalten werden kann. Das aus dieser Verbindung durch Salzsäure abgeschiedene krystallisirte Alizarinblaugrün hat sich durch die Analyse als eine Monoxyalizarinblau-monosulfosäure $C_{17}H_7NO_4 \cdot OH \cdot SO_3H$, ausgewiesen. Mit Salzsäure auf 160—170° erhitzt, geht es in Monoxyalizarinblau über. Wird es aber mit Schwefelsäure von 60° Bé. auf 140—145° erhitzt, so resultirt zunächst ein schwefelsaures Salz des Monoxyalizarinblaus, welches erst beim Erwärmen mit einer Lösung von Natriumacetat in das Blau übergeht. Alizaringrün (*diese Berichte* XXIII, Ref. 281), durch Ueberführen in die Ammoniumbisulfitverbindung, Lösen und Aussalzen mit Chlorkalium gereinigt, bildet grauviolette, seidglänzende Nadelchen und erweist sich als ein Isomeres des Alizarinblaugrüns, mithin auch als eine Sulfosäure. Alizarinindigblau (*diese Berichte* XXIII, Ref. 369), aus Nitrobenzol krystallisirt, ist ein dem oben erwähnten isomeres Trioxyalizarinblau.

Schotten.

Ueber die Umsetzung von Bibrombernsteinsäureester mit Zink, von Ad. Claus (*Journ. f. prakt. Chem.* 44, 110—112). Die Notiz wendet sich gegen eine von Michaël und Schulthess (*diese Berichte* XXIV, Ref. 642) geübte Kritik der Deutung, welche Claus seinen (*diese Berichte* XV, 1847) mitgetheilten Versuchen damals gegeben hat.

Schotten.

Zur Kenntniss der Lävulinsäure und des Acetondiessig-säuredilactons, von A. Michaël (*Journ. f. prakt. Chem.* 44, 113—129). Bei der Behandlung der Lävulinsäure mit Alkohol und Schwefel-

säure und bei der Behandlung des Silbersalzes mit Jodäthyl entsteht immer derselbe bei 203—204° siedende, in Wasser lösliche Lävulinsäureäther. Unter der Einwirkung des Phenylhydrazins oder dessen Chlorhydrats bildet der Aether das schon von Fischer beschriebene Hydrizon, Schmp. 106—108°; unter der Einwirkung von Hydroxylamin ein in Prismen krystallisirendes, bei 38—39° schmelzendes Oxim, welches Müller (*diese Berichte* XVI, 1619) wahrscheinlich im unreinen Zustand in Händen gehabt hat. Auf das Dilacton der Acetondiessigsäure wirkt Hydroxylamin in essigsaurer Lösung, analog wie Phenylhydrazin (Bredt, *diese Berichte* XXIII, Ref. 398), unter Austritt von 2 Mol. Wasser und Bildung eines Dioxims, Schmp. 248—250°. Das Verhalten des Lävulinsäureäthers gegen Phenylhydrazinchlorhydrat und gegen Hydroxylamin scheint dem Verfasser für die Carbonyl- und gegen die Lactonconstitution des Lävulinsäureäthers zu sprechen. (Vergl. Bredt: *diese Berichte* XXIII, Ref. 396.)

Schotten.

Nachtrag zum Pyridinbetaïn von M. Krüger (*Journ. f. prakt. Chem.* 44, 130—136). Wie A. W. v. Hofmann (*diese Berichte* XIV, 1497) gezeigt hat, gehen die Pyridinalkylhaloïde bei der Behandlung mit Natriumamalgam unter Blaufärbung in ölige, die Schleimhäute heftig angreifende Basen über, welche man als durch Zusammentreten zweier substituierter Pyridinmoleküle entstanden zu denken hat. Verfasser zeigt, dass die Eigenschaft, sich in alkalischen Lösungen beim Erwärmen blau zu färben, den genannten Basen selbst und nicht etwa einem Nebenproduct zukommt, und weiter, dass derartige sich in alkalischer Lösung blau färbende Doppelbasen, wie sie Verfasser nennt, auch bei der Einwirkung des Natriumamalgams auf Pyridinbetaïn, -cholin und -monochlorhydrin entstehen. Indess tritt in den letztgenannten Fällen weder der stechende Geruch, noch die Abscheidung öligter Körper auf. Wie Natriumamalgam wirken auch Zinnstaub und Eisenstaub in Gegenwart von Alkali. Bei der Behandlung der analogen Additionsproducte von homologen Pyridinen scheint die Blaufärbung nicht aufzutreten, wenigstens wurde sie vom Verfasser beim β -Picolinbetaïn vermisst und wird von v. Hofmann niemals erwähnt. — Mit Monochlorhydrin bildet das Pyridin ein in Wasser und Alkohol leicht, in Aether nicht lösliches, kryst. Pyridinmonochlorhydrin, Schmp. 105—107°. Die durch Silberoxyd abgeschiedene Base zeigt alle Eigenschaften einer Ammoniumbase, sie ist aber nur in verdünnten wässerigen Lösungen beständig. Bei der Oxydation mit Chromsäure in schwefelsaurer Lösung geht das Pyridinmonochlorhydrin sowohl wie das Pyridincholin glatt in Pyridinbetaïn über.

Schotten.

Untersuchungen über Digitaleïn, von J. Houdas (*Compt. rend.* 113, 648—651). Verfasser hat gefunden, dass die beiden wasserlöslichen Digitaline Schmiedeberg's d. h. Digitonin und Digitaleïn,

(*Arch. exp. Path.* 3, 16) fast ausschliesslich aus einem einzigen Glycoside bestehen, welches nunmehr Digitalein genannt wird. Letzteres zeigt die charakteristische Eigenschaft, aus seiner wässerigen Lösung auf Zusatz von Amylalkohol sofort in Krystallen anzuschliessen, welche Amylalkohol und Wasser enthalten; mit Aethyl- resp. Methylalkohol und Wasser geht das Digitalein ähnliche, aber löslichere Verbindungen ein. Die wässerige Lösung des Körpers bildet beim Schütteln einen Schaum. Die Substanz löst sich spärlich in absolutem Alkohol, zeigt (in Wasser) die Drehung $[\alpha]_D = -49.25$, ballt sich gegen 250° zusammen, bläht sich gegen 270° auf, ist bei 280° völlig braun geworden und hat die Formel $C_{62}H_{52}O_{34}$ (?).

Gabriel.

Ueber Isocinchonin, von O. Hesse (*Lieb. Ann.* 266, 245—248). Verfasser hat nach der Vorschrift von Jungfleisch und Léger arbeitend aus Cinchoninsulfat und concentrirter Schwefelsäure Isocinchonin, aber nicht, wie jene Autoren, Cinchonilin erhalten und glaubt daher, dass das käufliche, selbst »reine«, Cinchoninsulfat hin und wieder aus zwei Isomeren besteht, von denen das eine Isocinchonin, das andere Cinchonilin liefert. Vergl. diese Berichte XXIV, Ref. 555 und das folgende Ref.

Gabriel.

Ueber die Isocinchonine, von E. Jungfleisch und E. Léger (*Compt. rend.* 113, 651—654). Verfasser empfehlen, den Namen Isocinchonin ganz fallen zu lassen; ihn führen nämlich zwei verschiedene Verbindungen: 1) die so bezeichnete Hesse'sche Base, welche Cinchonigin, 2) eine von Comstock und Königs bereitete Substanz, welche Cinchonilin ist. (Vergl. das vorangeh. Ref.).

Gabriel.

Ueber die nitrirte Seide, von Léo Vignon und P. Sisley (*Compt. rend.* 113, 701—704). Um Seide mittelst Salpetersäure gelb zu färben, benutzt man zweckmässig eine Mischung von Wasser und Säure von der Dichte 1.133 und erwärmt damit 1 Minute lang auf 45° . Aus der vorliegenden Untersuchung ergibt sich, dass zur Erzeugung eines haltbaren Gelbs Stickoxyd oder Untersalpetersäure oder Salpetersäure und ferner die Anwesenheit von Salpetersäure, welche als Oxydationsmittel wirkt, nothwendig ist. Die gelbe Farbe verschwindet langsam, wenn man die Seide mit sauren Reductionsmitteln (Zinn- oder Chromchlorür) behandelt. Bei der Gelbfärbung nimmt der Stickstoffgehalt der Seide um etwa 2 pCt. zu; gleichzeitig verringert sich der Kohlenstoff- und Sauerstoffgehalt in stärkerem Maasse, als dem Stickstoffzuwachs entspricht. Nach Ansicht der Verfasser wird bei der Gelbfärbung zunächst NO aufgenommen, welches dann zu NO_2 oxydirt wird; die Nitrogruppe ist aber nicht an Stelle von Wasserstoff, sondern für kohlenstoff-sauerstoffhaltige Gruppen (etwa CO_2H) eingetreten, wie man aus dem analytischen Befunde schliessen darf.

Gabriel.

Ueber Anilinschwarz bei der Färbung auf trockenem Wege, von S. Grawitz (*Compt. rend.* 113, 746—747). Bei der Entwicklung des Anilinschwarz auf der Faser wird bekanntlich das Gewebe stark angegriffen: dies ist leicht zu verstehen, da, wenn man das Schwarz als einsäuriges Tetramin $C_{24}H_{20}N_4$ auffasst, seine Bildung nach der Gleichung $4 C_6H_7N, HCl + 4 O = (C_{24}H_{20}N_4)HCl + 3 HCl + 4 H_2O$ vor sich geht, und mithin freie trockene Säure auftritt, welche die Faser angreift. In der That blieb die schädigende Wirkung aus, als man $\frac{3}{4}$ des Anilins als Acetat und nur $\frac{1}{4}$ als Chlorhydrat in Anwendung brachte.

Gabriel.

Ein Codeïnviolett hat P. Cazeneuve (*Compt. rend.* 113, 747 bis 749) ähnlich dem Morphinviolett (*diese Berichte* XXIV, Ref. 555) aus Nitrosodimethylanilin und Codeïn bereitet. Das Platinsalz des

Farbstoffes hat die Formel
$$N \begin{array}{l} \diagup C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \\ \diagdown C_{17}H_{18}NO_4(CH_3) \end{array} \cdot H_2PtCl_6.$$

Gabriel.

Ueber Bromderivate des Chlormethyls, von A. Besson (*Compt. rend.* 113, 773—774). Wenn man Chlormethyl mit dem Brom gemischt durch eine mit Bimstein gefüllte Glasröhre bei beginnender Rothgluth leitet, so erhält man neben Bromwasserstoff eine Flüssigkeit, welche nach Entfernung des freien Broms (mit dünner Lauge oder Kupferspänen) bei der Fractionirung CH_2ClBr und etwas $CHClBr_2$ liefert. Letzteres entsteht vorwiegend, wenn man die Flüssigkeit mit Brom gemischt nochmal durch das Rohr leitet. Durch Erhitzen der Flüssigkeit mit Brom in einem zugeschmolzenen Rohre auf 250° bilden sich $CClBr_3$ und CBr_4 .

Bromchlormethan, CH_2BrCl , siedet bei 68° , riecht chloroformähnlich, erstarrt noch nicht bei -55° , färbt sich an der Luft und am Licht allmählich durch ausgeschiedenes Brom und hat $d_{15}^\circ = 1.90$.

Dibromchlormethan, $CHBr_2Cl$ siedet bei $117-119^\circ$ (nicht $123-125^\circ$, Jacobsen und Neumeister), und erstarrt bei -32° .

Gabriel.

Drehungsvermögen der Seide, von Léo Vignon (*Compt. rend.* 113, 802—804). Da gewisse Spaltungsproducte der Seide entweder selbst activ sind (Tyrosin) oder durch *Penicillium glaucum* activ werden (Leucin), so hat Verfasser die Bestandtheile der Seide selber auf ihr optisches Verhalten geprüft. Die Versuche haben ergeben, dass Seidenleim in Natronlauge und Fibroïn in Salzsäure gelöst, eine Drehung von etwa -40° aufweisen.

Gabriel.

Verhalten von Ketonen und Aldehyden gegen Natrium bei Gegenwart indifferenten Lösungsmittels, von Ernst Beckmann und Theodor Paul (*Lieb. Ann.* 266, 1—28). (Vergl. die vorläufige Mittheilung in *diesen Berichten* XXII, 912). Als Ergebniss vor-

liegender Abhandlung sei zunächst Folgendes mitgetheilt. Ein grosser Theil der Verbindungen des Natriums mit Ketonen und Aldehyden ähnelt den Organometallen durch die grosse Reactionsfähigkeit gegen den Luftsauerstoff¹⁾, den sofortigen Zerfall durch Wasser und die Fähigkeit, mit Kohlensäure Säuresalze mit höherem Kohlenstoffgehalt zu bilden (ähnlich wie aus $C_2H_5Na + CO_2$ sich $C_2H_5CO_2Na$ bildet). Die Stellung des Natriums zum Kohlenstoff und Sauerstoff ist eine verschiedene: entweder tritt es direct an den Ketonkohlenstoff (Benzophenon, Phenyl- α -naphthylketon), oder an den Ketonsauerstoff (Benzophenon, Phenyl- α -naphthylketon, Acetophenon, Benzil, Benzaldehyd) oder es tritt für Wasserstoff in Methyl resp. Methylen ein (Acetophenon, Desoxybenzoin). — Die benutzten Formeln der Natriumverbindungen sollen nicht als Ausdruck für die wirkliche Moleculargrösse gelten: von dieser wird in einer späteren Arbeit die Rede sein. — Zur Darstellung der Natriumverbindungen (in trockenem Aether) unter Luftabschluss und zur Trocknung derselben in einer Wasserstoffatmosphäre diente ein im Original durch Zeichnung erläutertes Apparat. Die Natriumverbindungen sind im Allgemeinen gefärbte Pulver, die zum Theil krystallinisch sind. Die aus ihnen (in ätherischer Lösung oder Suspension) durch Kohlensäureanlagerung hervorgehenden Körper sind sehr hygroskopisch und zersetzen sich an der Luft, wenn auch weniger energisch, als die ursprünglichen Natriumverbindungen. Es folgt die Beschreibung der bei den einzelnen Körpern gemachten Beobachtungen.

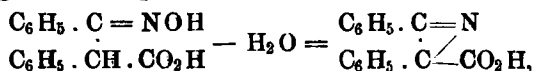
I. Benzophenon; seine Natriumverbindung $(C_6H_5)_2C(ONa)CNa(C_6H_5)_2$ bildet dunkelblaue Krystalle, welche durch Wasser in Benzopinakon, Benzhydrol und Benzophenon zerlegt werden und durch Kohlensäure (in Aether) in ein gelbes Pulver von $(C_6H_5)_2C(OCO_2Na) — O — C(CO_2Na)C_6H_5)_2$, übergehen das durch Wasser in Benzophenon und Benzilsäure $(C_6H_5)_2C(OH)CO_2H$ zerfällt.

II. Phenyl- α -naphthylketon liefert ein schwarzgrünes, nach dem Auswaschen mit Aether grüngelbes Salz, welches durch Wasser anscheinend ein Gemenge von Naphthylketon, Phenyl- α -naphthylcarbinol, Phenyl- α -naphthylpinakon und Phenyl- α -naphthylpinakolin liefert (vergl. Lehne, *diese Berichte* XIII, 359 und 1360) und mit Kohlensäure ein gelbes Pulver ergibt, das durch Wasser in Keton und Phenyl- α -naphthylglycolsäure $C_{18}H_{14}O_3$ zerfällt. Letztere krystallisirt mit $2 H_2O$, schmilzt wasserfrei bei 148° , wasserhaltig bei $108—115^\circ$ und kann auch aus der ungereinigten Natriumverbindung des Ketons und CO_2 bereitet werden.

¹⁾ Sie oxydiren sich durch den Luftsauerstoff oft unter so starker Erwärmung, dass ein Erglühen eintritt.

III. Acetophenon; die aus ihm erhaltene Natriumverbindung wird $\text{C}_6\text{H}_5 > \text{C}(\text{ONa}) - \text{C}(\text{OH}) < \text{C}_6\text{H}_5$ formulirt: sie liefert, mit Wasser zerlegt, Acetophenonpinakon $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)\text{C}(\text{OH}) \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_3$ vom Schmp. 122.5° , ferner Acetophenon und andre Körper (wahrscheinlich β -Acetophenonpinakolin und Phenylmethylcarbinol; vergl. Thörner und Zincke, *diese Berichte* XI, 1988; XIII, 641); das aus der Natriumverbindung und Kohlensäure erhaltliche Product ergiebt, durch Wasser zerlegt, dieselben Körper wie das Acetophenonnatrium und ausserdem Benzoylessigsäure.

IV. Desoxybenzoïn, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO} \cdot \text{CHNaC}_6\text{H}_5$, wurde, da es in Aether leicht löslich, in benzolischer Lösung bereitet und bildet eine blasse gelbe Verbindung, welche durch Wasser in Desoxybenzoïn zurückgeht und Kohlensäure addirt unter Bildung von $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{COCH}(\text{CO}_2\text{Na})\text{C}_6\text{H}_5$. Aus letzterem wurde die zugehörige Phenylbenzoylessigsäure zwar nicht rein, sondern als klebrige Masse, welche leicht in Kohlensäure und Desoxybenzoïn zerfiel, gewonnen, doch gelang es, die fragliche Säure als eine oximirte Säure,



(Anhydrooximidophenylbenzoylessigsäure, Nadelchen vom Schmp. 159.5°) zu fassen.

V. Benzilnatrium $\left(\begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{ONa}) - \end{array} \right)_2$, ein tiefviolettes Pulver, zerfällt durch Wasser in Benzil und Benzoïn und addirt nicht CO_2 .

VI. Benzaldehydnatrium, $[\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{ONa}) -]_2$, ein grünes Pulver und seine Kohlensäureverbindung, ein bräunlichgelbes Product, werden durch Wasser unter Bildung von Hydrobenzoïn zerlegt.

Gabriel.

Nachtrag zu der Abhandlung: »Ueber die Abkömmlinge des Dinitrophenylesterges«, von Max Dittrich und Victor Meyer (*Lieb. Ann.* 266, 29—30). Verfasser constatiren, dass bereits vor ihnen Ad. Claus (*diese Berichte* XXIII, Ref. 641) einige der unlängst (*diese Berichte* XXIV, Ref. 740) beschriebenen Körper aufgefunden hat.

Gabriel.

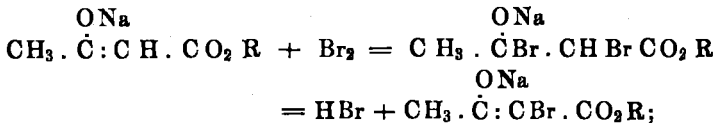
Krystallographisch-chemische Beobachtungen, mitgetheilt von W. Lossen. 1. Ueber die Zusammensetzung und Krystalform des isophtalsäuren Baryums, nach Beobachtungen von C. Rahnenführer (*Lieb. Ann.* 266, 30—33). Das Salz hat die Formel $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4\text{Ba} + 6\text{H}_2\text{O}$, krystallisirt triklin und verwittert bald über Schwefelsäure und nur äusserst langsam an der Luft. Salze

Benzylacetessigester (viel) und Dibenzylacetessigester. — Ebenso wenig wie sein Natriumsalz ist ferner der Acetessigester selbst als Ketonderivat aufzufassen; er besitzt vielmehr die Formel $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{OH}) : \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{R}$; Verfasser zeigt nämlich, dass das aus Acetessigester und Phenylhydrazin erhaltliche Product kein Hydrazon, sondern ein Hydrazid, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{N}_2\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_5) : \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{R}$, ist (s. unten). Mit dieser Auffassung des Acetessigesters harmonirt die Beobachtung, dass er und seine mono- (nicht di-) substituirten Derivate sich mit Ammoniak und Aminen unter Wasseraustritt zu β -Amidocrotonsäureestern, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{NH}_2) : \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{R}$, vereinigen (wahrscheinlich unter vorangehender Bildung eines Additionsproductes).

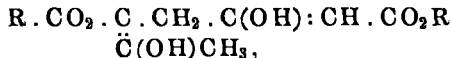
Die Ketonformel des Acetessigesters erscheint auch deswegen verwerflich, weil sie die Säurenatur des Esters nicht verständlich macht; die übliche Annahme: eine Methylengruppe zwischen zwei Carbonylen besitze saure Eigenschaften, wird nämlich hinfällig durch das Verhalten des Malonesters; letzterer besitzt überhaupt keine sauren Eigenschaften, denn er löst sich nicht in Natronlauge unter Bildung von Salzen, und der sogenannte Natriummalonester wird sofort durch Wasser zersetzt und hat die Constitution $\text{C}(\text{OR})(\text{ONa}) : \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{R}$. Der freie Acetessigester ist also höchst wahrscheinlich β -Oxycrotonsäureester, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{OH}) : \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{R}$, und seine Alkyl-derivate sind $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{OH}) : \text{CR}_1 \cdot \text{CO}_2\text{R}$; diese Formeln genügen vollkommen zur Erklärung aller Reactionen, sodass ähnlich wie beim Succinyllobersteinsäureester (*diese Berichte* XXIII, Ref. 585), so auch beim Acetessigester die Annahme der Tautomerie oder Desmotropie resp. der »labilen Formen« entbehrt werden kann. — Aus dem experimentellen Theile der Abhandlung sei Folgendes angeführt:

I. Acetessigsäurehydrazid (Phenyl- β -hydrazocrotonsäureester) $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{N}_2\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_5) : \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{R}$, d. i. Knorr's angebliches Hydrazon des Acetessigesters, wird aus den Componenten in ätherischer Lösung rein und zwar in farblosen Nadeln vom Schmp. 50° erhalten; dieselben verwandeln sich allmählich (in 2 Tagen) in ein gelbes Oel, gehen im Vacuum bei 200° in Phenylmethylpyrazolon über, verwandeln sich durch concentrirte Schwefelsäure in Ammoniak und α -Indolessigester oder α -Methylindol- β -carbonsäureester, $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{NO}_2$, (aus Alkohol in Nadeln vom Schmp. 134°), werden in alkoholischer Lösung durch Quecksilberoxyd oxydirt zu Phenyl- β -azocrotonsäureester $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_5) : \text{CHCO}_2\text{R}$, welcher rothe Nadeln vom Schmp. 51° darstellt und identisch ist mit der aus α -Chloracetessigester erhaltenen Substanz (G. Bender, *diese Berichte* XX, 2747) und ein Diacetylproduct, $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2$ (anscheinend $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(:\text{CH}_2)\text{N}(\text{Ac}) \cdot \text{N}(\text{Ac})\text{C}_6\text{H}_5$) als ein zwischen $245 - 250^\circ$ bei 150 mm Druck siedendes Oel liefern.

II. Dass bei der Einwirkung von Halogen auf Natracetessigester eine directe Ersetzung des Metalls nicht stattfindet, zeigte sich bei der Untersuchung der Einwirkung des Broms: hierbei entsteht nicht etwa α -Bromacetessigester, sondern ein Gemisch von α - und γ -Brom- und Dibromacetessigestern, genau wie bei Einwirkung von Brom auf Acetessigester selbst; die Reaction wird, wie folgt, formulirt:



der abgespaltene Bromwasserstoff macht vorzugeweise aus Natracetessigester Acetessigester frei, mit welchem dann das Brom reagirt, so dass dieselben Producte wie bei Anwendung von freiem Acetessigester entstehen. Der Nachweis des γ - resp. des α -Bromacetessigesters wurde geföhrt 1) durch Oxydation mit rauchender Salpetersäure (Bildung von Isonitrosoessigester (NOH): CH . CO₂ R bezw. Bromisonitrosoessigester (NOH): CBr . CO₂ R, 2) durch Umsetzung mit Natracetessigester (Bildung von α -Acetyl- β' -oxyhydromuconsäureester,



bezw. von Diacetbernsteinsäureester [CH₃ . C(OH) : C(CO₂ R)]₂. Der vorletzt genannte Ester krystallisirt aus Aether in Nadeln vom Schmp. 65°, färbt sich in Alkohol durch Eisenchlorid blau, wird im Exsiccator bald zähflüssig und liefert ein primäres Salz C₁₂H₁₇O₆Na, welches durch Ammoniumacetat übergeföhrt wird in (1) Methylpyrrol-(2)-carboxyl-(4)-essigester C₁₂H₁₇NO₄ (aus Eisessig in Nadeln vom Schmp. 186°). α -Brommethylacetessigester CH₃ . COC(CH₃)Br . CO₂ R (Sdp. 107° resp. 121° bei 30 resp. 50 mm Druck) wird erhalten, wenn man in einer ätherischen Lösung von Methylacetessigester Natrium auflöst und dann Brom hinzufügt; analog wird α -Bromäthylacetessigester (Sdp. 110° resp. 131° bei 23 resp. 50 mm Druck) dargestellt: Diese beiden bromirten Ester zerfallen durch 6stündiges Erhitzen auf 100° im Rohr in Bromäthyl und Tetrinsäure bezw. Pentinsäure.

III. Es giebt nur einen Natracetessigester, derselbe ist in Aether löslich und lässt sich sowohl mittelst Natronhydrat (Elion) als auch mittelst Natrium¹⁾ oder Natriumäthylat bereiten.

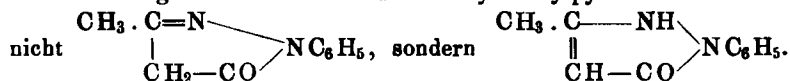
¹⁾ Es tritt bei der Auflösung des Natriums in ätherischer Acetessigesterlösung so gut wie gar keine Zersetzung oder Reduction des Acetessigesters ein, was ebenfalls gegen die Ketonnatur dieser Substanz spricht; denn ein wahres Keton z. B. Diäthylacetessigester CH₃ . CO . C(C₂H₅)₂CO₂R wurde unter diesen Umständen fast völlig reducirt.

IV. Einführung zweier Säureradicale in den Acetessigester. Di- entsteht neben Monobenzoylacetestigester und Acetessigester bei der Einwirkung von Natracetestigester auf Benzoylchlorid (nach der in der Einleitung gegebenen Erklärung); das Dibenzoylproduct wird zweckmässiger aus dem Blei-, Quecksilber- oder Kupferacetessigester bereitet, zerfällt durch Natriumäthylat ziemlich glatt in je 1 Mol. Natrium- und Aethylbenzoat neben Acetessigester und wird durch Phenylhydrazin zu Benzoësäure, β -Benzoylphenylhydrazin und (?) Acetessigester umgesetzt. — Aus 25 g Natracetestigester (in Aether) und Acetylchlorid wird viel Acetessigester, ziemlich viel Acetylacetestigester (Sdp. 122—124° bei 50 mm) $(\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{COCH}_3) \cdot \text{CO}_2\text{R})$ und 4 g Triacetylessigester gewonnen; letzterer wird zweckmässiger aus Kupferacetessigester bereitet, ist im Gegensatz zum Acetylacetestigester in Natronlauge unlöslich, siedet unzersetzt bei 102° und 12 mm, 111° und 22 mm, 116° und 29 mm Druck resp. unter geringem Zerfall zwischen 212—214° bei gewöhnlichem Druck und verhält sich gegen Natriumäthylat und Phenylhydrazin analog dem Dibenzoylacetestigester. — Aus 83.4 g Chlorkohlensäureester und 100 g Natracetestigester (in Aether) erhält man 25 g Acetessigester, 20 g Acetmalonsäureester $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{OH}) : \text{C}(\text{CO}_2\text{R})_2$ (Siedepunkt 120° bei 17 mm) und 70 g Acetylcarbintricarbonsäureester (= Dicarbonsäureester des Acetessigesters) $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (Sdp. 129° bei 17 mm); der Acetmalonsäureester ist im Gegensatz zum letztgenannten Ester eine starke Säure, zerlegt Carbonate, und ist identisch mit dem aus Natriummalonester und Acetylchlorid erhältlichen Producte (Lange, Michael).

V. Natrium-Malonester, $\text{C}(\text{ONa})(\text{OR}) : \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{R}$, giebt mit Chlorkohlensäureester Natriummethintricarbonsäureester, $\text{C}(\text{ONa})(\text{OR}) : \text{C}(\text{CO}_2\text{R})_2$; der freie Methintricarbonsäureester ist eine starke Säure und reagirt selbst in warmer ätherischer Lösung nicht mit Natrium: er ist daher wohl als $\text{C}(\text{OH})(\text{OR}) : \text{C}(\text{CO}_2\text{R})_2$, nicht $\text{CH}(\text{CO}_2\text{R})_3$ zu betrachten.

VI. Ein Beispiel der Addition eines Säurechlorids an ein Acetessigestersalz bildet das aus Acetylchlorid und Quecksilberacetessigester erhältliche Product $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{OHg} \cdot \text{Cl}) : \text{C}(\text{COCH}_3) \cdot \text{CO}_2\text{R}$ (asymmetrische Tafeln vom Schmp. 105°).

VII. Constitution der Pyrazolonderivate. Verfasser formulirt im Gegensatz zu Knorr das Phenylmethylpyrazolon

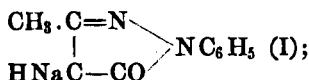


Für die letztere Formel spricht seine leichte Bildung aus Acetessigesterhydrazid (s. oben) unter Austritt von Alkohol und seine Ueberführung in Antipyrin; ferner wird die Anwesenheit einer Imidogruppe

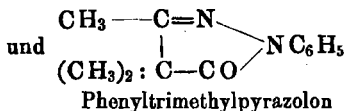
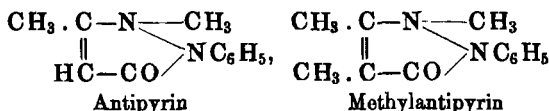
durch folgende Beobachtungen dargethan. Das Pyrazolon giebt, in alkalischer Lösung benzoylirt, (1)-Phenyl-(2)-benzoyl-(3)-methyl-(5)-pyrazolon, $C_{17}H_{14}N_2O_2$ (aus Alkohol in Nadeln vom Schmp. 75°) resp. (durch starkes Erhitzen mit überschüssigem Benzoylchlorid) (1)-Phenyl-(2, 4)-Dibenzoyl-(3)-methyl-(5)-pyrazolon, $C_{24}H_{18}N_2O_3$ (aus Alkohol in Nadeln vom Schmp. 157°); letzteres verliert durch Behandlung mit alkoholischem Kali oder Schwefelsäure ein Benzoyl und giebt (1)-Phenyl-(3)-methyl-(4)-benzoyl-(5)-pyrazolon, $C_{17}H_{14}N_2O_2$ (Nadeln vom Schmp. 86°). Das bei 75° schmelzende Benzoylproduct (s. oben) wird durch Brom in (1)-Phenyl-(2)-benzoyl-(4)-brom-(3)-methyl-(5)-pyrazolon (aus Aether-Petroläther in Nadeln vom Schmp. 82.5°) übergeführt, welches auch aus (1)-Phenyl-(3)-methyl-(4)-brom-(5)-pyrazolon durch Benzoyliren gewonnen werden kann. — Auch das aus Methylacetessigester und Phenylhydrazin erhaltliche Pyrazolonderivat enthält (NH), da sein Silbersalz mit Jodmethyl in Antipyridin übergeht und sich glatt benzoyliren lässt zu (1)-Phenyl-(2)-benzoyl-(3, 4)-Dimethyl-(5)-pyrazolon, $C_{28}H_{16}N_2O_2$ (aus Alkohol in Nadeln vom Schmp. 99°). — Das aus dem Bis-Phenylmethylpyrazolon glatt erhaltliche Dibenzoylderivat, $C_{34}H_{26}N_4O_4$, bildet aus Eisessig Krystallkörner vom Schmp. 203° .

Verfasser wendet sich schliesslich gegen Knorr's Annahme: die

Bildung von
$$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{---C=N} \\ | \\ (\text{CH}_3)_2\text{---C---CO} \end{array} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{N C}_6\text{H}_5$$
 aus Natriumäthylat, Jodmethyl und Phenylmethylpyrazolon beweiße, dass im Natrium-Phenylmethylpyrazolon das Natrium am Kohlenstoff stehe:



hiergegen spricht die Beobachtung, dass bei dieser Methylierung sich gleichzeitig



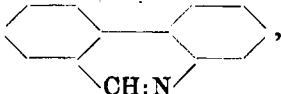
bilden, so dass man dem Natriumsalz nicht nur obige Formel I, sondern

auch
$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \cdot \text{C---N} \\ || \\ \text{CH---CO} \end{array} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{c} \text{Na} \\ \text{N C}_6\text{H}_5 \end{array} \text{ (II) zuschreiben müsste. Man kommt}$$

aber zur Erklärung aller Reactionen allein mit II aus, wenn man theils directen Ersatz des Metalls durch Methyl, theils eine intermediäre Anlagerung von Jodmethyl an die doppelte Bindung und dann Abspaltung von HJ bezw. NaJ etc. annimmt.

Gabriel.

Ueber das Phenanthridin, von A. Pictet und H. J. Ankersmit

(*Lieb. Ann.* 266, 138—153). Phenanthridin, 

welches die Verfasser durch Destilliren von Benzylidenanilin, $C_6H_5CH:NC_6H_5$, durch ein glühendes Rohr dargestellt haben (*diese Berichte* XXII, 3339), konnte durch Abspaltung der Elemente des Wassers weder aus Oxybenzylidenanilin, $OH.C_6H_4.CH:NC_6H_5$ (rhombische Prismen vom Schmp. 50.5° aus Alkohol), noch aus Benzyliden-*o*-amidophenol, $C_6H_5CH:N.C_6H_4.OH$ (hexagonale Blättchen vom Schmp. 89° aus Alkohol) erhalten werden. Dagegen glückte seine Darstellung aus Phenanthren, indem ein CH des mittleren Ringes dieses Körpers durch Stickstoff ersetzt wurde und zwar auf folgendem Wege. Phenanthren, $C_6H_4.CH:CH.C_6H_4$, wurde zu Diphenylen-

keton, $C_6H_4.CO.CO.C_6H_4$, oxydirt, letzteres durch Destillation mit Bleioxyd in Diphenylenketon, $C_6H_4.CO.C_6H_4$, verwandelt, diese

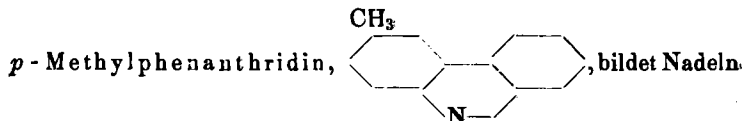
durch Kalischmelze in *o*-Phenylbenzoësäure, $C_6H_5.C_6H_4.CO_2H$ übergeführt und die Säure nitriert, wobei ein Gemisch von Nitrokörpern entstand, in welchem die für vorliegenden Zweck nöthige *o*-Nitrophenyl-*o*-benzoësäure, $NO_2.C_6H_4.CO_2H$, enthalten war. Bei der Reduction des Gemisches mit Zinkstaub und Ammoniak entstand neben (in Ammoniak löslichen) Amidosäuren ein indifferenten, in Alkohol löslicher Körper, das Oxyphenanthridin, $C_{13}H_9NO$ ($= (OH)C.C_6H_4.C_6H_4.N$ oder $CO.C_6H_4.C_6H_4.NH$) (aus Alkohol

in Nadeln vom Schmp. 290°), welches bei der Zinkstaubdestillation Phenanthridin ergab. — Bezüglich der Darstellung und Eigenschaften des Phenanthridins wird auf frühere Publication (*diese Berichte* XXII, 3339; XXIV, Ref. 188) verwiesen. — Das ebenda erwähnte Hydroproduct, Dihydrophenanthridin, $CH_2.C_6H_4.C_6H_4.NH$

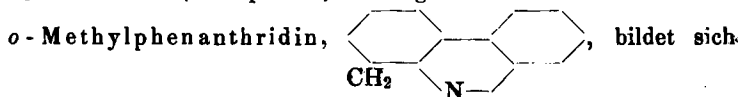
(Schmp. 90°), geht durch Oxydationsmittel leicht und glatt in Phenanthridin zurück und bildet ein Quecksilberdoppelsalz (Schmp. 204°), ein Chloroplatinat (bei 220° zerfallend), ein Nitrosoderivat (gelbe Oeltropfen) und ein Monacetylproduct (Prismen vom Schmp. 108°). Vergl. das folgende Referat.

Gabriel.

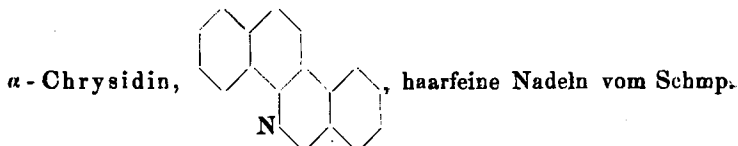
Ueber Methylphenanthridine und Chrysidine, von A. Pictet und S. Erlich (*Lieb. Ann.* 266, 153—169). Aehnlich wie sich aus dem Benzylidenanilin das Phenanthridin entsteht (vgl. das vorangehende Referat), lassen sich durch pyrogene Condensation aus dem Benzyliden-*o*- und *p*-toluidin das *o*- und das *p*-Methylphenanthridin und aus dem Benzyliden- α - und β -naphthylamin das α - und das β -Chrysidin gewinnen und dann isoliren. Diese 4 neuen Basen sind im Verhalten dem Phenanthridin sehr ähnlich; ihre Salze sind gelb, werden durch Wasser dissociirt und zeigen in concentrirter Lösung grüne, beim Verdünnen allmählich in's Blaue übergehende Fluorescenz; die Basen bilden mit 1 CH₃J Jodmethylate, aus denen kaltes Natronhydrat (meist) krystallisirte Hydroxyde abscheidet, welche in Alkohol und Aether gelöst intensiv blau resp. violett fluoresciren, und mit Säuren gelbe Salze liefern, deren Lösung stark grün fluoresciren.



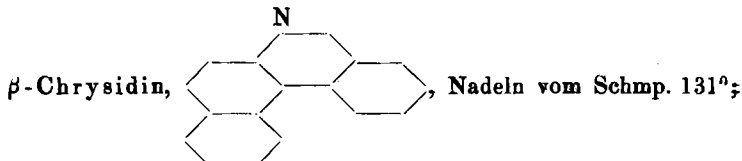
vom Schmp. 131° und liefert ein Chloroplatinat mit 2 Mol. Krystallwasser, ein Quecksilberdoppelsalz vom Schmp. 215°, und ein Jodmethylat (Schmp. 180° unter Zerfall), aus welchem ein Methylhydroxyd, C₁₄H₁₁N · CH₃OH (Schmp. 136°) hervorgeht.



neben α -Phenylindol (Pictet, *diese Berichte* XIX, 1063), schmilzt bei 70° und giebt ein Platinsalz + 2H₂O, ein Quecksilberdoppelsalz (Schmp. 196°) und ein Jodmethylat vom Schmp. 187° (unter Zerfall).








108°; das Chlorhydrat schmilzt bei 210°, das Nitrat bei 155°, das Quecksilbersalz bei 240—245°, das Jodmethylat bei 108° und das Methylhydroxyd bei 110°; das Platinsalz (+ 2H₂O) zerfällt bei 255°.



das Chlorhydrat schmilzt gegen 220°, das Nitrat bei 187°, das Queck-

silbersalz bei 272° und das Jodmethylat bei 237°, das Methylhydroxyd bei 133° und das Platinsalz (+ 2H₂O) bei 245° unter Zerfall; das Bichromat (R₂H₂Cr₂O₇ + 2aq) zerfällt gegen 200°. Gabriel.

Ueber die Constitution des Benzols, von Adolph Baeyer; 6. Abhandlung: Ueber Hydronaphtoësäuren (*Lieb. Ann.* 266, 169—202; 5. Abhandlung: vergl. *diese Berichte* XXIII, Ref. 577). Veranlasst durch die Publication von W. v. Sowinski (*diese Berichte* XXIV, 2354) über denselben Gegenstand, theilt A. Baeyer die Ergebnisse zweier Untersuchungen mit, welche bereits im Jahre 1890 als Dissertationen (»Ueber die Reductionsproducte der α -Naphtoësäure«, von Robert Schoder, Würzburg; und »Ueber die Reductionsproducte der β -Naphtoësäure«, von Eduard Rudolf Besemfelder, Stuttgart) erschienen sind. Die beiden Letztgenannten haben, ebenso wie v. Sowinski, 6 Säuren, nämlich 2 Tetrahydro- und 4 Dihydro-säuren erhalten. Die Constitution der 4 letzteren ist:

1.  labile Dihydro- α -säure (A_2).
H. CO₂H
2.  stabile Dihydro- α -säure (A_1).
CO₂H
3.  labile Dihydro- β -säure (A_3) (frühere A_2).
HCO₂H
4.  stabile Dihydro- β -säure (A_2 oder A_1 ?) (frühere A_1).
(oder  ?)

Die Constitution der Säure 2 folgt aus ihrer Oxydirbarkeit zu Hydrozimmit-*o*-carbonsäure; die Constitution der Säure 3 ist bewiesen, weil ihr Bromid ein stabiles (also γ -) Lacton (d. h. Monobromlacton der Tetrahydro- β -naphtoësäure C₁₁H₉BrO₂, monokline Prismen aus Aether, bei 124° unter Zerfall schmelzend) liefert. — Die von den Verfassern gemachten Beobachtungen über das Verhalten der Reductionsproducte der Naphtoësäuren (siehe die folgende Zusammenstellung) stimmen nicht immer mit v. Sowinski's Angaben überein:

	Naphthoësäuren		Dihydronaphthoësäuren				Tetrahydrosäuren	
	α	β	Stabile		Labile		α	β
Krystallisirt	—	monoklin	monoklin	rhombsich? monoklin?	monoklin	rhombsich?	triklin	—
Löslich in Theilen Wasser .	9786	32662	3512	19318	552	1734	1052	1661
Schmelzpunkt	160°	182°	125°	161°	91°	104°	85°	96° ^b
Schmelzpunkt des Dibromids	—	—	152°	208°	132	—	—	—
Verhalten gegen $KMnO_4$ in Soda in der Kälte }	beständig	beständig	momentan zerstört				bestdg. ¹⁾	beständig ¹⁾
Oxydationsproduct	Phthalsäure		Hydrozimmit- o-carbonsäure.	Phthal- und Oxalsäure	Phthal- und Oxalsäure		Phthal- und Oxalsäure	
Ammoniakalisches Silber- nitrat in der Wärme }	reduciren nicht		reduciren		reduciren		reduciren nicht	
Oxydation mit alkalischer Ferriyankaliumlösung }	bleibt 1 Stde. unverändert			β -Naphtho- säure		β -Naphtho- säure		durch mehr als 1stündiges Erwärmen zerstört

¹⁾ Beständig soll hier bedeuten, dass man die Lösung in der Kälte violett färben kann, wenn diese Färbung auch bald verschwindet. Bei den Dihydrosäuren schlägt die Farbe momentan in Braun um.

8¹⁾. **Bromirung der Brombenzoësäuren**, von Ad. Claus und Aug. Reh (*Lieb. Ann.* 266, 203—209). Durch weiteres Bromiren wird erhalten 1) aus *m*-Brombenzoësäure bei 210—230° in sehr schlechter Ausbeute die 3, 4-Dibrombenzoësäure (statt der zu erwartenden 3, 6-Säure); 2) aus *o*-Brombenzoësäure bei 150—160° die 2, 5-Dibrombenzoësäure (Schmp. 153°); 3) aus *p*-Brombenzoësäure bei 200° die 3, 4, 5-Tribrombenzoësäure. — Diese Versuche zeigen also, dass — ähnlich wie bei der Nitrirung — auch beim Bromiren (und Chloriren) der Benzoësäure die Substitution nicht nur auf die *m*-Stellung zum CO₂H beschränkt ist, sondern sich, wenn nicht immer, so doch unter bestimmten Bedingungen auch auf die *o*- und *p*-Stellung erstreckt.

Gabriel.

9. **Nitrirung der Nitro-*p*-toluylsäuren**, von Ad. Claus und J. Joachim (*Lieb. Ann.* 266, 209—222). (2)-Nitro-*p*-toluylsäure²⁾ (vergl. Niementowski und Rozanski, *diese Berichte* XXI, 1995, Noyes, *ebend.* XXII, 231), vom Schmp. 164°, liefert ein Kalium- und ein Natriumsalz, beide mit 6 Mol. Krystallwasser, ein Chlorid vom Schmp. 157° und ein Amid vom Schmp. 153°, und giebt bei der Nitrirung (vergl. auch Rozanski, *diese Berichte* XXII, 2675) 2 Dinitrosäuren, nämlich:

1) 2,3-Dinitro-*p*-toluylsäure vom Schmp. 248° ($\bar{A}_2\text{Ba} + 3\text{H}_2\text{O}$ und $\bar{A}_2\text{Ca} + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ sind farblos, nicht wie R. angiebt, gelb), reducirbar zu 1,2-Diamido-*p*-toluylsäure vom Schmp. 192°.

2) 2,5-Dinitro-*p*-toluylsäure vom Schmp. 194° ($\bar{A}_2\text{Ba} + 2\text{H}_2\text{O}$, $\bar{A}_2\text{Ca} + 2\text{H}_2\text{O}$), reducirbar zu 2,5-Diamido-*p*-toluylsäure, welche bei 240° unter Zerfall schmilzt.

3) 5-Dinitro-*p*-toluylsäure (vom Schmp. 159°) ist von Brückner (*diese Berichte* VIII, 1678) durch Nitriren der *p*-Toluylsäure und von den Verfassern durch Nitriren der *m*-Nitro-*p*-toluylsäure erhalten worden und lässt sich zur 3,5-Diamido-*p*-toluylsäure (Schmp. 212°) reduciren (vergl. das folgende Referat).

Gabriel.

10. **Zur Kenntniss der Dinitro-*p*-toluylsäuren und ihrer Derivate**, von Ad. Claus und Curt Beysen (*Lieb. Ann.* 266, 223—239). Um die vierte und letzte der Dinitro-*p*-toluylsäuren (vergl. das vorangehende Referat), d. i. 2,6-Dinitro-*p*-toluylsäure²⁾ zu bereiten, wurde 2,6-Dinitro-*p*-toluidin diazotirt und in der Kälte mit Cyankupferkaliumlösung zusammengebracht, wobei 2,6-Dinitro-*p*-tolunitril (aus Weingeist in goldgelben Nadeln vom Schmp. 103°)

1) Fortsetzung von *diese Berichte* XXIV, Ref. 861.

2) CO₂H bei 1.

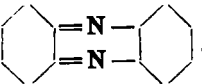
entstand. Aus letzterem wird durch Schwefelsäure (+ Wasser) das Amid (hellgelbe Nadeln, Schmp. 255°) und durch Salzsäure die gewünschte Säure in Nadeln oder Blättchen vom Schmp. 226° (aus Wasser) erhalten; ihr Baryumsalz enthält 1H₂O. — Die weitere Untersuchung bringt neue Beweise für die theoretischen Beziehungen der in dem vorangehenden Referat beschriebenen 3 Dinitrosäuren. 2, 3-Azimido-*p*-toluylsäure (CO₂H). (CH₃): C₆H₃: N₃H, weisse Nadeln, bei 295° unter Zerfall schmelzend, entsteht aus der 2, 3-Diamidosäure durch Salpetrigsäure und liefert die Salze \bar{A} . Ba + 3H₂O und \bar{A}_2 Ca + 2H₂O. Die 2, 5-Diamidosäure lässt sich durch die Diazoverbindung hindurch in die bekannte 2, 5-Dibrom-*p*-toluylsäure (Schmp. 199°) verwandeln. — Durch Behandlung mit Schwefelammonium wird die 2, 5-Dinitrosäure reducirt zu 2-Nitro-5-amido-*p*-toluylsäure (aus Wasser in gelbrothen Säulen vom Schmp. 220° [unter Zerfall]), welche durch Diazotiren etc. in 2-Nitro-5-brom-*p*-toluylsäure (Nadeln vom Schmp. 181°) resp. in 2-Nitro-5-chlor-*p*-toluylsäure (= 3-Chlor-6-nitrosäure vom Schmp. 184°; *diese Berichte* XXIV, Ref. 860) übergeht. Die 3, 5-Dinitro-*p*-toluylsäure wird durch Schwefelammonium zu 3-Nitro-5-Amido-*p*-toluylsäure (citronengelbe Nadeln vom Schmp. 214°) reducirt, welche die Salze \bar{A}_2 Ba + 4H₂O, \bar{A}_2 Ca, \bar{A} Na + $\frac{3}{4}$ H₂O und \bar{A}_2 Mg + 5H₂O liefert und sich durch die Diazoverbindung in 3-Nitro-5-brom- resp. 3-Nitro-5-chlor-*p*-toluylsäure vom Schmp. 181° resp. 158° (vergl. l. c.) verwandeln lässt. — Aus 3, 5-Dinitrosäure kann die früher (l. c.) beschriebene 3, 5-Dichlor-*p*-toluylsäure (Schmp. 187—188°) erhalten werden, deren Baryumsalz + 4H₂O krystallisirt.

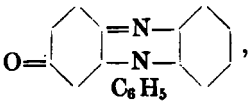
Gabriel.

Ueber das Verhalten des Cupreins und Chinins zu Jodmethyl, von O. Hesse (*Lieb. Ann.* 266, 240—245). Die Untersuchung des Cupreins hatte dem Verfasser vor einigen Jahren (*diese Berichte* XVIII, Ref. 634—635) ergeben, dass sich dieses Alkaloïd zu Chinin verhalte wie Phenol zu dessen Methyläther, doch war ihm die Ueberführung des Cupreinnatriums mittelst Jodmethyls in Chinin nicht geglückt. Dagegen ist es kürzlich Grimaux und Arnaud (*Compt. rend.* 112, 774 und *diese Berichte* XXIV, Ref. 594) gelungen, das Cuprein einestheils in Chininmono- und dimethyljodid, andernteils durch Anwendung des Chlor- (statt Jod-)methyls in Chinin zu verwandeln. Verfasser bestätigt die Bildung von Chinindimethyljodid aus Cuprein. Bezüglich seiner sonstigen Bemerkungen wird auf das Original verwiesen.

Gabriel.

Studien in der Indulingruppe III., von Otto Fischer und Eduard Hepp (*Lieb. Ann.* 266, 249—266; II. Abhandlung vergl. *diese Berichte* XXIV, Ref. 310). Wie die Verfasser früher durch Abbau der Rosinduline zum Naphtophenazin, C₁₀H₆: N₂: C₆H₄, gelangt sind, so

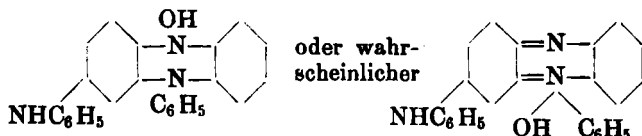
haben sie nunmehr die analogen Benzolinduline auf ihre Stammsubstanz, das Phenazin, , zurückgeführt. Zu dem

Ende benutzten sie das Phenylindulin, welches mit Säuren in Anilin und das dem Rosindon analoge Benzolindon, ,

zerlegt wurde. Diese Spaltung ist aber im vorliegenden Falle complicirter, denn die Schmelze, welche durch 5—6 stündiges Erhitzen von Phenylindulin mit 5 Th. Eisessig und ca. 20—30 Th. 20procentiger Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) auf 160—170° entsteht, enthält ausser Anilin noch folgende 4 Körper:

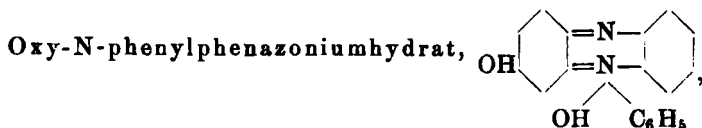
1. einen in Lösung lebhaft braunroth fluorescirenden Körper, wahrscheinlich Carbazolfluoriden (*Lieb. Ann.* 262, 260);

2. einen grünlänzenden, braunen Körper, welcher bei 218° unter Ausstossung eines rothen Dampfes schmilzt, durch stärkeres Erhitzen in Carbazolfluoriden übergeht und die Formel $C_{24}H_{19}N_3O$, d. h.



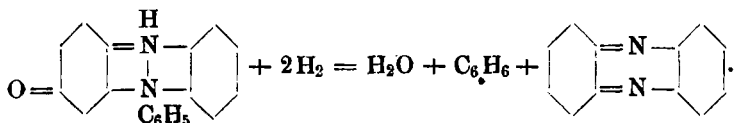
besitzt, so dass, unter Annahme der letzteren Formel ein Uebergang der Indulin-(d. i. *p*-Chinon-)form in die Safranin-(d. i. *o*-Chinon-)form stattgefunden hat. Dieser Körper $C_{24}H_{19}N_3O$ wird durch 20procentige Salzsäure bei 190°—200° zerlegt in Anilin und ein alkalilösliches Product $C_{18}H_{14}N_2O_2$ (A).

3. und 4. entstehen die Sulfate des Benzolindons, $C_{18}H_{12}N_2O$, und des Körpers (A), welche als Sulfate in dem Filtrate von 1. und 2. enthalten sind und sich leicht trennen lassen, weil die Base A im Gegensatz zur Base $C_{18}H_{12}N_2O$ alkalilöslich ist. Körper A ist wahrscheinlich

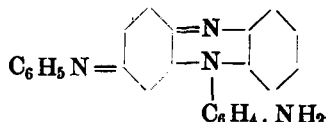


krystallisirt aus Benzol oder Alkohol in braungelben Prismen oder Blättchen, erweicht bei 230°, giebt dann braunen Dampf und schmilzt gegen 280°. Benzolindon, $C_{18}H_{12}N_2O$, bildet metallglänzende Blätter (aus Alkohol), löst sich in Schwefelsäure mit grüner Farbe (wie die

Rosindone) und liefert bei der Zinkstaubdestillation im Wasserstoffstrom Phenazin:



Amidophenylindulin (vgl. loc. cit.) wird



formulirt; es giebt durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure auf 160—170°, neben geringen Mengen eines (in Benzol) feuerroth fluorescirenden Körpers, Anilin, eine schwarze, in Vitriolöl schwarzgrün sich lösende Substanz und eine alkalilösliche Verbindung $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_2 = \text{B-Oxy-N-phenylamidophenazonium}$, d. h. das Amid des obigen Oxyphenylphenazoniums; diese Substanz $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_2$ bildet grün metallische Blättchen oder Wärzchen, sintert gegen 230°, giebt dann braunen Dampf und schmilzt völlig zwischen 270—280°.

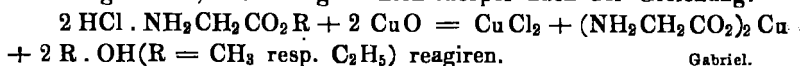
Salzsaures Phenylamidoindulin giebt durch Erhitzen mit 2 Th. Anilin auf 150—160° 2 neue Induline, nämlich 1. Phenylamido-phenylindulin, $\text{C}_{30}\text{H}_{22}\text{N}_4$, in grünschimmernden Blättchen oder Wärzchen vom Schmp. 245—250°, welches auch aus Phenylamido-azobenzol (Witt und Thomas, *diese Berichte* XVI, 1102) durch Erhitzen mit Anilin, Anilinchlorhydrat und Alkohol darstellbar ist und dessen Salze blaue alkoholische Lösungen geben; 2. Anilidophenyl-phenylamidoindulin, $\text{C}_{36}\text{H}_{27}\text{N}_5$, (wahrscheinlich identisch mit der von W. und T. l. c. beschriebenen Substanz), welches viel reichlicher beim Verschmelzen von Azobenzol mit freiem und salzsaurem Anilin und Nitrobenzol entsteht, grünschimmernde Wärzchen und Blättchen vom Schmp. 286—288° bildet, und dessen Chlorhydrat sich sehr wenig in Alkohol löst mit grünstichig blauer Farbe. — Die Molecularbestimmung nach Raoult (in Benzol) stimmte für Phenylindulin auf die Formel $\text{C}_{24}\text{H}_{17}\text{N}_3$.

Gabriel.

Ueber die Zersetzung von Brenzweinsäure beim Erhitzen auf höhere Temperatur, von W. Lossen (*Lieb. Ann.* 266, 264—266). Bemerkungen gegen Claus (*diese Berichte* XXIV, Ref. 762). Gabriel.

Glycocoll und Derivate, nach Versuchen von B. Goldberg, Ph. Kunz und nach eigenen Versuchen, mitgetheilt von K. Kraut (*Lieb. Ann.* 266, 292—310). Eine vorläufige Mittheilung über die vorliegende Untersuchung ist bereits in *diesen Berichten* XXIII, 2577 erschienen. Zur Ergänzung sei Folgendes nachgetragen. In 12—13 L. Ammoniakwasser von 26,5 pCt. lässt man eine Lösung von 1 kg Chlor-essigsäure in gleichviel Wasser eintropfen und rührt dabei mit einer

Turbine; nach 24stündigem Stehen bläst man das Ammoniak grösstentheils ab, dampft ein zur völligen Entfernung des Ammoniaks, kocht die Lösung mit frisch gefälltem Kupferoxyd, filtrirt, dampft das Filtrat zur Trockne, löst den Rückstand in 2 l Wasser und fügt 2 l absoluten Alkohol hinzu, filtrirt das abgeschiedene Glycocollkupfer ab und wäscht es nacheinander mit 60-, 80- und 90-procentigem Alkohol. Aus dem Kupfersalz abgeschieden betrug die Menge des Glycocolls 50—55 pCt. der Theorie. Salze des Glycocolls. Löst man 1 Th. Glycocoll und 2 Th. krystallisirtes Baryhydrat in wenig Wasser und lässt die filtrirte Lösung in viel wasserfreien Alkohol fließen, so senkt sich ein Oel zu Boden, welches sich nach mehrtägigem Stehen unter der weingeistigen Flüssigkeit in Krystalschuppen von $(\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2)_2 \text{Ba} + 4 \text{H}_2\text{O}$ (Schmp. 42°) verwandelt. In ähnlicher Weise erhält man $(\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2)_2 \text{Sr} + 1\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ und $(\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2)_2 \text{Ca} + \text{H}_2\text{O}$. — $(\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2)_2 \text{Mg} + 2 \text{H}_2\text{O}$ und $(\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO})_2 \text{Zn} + \text{H}_2\text{O}$ werden aus wässriger Lösung erhalten. Amidoessigsäure-glycol-säures Zink $(\text{NH}_2 \text{CH}_2 \text{CO}_2)_2 \text{Zn}(\text{OHCH}_2 \text{CO}_2) + 2 \text{H}_2\text{O}$ wird in harten Krystallen aus einer Mischung gleicher Moleküle der einfachen Salze gewonnen. Verfasser betrachtet die Metallverbindungen des Glycocolls als wahre amidoessigsäure Salze $\text{NH}_2 \text{CH}_2 \text{CO}_2 \text{R}$ und verwirft die Auffassung derselben als Metallammoniake $\text{RNH} \cdot \text{CH}_2 \text{CO}_2 \text{H}$, welche Curtius und Goebel (*diese Berichte* XXI, Ref. 253) durch Darstellung eines Glycinäthylätherkupfers $\text{Cu}(\text{NHCH}_2 \text{CO}_2 \text{C}_2 \text{H}_5)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ resp. der entsprechenden Methylverbindung aus salzsaurem Glycinester und Kupferoxyd erwiesen zu haben glauben: dem gegenüber hat Verfasser nämlich gefunden, dass die genannten Körper nach der Gleichung:

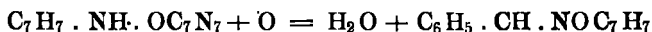


Gabriel.

Zur Kenntniss der Alkylderivate des Hydroxylamins, von Richard Kothe (*Lieb. Ann.* 266, 310—323). Im Anschluss an die von Behrend und König (*diese Berichte* XXIV, Ref. 447) ausgeführten Oxydationen von β -Alkylhydroxylaminen hat Verfasser das Verhalten der α -alkyilirten Hydroxylamine bei der Oxydation¹⁾ untersucht. I. α -Monobenzylhydroxylamin wird durch Bichromat und Eisessig im Wesentlichen nach der Gleichung:



zerlegt. II. α -Dibenzylhydroxylamin wird durch Bichromat und Schwefelsäure nach der Gleichung:



¹⁾ Zur Oxydation wurde die Lösung der betreffenden Base in Wasser und Essig- bezw. Schwefelsäure mit Aether überschichtet und allmählich mit Bichromatlösung versetzt.

(Benzylbenzaldoxim, Oel) oxydirt; arbeitet man aber in kleinen Mengen und mit sehr verdünnten Lösungen und lässt die Bichromatlösung sehr langsam einfließen, so entsteht ziemlich viel Benzylalkohol, ferner eine wasserunlösliche (Schmp. 162—164°) und eine in Wasser schwerlösliche Substanz (Schmp. 115—117°). — III. Tribenzylhydroxylamin wird durch Bichromat und Schwefelsäure nicht oxydirt. — Tribenzylhydroxylamin zerfällt bei der Destillation im Vacuum nach der Gleichung:



in β -Dibenzylhydroxylamin und Stilben, indem gleichzeitig Benzylamin, β -Monobenzylhydroxylamin und Ammoniak — wohl erst als Zerfallproducte des β -Dibenzylhydroxylamins — auftreten. Gabriel.

Ueber die Einwirkung von Cyankalium auf Halogenketon, von A. Obrégia (*Lieb. Ann.* 266, 324—358). I. Cyankalium und Bromacetophenon, im Molecularverhältnisse 2:1 in wässrig-alkoholischer Lösung zusammengebracht, reagiren unter Abscheidung von Bromkalium und Blausäure; aus der nach Verjagen des Alkohols verbleibenden Lösung wird durch Ansäuern Haller's Cyanacetophenon, $CN \cdot CH_2CO \cdot C_6H_5$ (64 pCt. der Theorie) vom Schmp. 80—81° gewonnen. Dies Keton reagirt mit Hydroxylamin unter Wasseraustritt, indem ein Körper $C_9H_5N_2O$ (Nadeln oder Blättchen vom Schmp. 110—112°) entsteht, welcher angesichts seiner Indifferenz gegen Alkalien — er wird von kalten Alkalien kaum aufgenommen — wahrscheinlich garnicht Cyanacetophenonoxim, $CN \cdot CH_2 \cdot C(NO)C_6H_5$, sondern Phenylisimidazon,
$$\begin{array}{c} C_6H_5 \cdot C \text{---} CH_2 \\ | \\ N \cdot NH \cdot CO \end{array}$$
 darstellt. Er

wird durch Kochen mit verdünnten Säuren in Cyanacetophenon, bisweilen auch in Phenylsynoxazon,
$$\begin{array}{c} C_6H_5 \cdot C \text{---} CH_2 \\ | \\ N \text{---} O \text{---} CO \end{array}$$
 (vergl. diese

Berichte XXIV, 140, 502), verwandelt. Durch Stehen mit concentrirter Schwefelsäure geht das Cyanacetophenon in Benzoylacetamid, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ (aus siedendem Wasser in Prismen vom Schmp. 111—113°) über, welches mit Hydroxylamin Phenylsynoxazon liefert.

II. Cyankalium und Chloraceton liefern, wie bereits in diesen *Berichten* XXIII, 1472, 1816, kurz mitgetheilt worden ist,

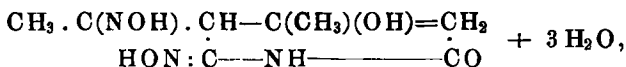
dimoleculares Cyanaceton,
$$\begin{array}{c} CN \ CH_3 \\ | \quad | \\ CH_3 \cdot CO \cdot \dot{C}H \cdot \dot{C}(OH)CH_2CN, \end{array}$$
 d. i.

β -Methyloxy- γ -cyanacetobutyronitril, welches bei 179—180° schmilzt und bei 182—184° sich schwärzt und zerfällt. Das Nitril wird durch verdünnte Schwefelsäure übergeführt in das Nitril der

Oxyhydroisodehydracetsäure oder Oxyhydrocyanmesitenlacton, $\text{CH}_3 \cdot \overset{\text{CN}}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}} : \overset{\text{C}}{\underset{\text{C}}{\text{C}}} (\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{O}$ (aus heissem Wasser in

Nadeln vom Schmp. 65°); letzteres giebt mit Brom ein Monobromsubstitutionsproduct (aus wässerigem Alkohol in Nadeln vom Schmp. 98—100°), welches sich auch direct durch Bromirung des dimolecularen Cyanacetons in Alkohol erhalten lässt. Verseift man das Oxyhydrocyanmesitenlacton durch Kochen mit Barytwasser, so entsteht neben Ammoniak und Kohlensäure β -Oxy- γ -acetoisovaleriansäure, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \overset{\text{CH}_3}{\text{C}} (\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \text{H}$, eine dicke, gelbliche

Flüssigkeit, deren (nicht krystallisirbare) Salze fast durchweg nicht die normale Formel $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_3 \cdot \text{R}^1$ besitzen, sondern Verbindungen von neutralen und basischen Salzen darstellen ($[\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_4]_2\text{Ba} + \text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_4\text{Ba}$, $2\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_4\text{Ag} + \text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_4\text{Ag}_2 + \text{H}_2\text{O}$). Mit Hydroxylamin vereinigt sich Oxyhydrocyanmesitenlacton zu dem Lactam der β -Methyloxy- γ -acetoxim- δ -isonitrosoamidovaleriansäure,



welches aus Wasser in Nadelchen anschießt und wasserhaltig bei 179—180°, wasserfrei bei 184—185° sich zersetzen. Gabriel.

Ueber einige Derivate der Isocrotonsäure, von P. Melikoff und P. Petrenko-Kritschenko (*Lieb. Ann.* 266, 358—378). Während die Verfasser die Angelicasäure durch Anlagerung von Unterchlorigsäure in selbständige, ihr entsprechende Chloroxysäuren überführen konnten (*diese Berichte* XXIII, Ref. 344), war es früher (*diese Berichte* XV, 2586 und XVI, 1268) nicht gelungen, aus Isocrotonsäure selbständige, ihr entsprechende Chloroxysäuren zu gewinnen. Sie haben deshalb diese älteren Versuche wieder aufgenommen und Folgendes beobachtet.

Bei der Addition von Unterchlorigsäure an Isocrotonsäure wurde erhalten β -Chlor- α -oxybuttersäure (I) vom Schmp. 85—86° (der normalen Crotonsäure entsprechend) und durch ihr schwerer lösliches Zinksalz von den gleichzeitig entstandenen beiden Säuren: α -Chlor- β -oxybuttersäure (II) vom Schmp. 62—63° (der normalen Crotonsäure entsprechend) und α -Chlor- β -oxybuttersäure (III) vom Schmp. 80.5° (der Isocrotonsäure entsprechend) getrennt; die Säure III trennt man durch ihr in Alkohol unlösliches Kaliumsalz von dem Kaliumsalz der Säure II. Die Säure III liefert die krystallisirten Salze $\text{C}_4\text{H}_6\text{KClO}_3 + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ und $\text{C}_4\text{H}_6\text{ClO}_3\text{Na}$,

giebt bei der Destillation mit Schwefelsäure α -Chlorcrotonsäure vom Schmp. 99° und wird durch Aetzkali in β -Methylisoglycidsäure (eine allmählich sich verdickende, endlich fast glasartig werdende Flüssigkeit) umgewandelt, welche die in Nadeln krystallisirenden Salze $C_4H_5K O_3 + H_2O$ und $C_4H_5Ag O_3$ bildet und deren Kaliumsalz durch gesättigte Salzsäure in eine der Isocrotonsäure entsprechende, neue β -Chlor- α -oxybuttersäure (IV) vom Schmp. 125° übergeht. Letztere löst sich leicht in Wasser, Aether und Alkohol, giebt die krystallisirten Salze $(C_4H_5Cl O_3)_2Ca + 4 H_2O$ und $(C_4H_5Cl O_3)_2Zn$ und zerfällt, der angegebenen Constitution entsprechend, beim Kochen der Lösung des Natriumsalzes fast quantitativ nach der Gleichung: $CH_3 \cdot CHCl \cdot CHOH \cdot CO_2Na = CO_2 + NaCl + CH_3 \cdot CH_2 \cdot COH$. — Durch Chlorwasserstoff wird die der Isocrotonsäure entsprechende α -Chlor- β -oxysäure (III) in die bei $72-73^{\circ}$ schmelzende α - β -Dichlorbuttersäure verwandelt, welche sich durch ihr Verhalten etc. identisch erwies mit derjenigen Dichlorbuttersäure, die aus der von normaler Crotonsäure abstammenden α -Chloroxybuttersäure hervorgeht und nach Melikoff bei 69° , nach Wislicenus bei 63° schmilzt. — Durch Erhitzen mit Wasser auf 100° wird die β -Methylisoglycidsäure verwandelt in β -Methylisoglycerinsäure, $C_4H_8O_4$ (Prismen vom Schmp. 45° , löslich in Alkohol und Wasser); sie bildet die krystallisirten Salze $C_4H_7KO_4 + H_2O$, $(C_4H_7O_4)_2Ba + 2H_2O$ und $C_4H_7AgO_4$.

Endergebniss: Die Verfasser betrachten als normale Producte der Anlagerung von Unterchlorigsäure an Isocrotonsäuren nur die Säuren I und III, und schreiben das Auftreten der geringen Mengen von Säure II einer Verunreinigung der angewandten Isocrotonsäure mit Spuren von Crotonsäure zu; sie halten die Chloroxysäuren aus der Isocrotonsäure für geometrische Isomere, die den aus Crotonsäure erhältlichen Chloroxysäuren entsprechen und erbringen also einen Beweis für die Behauptung von van 't Hoff und Wislicenus, dass Croton- und Isocrotonsäure ihrer Structur nach identisch sind.

Gabriel.

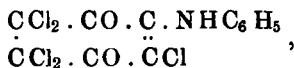
Ueber $\alpha\beta$ -Dimethylglycerinsäure aus Angelicasäure, von P. Melikoff und Petrenko-Kritschenko (*Lieb. Ann.* 266, 378 bis 380). Die genannte Säure (= Dioxyvaleriansäure) ist früher (*diese Berichte* XXIII, Ref. 344) als Flüssigkeit beschrieben worden. Nunmehr hat sich gezeigt, dass sie beim Stehen und Erwärmen ihrer wässerigen Lösung allmählich fast völlig in die bei 107° schmelzende Glycerinsäure aus Tiglinsäure übergeht. Die flüssige Säure ist wahrscheinlich kein Isomeres der krystallisirten Säure, sondern es liegt die letztere in nicht ganz reinem Zustande vor.

Gabriel.

Ueber Hexachlor-*p*-diketo-*R*-hexen, von Th. Zincke und O. Fuchs (*Lieb. Ann.* 267, 1—47). Im Anschluss an die Unter-

suchungen über Hexachlor-*o*-diketon (aus Brenzcatechin, *o*-Amidophenol oder *o*-Tetrachlorchinon) und Pentachlor-*m*-diketon (aus Resorcin) von Zincke, Küster und Rabinowitsch (*diese Berichte* XXI bis XXIV) haben die Verfasser eine Paraverbindung, das Hexachlor-*p*-diketo-R-hexen, $\begin{array}{c} \text{CCl}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CCl} \\ \text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{C} \\ \text{CCl}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CCl} \end{array}$, dargestellt und untersucht.

Letzteres wird erhalten durch Einwirkung von Chlor auf salzsaures *p*-Amidophenol oder zweckmässiger, indem man 5 g Tetrachlor-*p*-chinon (Chloranil), 5 g Braunstein und 15 cc Salzsäure (1.19) zehn Stunden lang auf 180° erhitzt. Der neue Körper bildet derbe Krystalle vom Schmp. 89°, löst sich in Alkohol etc., nicht in Wasser, reizt zu Thränen, ist mit Wasserdampf flüchtig, siedet unzersetzt unter stark vermindertem Druck (182°—185° und 45—48 mm) und zerfällt durch Erhitzen für sich oder durch Kochen mit Essigsäure (mit oder ohne Zusatz von Jodkalium) in Chlor und Chloranil. — Verhalten des *p*-Diketons: 1. Durch wässriges Alkali wird die *p*-Diketonverbindung zerlegt in Salzsäure, Trichloräthylen (Sdp. 86°—87°) und Dichlormaleinsäure $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{CCl} : \text{CCl} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ (Schmp. 119° bis 120°, indem intermediär gewiss die Säure $\text{CHCl}_2 \cdot \text{CCl}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CCl} : \text{CCl} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ resp. $\text{CCl}_2 : \text{CCl} \cdot \text{CO} \cdot \text{CCl} : \text{CCl} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ auftritt; wirklich gelang es, die letztere, wenn auch nur in unreinem Zustande, zu fassen, als man 2. *alkoholisches Kali* statt des wässrigen anwandte; die unreine Säure ist ein gelbliches Oel und liefert das flockige Salz $\text{C}_6\text{Cl}_5\text{O}_3\text{Ag}$. 3. *Anilin* setzt sich mit der *p*-Diketonverbindung (in Eisessig), um zu Pentachloranilido-*p*-diketo-R-hexen,



rothe Nadeln vom Schmp. 144°, welches durch Zinnchlorür und darauf folgende Oxydation mit Eisenchlorid in Tri- (neben etwas Di-) chloranilidochinon (violette Täfelchen, gegen 200° zerfallend) verwandelt wird. Pentachloranilidodiketohexen geht durch Stehenlassen mit Natronlauge über in $\alpha\beta\beta$ -Trichlor-*n*-phenyl- γ -pyridoncarbonsäure, $\begin{array}{c} \text{CCl} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{C} \cdot \text{CO}_2\text{H} \\ \text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{C} \\ \text{CCl} \text{---} \text{CO} \text{---} \text{CCl} \end{array}$, (intermediär gewiss Bildung von $\text{CHCl}_2 \cdot \text{CCl}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CCl} : \text{C}(\text{NHC}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO}_2\text{H}$), welche farblose Nadelchen bildet, aus wässriger oder alkoholischer Lösung durch Salzsäure ausgefällt wird, die krystallisirten Salze $\bar{\text{A}}\text{ba}$ und $\bar{\text{A}}\text{Ag}$ und einen Methylester (Täfelchen vom Schmp. 205° Zerfall) liefert und bei 245° schmilzt, indem sie in CO_2 und $\alpha\beta\beta$ -Trichlor-*n*-phenyl- γ -pyridon (aus verdünnter Essigsäure in Nadeln vom Schmp. 245°) zerfällt. Erwärmt man die trichlorirte Säure (s. oben)

mit Natronlauge auf 100°, so entsteht $\beta\beta$ -Dichlor- α -oxy-*n*-phenyl- γ -pyridoncarbonsäure,
$$\begin{array}{c} \text{C(OH) \cdot N(C}_6\text{H}_5\text{) \cdot C \cdot CO}_2\text{H} \\ \text{CCl} - \text{CO} - \text{CCl} \end{array} + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O},$$

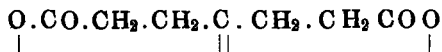
welche aus Eisessig in Nadeln anschießt, das krystallisierte Salz $\text{C}_{12}\text{H}_5\text{Cl}_2\text{O}_4\text{N}_2\text{Ag}_2$ und den Ester $\text{C}_{12}\text{H}_5\text{Cl}_2\text{O}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$ (Nadelchen oder Täfelchen vom Schmp. 140°) bildet und bei 206° schmilzt, indem sie in CO_2 und $\beta\beta$ -Dichlor- α -oxy-*n*-phenyl- γ -pyridon (aus Alkohol in weissen Nadelchen vom Schmp. 192°) zerfällt. Der letztgenannte Körper entsteht auch durch Verseifung aus seiner Acetylverbindung $\text{C}_5\text{N C}_6\text{H}_5\text{O}(\text{O C}_2\text{H}_3\text{O})\text{HCl}_2$ (Blättchen vom Schmp. 143°), welche man durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf die Dichlorcarbonsäure neben Kohlensäure gewinnt. Das Dichloroxyphenylpyridon nimmt in Eisessiglösung Chlor auf unter Bildung von Pentachlor- α -keto-*n*-phenyl- γ -piperidon
$$\begin{array}{c} \text{CO} - \text{N(C}_6\text{H}_5\text{) \cdot CHCl} \\ \text{CCl}_2 - \text{CO} - \text{CCl}_2, \end{array}$$

Täfelchen vom Schmp. 147°, welches bei der Behandlung a) mit *Natronlauge*: Dichloracetanilid, b) mit *methylalkoholischem Natron* eine Verbindung $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{NCl}_4\text{O}_5$ (Krystalle vom Schmp. 114°), c) mit *Kaliumacetat* einen Körper $\text{C}_{11}\text{H}_6\text{O}_2\text{NCl}_4$ ($\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$) (Nadelchen vom Schmp. 150°) und d) durch *Reduction* augenscheinlich ein Gemenge, wahrscheinlich von Di- und Tetrachloroxyderivat (Krystalle, bei 183° unter Zerfall schmelzend) ergibt. — 4) *Methylamin* liefert mit Hexachlordiketohexen in ätherischer Lösung Pentachlormethylido-*p*-diketo-*R*-hexen
$$\begin{array}{c} \text{CCl}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C} \cdot \text{NHCH}_3 \\ \text{CCl}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CCl} \end{array}$$
 (gelbe Nadeln vom Schmp. 134°), aus welchem durch Alkali $\alpha\beta\beta$ -Trichlor-*n*-methyl- γ -pyridoncarbonsäure (weisse Nadelchen) hervorgeht, die bei 220° schmilzt und dabei in CO_2 und $\alpha\beta\beta$ -Trichlor-*n*-methyl- γ -pyridon (Nadelchen vom Schmp. 222°) zerfällt; vollzieht sich die Einwirkung des Methylamins in alkoholischer Lösung, so entsteht eine farblose Verbindung: $\text{CCl}_2 : \text{CCl} \cdot \text{CO} \cdot \text{CCl} : \text{CCl} \cdot \text{CO} \cdot \text{NHCH}_3$ (Täfelchen vom Schmp. 126°), welche durch Erwärmen mit Barythydrat in Kohlensäure, Trichloräthylen und Dichlormaleinsäure sich spaltet. 5) *Ammoniak* führt in ätherischer Lösung das Hexachlor-*p*-diketon in Pentachloramido-*p*-diketo-*R*-hexen (gelbe Nadelbüschel vom Schmp. 141—142°, aus wässrigem Alkohol) über.

Gabriel.

Ueber Hydrochelidonsäure oder Acetondiessigsäure, von J. Volhard [II. Abhandlung]; (*Lieb. Ann.* 267, 48—106). Die vom Verfasser durch Erhitzen des Bernsteinsäureanhydrids erhaltene Hydrochelidonsäure (= Acetondiessigsäure) $\text{HCO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ (*diese Berichte* XXII, Ref. 681) ist von Bredt (*diese Berichte* XXIII, Ref.

397) als eine Oxylactonsäure $\text{HCO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}$
 $\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COO}$
 aufgefasset worden; ferner hat Fittig die Lactonnatur des aus jener Säure hervorgehenden sogenannten Doppellactons



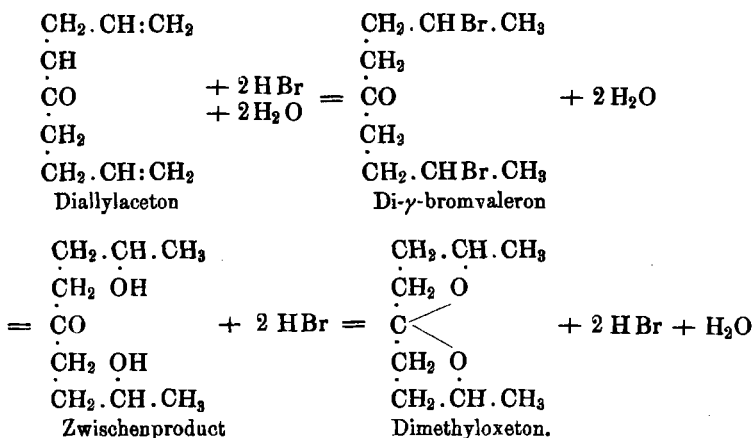
beanstandet und es vielmehr den Säureanhydriden zuteilen wollen.

Durch vorliegende Untersuchung wird nun die Auffassung der Säure als *symmetrische Acetondiessigsäure* bestätigt [Abschnitt III]. Weniger positiv sind die Ergebnisse bezüglich des Dilactons; das Verhalten desselben gegen einige Agentien (HCl , KCy , NH_3 , NH_3O) wird mit demjenigen der Säureanhydride verglichen, wobei sich ergibt, dass sich der Körper fast durchweg wie ein Säureanhydrid verhält [Abschnitt I]. Im Abschnitt II führen Versuche über das Verhalten der mit Hydrochelidonsäure structurantischen normalen Pimelinsäure gegen wasserentziehende Mittel zu Ergebnissen, welche die Bildung eines Anhydrides aus der ersteren sehr unwahrscheinlich machen; weiterhin wird gezeigt, dass das fragliche Doppellacton (= Ketodilacton) trotz seiner in gewissem Sinne lactonartigen Structur nicht mit Fittig's Dilactonen, sondern mit Fittig's Oxetonen in Parallele zu setzen ist. — Aus den 3 Abschnitten sei Folgendes angeführt:

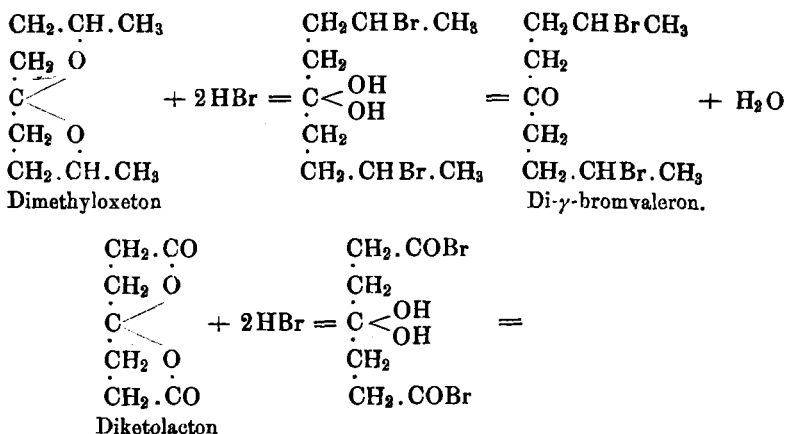
I. Verhalten des Ketodilactons ¹⁾ a) durch *rauchende Salzsäure* wird es ebenso wie die Anhydride der Bernstein-, Brenzwein-, *i*-Propylbernstein- und Phtalsäure in das Hydrat übergeführt, während Lactone unter denselben Bedingungen unverändert bleiben; b) *Cyankalium* in concentrirter Lösung führt das Ketodilacton ebenso wie die Anhydride der Bernstein-, Phtal- und Maleinsäure in saure Kaliumsalze über, während es auf Lactone unter denselben Bedingungen nicht wirkt; c) *Ammoniak* giebt mit dem Ketodilacton Hydrochelidonaminsäure $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{NO}_4$ [aus Alkohol in Blättchen vom Schmelzpunkt 127° ; $(\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N})_2\text{Zn} + 2\text{H}_2\text{O}$, krystallinisch] welche bei höherer Temperatur ($145 - 150^\circ$) in Hydrochelidonsäureimid, $\text{C}_7\text{H}_9\text{NO}_3$, (aus Alkohol in Prismen vom Schmp. 117°) übergeht; wird das Ammoniaksalz der Aminsäure auf etwa 160° erhitzt, so entsteht Hydrochelidonsäurediimid $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$ (Marckwald's Imidopimelinsäureimid; *diese Berichte* XXI, 1403), das aus heissem Wasser in rhombischen Prismen anschießt, gegen 270° sich dunkel zu färben beginnt, ohne zu schmelzen, und in welchem sich die Imidwasserstoffe durch Silber, aber nicht durch Säurereste oder Alkyle ersetzen lassen. Dagegen erhält man dialkylierte Diimide durch Einwirkung von d) *Methylamin* und e) *Anilin* auf das Ketolacton: die Producte

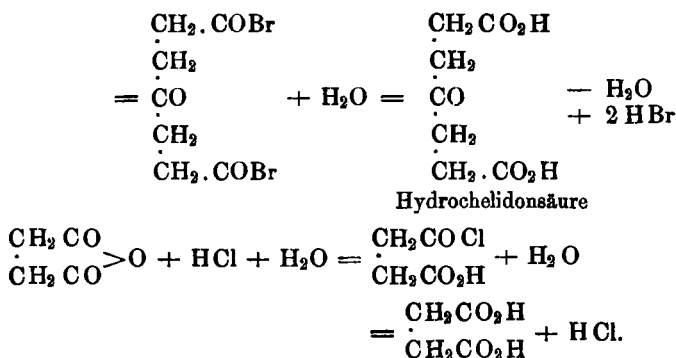
¹⁾ Es schmilzt bei 69° (nicht 75°).

in sein Diallylderivat, $\text{CO}[\text{CH}(\text{C}_3\text{H}_5) \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5]_2$ (Sdp. 185—186° bei 10 mm Druck) verwandelt; letzteres wird durch kalte Kalilauge verseift zur Diallylaceton dicarbonsäure (aus Chloroform-Ligroin in Nadeln vom Schmp. 96°), welche beim Schmelzen zerfällt in 2CO_2 und Diallylaceton, $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}$ (Sdp. 116° bei 70 mm Druck). Dieses verbindet sich mit Bromwasserstoff zu einer bei 40—41° schmelzenden Verbindung $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{OBr}_2$ (Di- γ -bromvaleron), welche identisch ist mit der von Rasch (*diese Berichte* XVII, 3014) aus Bromwasserstoff und Dimethyloxeton erhaltenen Verbindung, die durch Kochen mit Wasser in Dimethyloxeton übergeht; man hat also folgende Uebergänge:

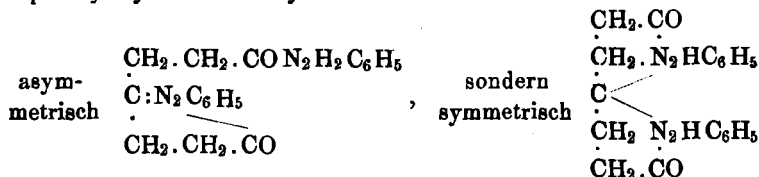


Das Verhalten der Oxetone, des Ketodilactons und der Säureanhydride gegen Halogenwasserstoffsäure erklärt sich nunmehr leicht im Sinne folgender Gleichungen:





III. Constitution und Synthese der Hydrochelidonsäure. Bredt (*diese Berichte* XXIII, Ref. 398) hält die genannte Säure analog der Lävulinsäure für ein Hydroxylacton und zwar stützt er diese Ansicht fast ausschliesslich auf eine gewisse Analogie des Verhaltens gegen Phenylhydrazin bei den Aldehyddiacetaten, der Acetylävulinsäure und dem Dilacton der Hydrochelidonsäure, aus welcher Analogie er für die Phenylhydrazinverbindung des Dilactons eine unsymmetrische Structur ableitet. Verfasser zeigt nun, dass das Phenylhydrazonhydrazid der Lävulinsäure (vgl. das folg. Ref.) ganz anders constituirt ist, als das des Ketolactons: somit werden Bredt's Folgerungen hinfällig. — Dass Bredt's Hydrochelidonsäurebisphenylhydrazinanhydrid nicht



constituirt ist, ergibt sich aus seiner Fähigkeit, ein Diacetylproduct (quadratische Octaëder) und ein Dibenzoylproduct (pulverig) zu bilden, und folgt nothwendig aus der Beobachtung, dass man aus unsymm. Aethylphenylhydrazin, $\text{NH}_2 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_6\text{H}_5$, und Ketolacton ein ganz analoges Hydrazinderivat, $\text{C}_{23}\text{H}_{28}\text{O}_2\text{N}_4$ (aus Holzgeist in Octaëdern vom Schmp. 220—222°), hervorgeht. — Die symmetrische Constitution der Hydrochelidonsäure wird endlich noch durch eine verhältnissmässig einfache Synthese bewiesen, welche derart verläuft, dass man Acetondicarbonsäureester mit Natriumalkoholat und Chloressigester umsetzt und den entstandenen Tetracarbonensäureester mit kochender Salzsäure verseift, wobei er neben Kohlensäure die gewünschte Säure liefert.

Gabriel.

Ueber das Phenylhydrazonhydrazid der Lävulinsäure, von J. Volhard (*Lieb. Ann.* 267, 106—113). Das genannte Hydrazid

(vergl. Bredt, *diese Berichte* XXIII, Ref. 398; vergl. auch das vorangeh. Referat) lässt sich nicht nur aus der Acetylävulinsäure (l. c.), sondern auch aus der Äävulinsäure selber bereiten, wird durch Salzsäure zerlegt und wird durch Quecksilberoxyd oxydirt zu Äävulinsäurephenylhydrazonazobenzol $\text{CH}_3\text{C}(\text{N}_2\text{HC}_6\text{H}_5)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}\cdot\text{NHC}_6\text{H}_5$ (aus Holzgeist in orangegelben Nadeln vom Schmp. 142 bis 142.5°), welches durch concentrirte Salzsäure beim Erwärmen zersetzt wird unter Bildung von Methylindolessigsäure (Schmp. 195—197° unter Zerfall), Benzol, Chlorbenzol, Ammoniak, Stickstoff und Anilin. Hiernach verhält sich also das Äävulinsäurephenylhydrazonhydrazid, $\text{CH}_3\text{C}(\text{N}_2\text{HC}_6\text{H}_5)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}\cdot\text{N}_2\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_5$, durchaus anders als das Hydrazinderivat des Hydrochelidonsäuredilactons (siehe vorangeh. Ref.), welches gegen Säuren und Alkali beständig ist und Quecksilberoxyd nicht zu reduciren vermag.

Gabriel.

Ueber α -Brom-*i*-valeriansäure, Pimelinsäure und Synthese der Teraconsäure, von Bruno Schleicher (*Lieb. Ann.* 267, 114—133). α -Brom-*i*-valeriansäure $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CO}_2\text{H}$ wurde nach Volhard's Methode (*diese Berichte* XXI, Ref. 4) aus der *i*-Valeriansäure dargestellt¹⁾; sie krystallisirt aus Aether oder Chloroform in Prismen vom Schmp. 44°, siedet bei Luftdruck unter geringem Zerfall bei 230°, unter 40 mm Druck unzersetzt bei 150° und liefert die Salze $\bar{\text{A}}_2\text{Cu}$ (grüne Blättchen), $\bar{\text{A}}_2\text{Pb} + \text{H}_2\text{O}$ (krystallinisch) und $\bar{\text{A}}_2\text{Ca} + 2\text{H}_2\text{O}$ (krystallisirt) und einen Methyl- [resp. Aethyl]ester, welcher bei 174° [resp. 186°] siedet und Dichte 1.353 bei 13° [resp. 1.2776 bei 12°] besitzt. Die Säure setzt sich, wie bereits Roser (*diese Berichte* XVI, 2762) gefunden hat, mit Natriummalonester zu α -Carbonpimelinsäuretriäthylester um: die freie α -Carbonpimelinsäure $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})_2$ schmilzt bei 160° unter Abgabe von CO_2 , giebt die Salze $\bar{\text{A}}_2\text{Ba}_3$ und $\bar{\text{A}}\text{Ag}_3$ und liefert bei der Destillation *i*-Propylbernsteinsäure oder Pimelinsäure $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$, welche bei 114° schmilzt (Roser), die Salze $\bar{\text{A}}\text{Sr}$ (leicht in kaltem, fast gar nicht in kochendem Wasser löslich) und $\bar{\text{A}}\text{Ca}$ bildet und nach dem Volhard'schen Verfahren in Brompimelinsäure $\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{BrO}_4$ ²⁾ (Syrup) verwandelt wurde. Letztere giebt einen Aethylester (Sdp. 165—167° bei 40 mm Druck), die Salze $\bar{\text{A}}\text{Pb}$ und $\bar{\text{A}}\text{Ca}$ und stellt ein Gemisch von Isomeren $[(\text{CH}_3)_2\text{CH}\text{CBr}(\text{CO}_2\text{H})\cdot\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ und $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})\text{CHBrCO}_2\text{H}]$ dar. Der Ester der bromirten

1) Die Materialien wurden nach Maassgabe der Gleichung $3\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2 + \text{P} + \text{Br}_{11} = 5\text{C}_5\text{H}_8\text{OBr}_2 + \text{HPO}_3 + 5\text{HBr}$ angewandt.

2) Die angewandten Mengen waren gemäss der Gleichung $3\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_4 + \text{P}_2 + \text{Br}_{16} = 3\text{C}_7\text{H}_9\text{Br}_3\text{O}_2 + 7\text{HBr} + 2\text{HPO}_3$ gewählt.

Säure giebt, mit alkoholischem Kali erhitzt, nur geringe Mengen von Teraconsäure $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{C}:(\text{CO}_2\text{H})\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$; wendet man wässrige Kalilauge an, so entsteht eine Oxypimelinsäure oder *i*-Propyläpfelsäure $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_5$ (aus Aether in Blättchen vom Schmp. 154°).

Gabriel.

β -*i*-Propylthiophen ist von Albert Thiele (*Lieb. Ann.* 267, 133—138) nach dem Erdmann-Volhard'schen Verfahren aus *i*-propylbernsteinsäurem Natrium als eine bei 157 — 158° [754 mm] siedende Flüssigkeit erhalten worden; es liefert, mit Acetylchlorid [bezw. Propionylchlorid] und Aluminiumchlorid in Petroläther behandelt, β -*i*-Propylacetothiënon $\text{C}_4\text{H}_2\text{S}(\text{C}_3\text{H}_7)\text{COCH}_3$ als hellgelbes Oel vom Siedepunkt 237° [resp. β -*i*-Propylpropiothiënon $\text{C}_4\text{H}_2\text{S}(\text{C}_3\text{H}_7)\text{COC}_2\text{H}_5$ als hellgelbes Oel vom Sdp. 251°]. Aus letzterem wurde durch Chamäleon ein saures Oel gewonnen, welches der Analyse des Blei- und Silbersalzes zufolge β -Propylthiënylglyoxylsäure $\text{C}_4\text{H}_2\text{S}(\text{C}_3\text{H}_7)\text{COCO}_2\text{H}$ darstellt.

Gabriel.

Ueber Sulfonsäuren einiger Chinsalkaloide, von O. Hesse (*Lieb. Ann.* 267, 138—142). Chinin, Conchinin, Cinchonidin und Cinchonin gehen durch concentrirte Schwefelsäure in die entsprechenden Isobasen (*diese Berichte* XXI, Ref. 91) über. Wendet man aber rauchende Schwefelsäure an, so sind zwar im ersten Augenblicke in den Lösungen ebenfalls jene Isobasen nachzuweisen, sie verschwinden aber bald und nun sind Sulfonsäuren jener Isobasen entstanden. Diese Säuren verbleiben, wenn man die Lösung von überschüssiger Schwefelsäure mittelst Baryts u. s. w. befreit und eindampft, als glänzend hellbraune Rückstände, welche sich zu einem hellbraunen bis fleischfarbenen Pulver zerreiben lassen und folgende Eigenschaften zeigen:

1. Isocinchoninsulfosäure, $\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{O}_2 \cdot \text{SO}_3\text{H}$, löst sich leicht in Wasser mit schwach saurer Reaction und blauer Fluorescenz; die Lösung dreht links und giebt ein flockiges Goldsalz $\bar{\text{A}}\text{HAuCl}_4$. 2. Isoconchininsulfosäure gleicht der vorigen völlig, nur dreht die Lösung schwach rechts. 3. Isoconchinidinsulfosäure, $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O} \cdot \text{SO}_3\text{H}$, dreht in wässriger Lösung rechts; $\bar{\text{A}} \cdot \text{HAuCl}_4$ flockig. 4. Isocinchoninsulfosäure liefert $\bar{\text{A}} \cdot \text{HAuCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$.

Zur Bereitung der Sulfosäuren der nicht umgelagerten Alkaloide befeuchtet man trockenes Chinin- oder Cinchonidintetrasulfat mit Essigsäureanhydrid, wodurch die Salze aufquellen und in Chinin- resp. Cinchoninsulfonsäuresulfat übergehen; diese werden in Wasser gelöst und mit Ammoniak neutralisirt, wodurch die Sulfonsäuren resultiren, welche man aus heissem verdünnten Alkohol umkrystallisirt; die Chininsulfosäure, $\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{O}_2\text{SO}_3\text{H} + \text{H}_2\text{O}$ (anfänglich gewiss

2 H₂O) bildet Prismen, schmilzt wasserfrei bei 209⁰ und hat (wasserfrei) $[\alpha]_D = -182.2^0$ 1). Platinsalz, $\bar{A}_2H_2PtCl_6 + 8H_2O$ (Nadeln); Cinchonidinsulfosäure, $C_{19}H_{21}N_2O \cdot SO_3H + H_2O$, Nadeln, schmilzt wasserfrei bei 225⁰ und hat $[\alpha]_D = -140^0$ 1); Platinsalz $\bar{A}_2H_2PtCl_6 + 3H_2O$.

Gabriel,

Ueber die Verbindungen von Chinin mit Salzsäure, von O. Hesse (*Lieb. Ann.* 267, 142—144). $C_{20}H_{24}N_2O_2HCl + 2H_2O$ (Nadeln), wird bei 120⁰, ohne vorher zu schmelzen, wasserfrei und schmilzt bei 158—160⁰. Die bei 15⁰ gesättigte Lösung scheidet bei etwa 0⁰ allmählich octaëdrische Krystalle ab, welche die Formel $2C_{20}H_{24}N_2O_2HCl + 3H_2O$ besitzen. Das saure Salz, $C_{20}H_{24}O_2 \cdot 2HCl$, aus Salzsäuregas und Chinin (Liebig) oder aus Chinindsulfat und Chlorbaryum darstellbar, scheidet sich aus der Lösung theils in Nadeln ab, theils als gelatinöse Masse, welche allmählich in erstere Form übergeht, und bildet, zerrieben, ein weisses Pulver, welches Sonnenlicht deutlich blau reflectirt.

Gabriel.

Ueber eine neue aus dem Pyridin erhaltene Base, von Franz v. Hemmelmayr (*Monatsh. f. Chem.* 12, 533—540). Gleiche Theile Chlormethylalkohol (von Lösekann aus Formaldehyd und Salzsäure bereitet) und Pyridin werden unter sorgfältiger Kühlung zusammengebracht, wobei ein dunkelrother Syrup entsteht, der nach längerer Zeit krystallinisch erstarrt. Zur Reinigung war das Product mit Alkohol ab gespült, dann in demselben gelöst, die Lösung abgedampft und der zurückbleibende Syrup in Wasser gelöst. Diese Lösung giebt mit gewissen Salzen und Säuren schön krystallisirte Verbindungen, z. B. $C_5H_5N \cdot CH_2(OH)Cl$, $HgCl_2$ (aus heissem Wasser in röthlichen Blättchen vom Schmp. 162⁰); $(C_5H_5NCH_2OHCl)_2PtCl_4$ (gelbe Prismen vom Schmp. 216⁰); $C_5H_5NCH_2OHCl$, $C_6H_2(OH)(NO_2)_3$ (gelbe Nadeln vom Schmp. 200⁰); $C_5H_5NCH_2OH \cdot NO_3$ wurde durch Umsetzung mit Silbernitrat erhalten und nach Eindampfen der wässerigen Lösung aus Alkoholäther in Prismen gewonnen. Das Product ist hiernach offenbar $C_5H_5N \cdot CH_2ClOH$; es wird durch Kalilauge, sowie durch Destillation in Formaldehyd und Pyridin(chlorhydrat) gespalten.

Gabriel.

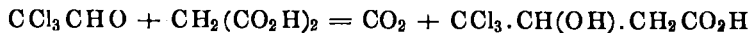
Einwirkung der schwefligen Säure auf Crotonaldehyd, von Gustav Haubner (*Monatsh. f. Chem.* 12, 541—555). In einer demnächst zu veröffentlichenden Arbeit von Alič und Zeisel, welche den Anstoss zu den Untersuchungen über die Additionsproducte der Schwefligsäure an Methylacrolein und Tiglinaldehyd (*diese Berichte* XXI, Ref. 785; XXII, Ref. 164) gegeben hat, soll gezeigt werden, dass aus Schwefligsäure und Crotonaldehyd sich eine in heisser, wässriger

1) Bei $p = 2$ und $t = 15^0$ in Wasser und 3 Mol. Salzsäure.

Lösung beständige Butyraldehydsulfonsäure bildet. Verfasser hat die von Alič und Zeisel begonnene Arbeit weitergeführt. Die bei der Einwirkung von Schwefligsäure auf eine gekühlte, wässrige Crotonaldehydlösung zunächst erhaltliche Oxybutandisulfonsäure wurde als Barytsalz $C_4H_5S_2O_7Ba + 3H_2O$ (amorphe, weisse Masse) isolirt und zerfiel bei dem Versuche, ihre Lösung im Vacuum einzuziehen, unter stetiger Abgabe von Schwefligsäure. Leitet man durch die auf dem Drahtnetz erhitzte, noch überschüssige Schwefligsäure enthaltende Disulfonsäure solange Wasserdampf, als die Flüssigkeit noch nach Schwefligsäure riecht, verdünnt den weingelben Rückstand mit Wasser und dampft nach Neutralisiren mit Aetzbaryt im Vacuum ein, so verbleibt das Barytsalz der Butyraldehydsulfonsäure $C_4H_7SO_4ba$ (gummiartig). Die Disulfonsäure wird durch Chlor oxydirt zu β -sulfonirter Buttersäure $CH_3 \cdot CH(SO_3H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, welche als Barytsalz (weiss, amorph) analysirt wurde. Dass letztere β - (nicht α -) Sulfonsäure ist, ergab die Kalischmelze, in welcher Essigsäure (nicht Propionsäure) erhalten wurde (der Beweis gilt unter der Voraussetzung, dass die Spaltung an dem das (SO_3H) tragenden Kohlenstoffatome stattfindet). Mittelst Hydroxylamins wurde aus der Butyraldehydsulfonsäure (und Baryt) butyraldoximsulfonsaurer Baryt $CH_3 \cdot CH(SO_3ba)CH_2CH:NOH$ (amorph) erhalten; aus letzterem wurde durch Reduction mit Natriumamalgam und darauf folgende Destillation mit Kalk (im Wasserstoffstrom) ein Gemenge von Crotylamin ($CH_3CHCHCH_2NH_2$) und Butylamin gewonnen. Die Reduction der Butyraldehydsulfonsäure mit Natriumamalgam führte zum Natriumsalz der Oxybutan- β -sulfonsäure $C_4H_5SO_4Na$ (gelblichweiss, hygroskopisch), welches bei der Destillation ein Gemenge von Crotylalkohol und Butylalkohol giebt.

Gabriel.

Ueber die γ -Trichlor- β -oxybuttersäure und eine neue Synthese der Aepfelsäure, von K. G. von Thurnlackh (*Monatsh. f. Chem.* 12, 556—565). Chloral und Malonsäure werden mit Eisessig am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erhitzt, bis nicht mehr Kohlensäure entweicht (25—40 Stunden), und dann destillirt, bis die Temperatur der Flüssigkeit 124° erreicht hat. Letztere erstarrt nach völligem Vertreiben der Essigsäure, Auflösen in Wasser, Entfärben mit Thierkohle und völligem Eindampfen zu einer Krystallmasse, welche sich allmählich in harte Täfelchen oder Blättchen verwandelt. Diese sind γ -Trichlor- β -oxybuttersäure, welche nach der Gleichung



entstanden ist, bei 118.5° schmilzt, im Vacuum unzersetzt destillirt, die krystallisirten Salze $(C_4H_4Cl_3O_3)_2Ca + 9H_2O$ und $C_4H_4Cl_3O_3Ag$, einen Methylester, $C_4H_4Cl_3O_3 \cdot CH_3$ (Tafeln vom Schmp. 61.2° bis

61.6°) und eine Acetylverbindung, $C_4H_4(C_2H_3O)Cl_3O_3$ (seidenglänzende Nadeln, bei 74° erweichend, bei 86—87° schmelzend) darstellt. In concentrirte Kalium- oder Baryumhydratlösung eingetragen geht die trichlorirte Säure unter heftiger Reaction in Aepfelsäure über, welche anscheinend mit der von Loydl aus Fumarsäure erhaltenen identisch ist.

Gabriel.

Ueber die Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Cinchonin, von G. Pum (*Monatsh. f. Chem.* 12, 582—588). Im Anschluss an die Untersuchungen von Skraup (*diese Berichte* XXIV, Ref. 896) hat Verfasser das Verhalten des Cinchonins gegen Jodwasserstoffsäure studirt und dabei das Trijodhydrat $C_{19}H_{22}N_2O \cdot 3HJ$ vom Schmp. 230° erhalten, welches nach Lippmann und Fleissner (*diese Berichte* XXIV, 2827) sich zwischen 215—220° zersetzt. Während aber nach L. und F. dem Trijodhydrat durch Ammoniak 2 Mol. Jodwasserstoff entzogen werden, beobachtet Verfasser bei seinen Versuchen den Austritt von nur einem Mol. Säure: er erhält nämlich, wenn er jenes Jodhydrat mit alkoholischem Ammoniak zusammenbringt, gelbliche Krystalle, welche nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 187—190° schmelzen, die Formel $C_{19}H_{22}N_2O(HJ)_2$ besitzen und sich durch Salpeter- resp. Schwefelsäure in die krystallisirten Salze $C_{19}H_{22}N_2O \cdot (HJ)_2HNO_3$ resp. $(C_{19}H_{22}N_2O \cdot 2HJ)_2H_2SO_4$ verwandeln lassen. — Dieses Dihydrojodcinchonin wird durch Kochen mit alkoholischem Natriumäthylat in Cinchonin und eine zweite Base (Isocinchonin?), durch Silbernitratlösung fast ausschliesslich in Cinchonin verwandelt.

Gabriel.

Ueber zwei neue Derivate des Coffeins, von G. Magnanini (*Modena* 1890). Chlorcoffein löst sich in der Wärme in wässriger, alkalischer Phenollösung auf. Nach dem Verdünnen der Lösung fällt überschüssiges Alkali Phenoxycoffein, welches aus heissem Wasser krystallisirt wird und bei 143° schmilzt. Durch Auflösen von Chlorcoffein in einer amylnalkoholischen Lösung von Kaliumamylat und halbstündigem Digeriren der Lösung in der Wärme erhält man Amyloxycoffein, welches aus Alkohol in seidenglänzenden Nadeln vom Schmp. 129.5° krystallisirt. Beide Körper lösen sich ziemlich schwer in Wasser, leicht in Alkohol, besonders leicht in Chloroform. Concentrirte Säuren lösen die Verbindungen auf, doch werden sie durch Wasser aus den Lösungen wieder ausgefällt. Physiologische Wirkungen konnten bei keiner der beiden Verbindungen bemerkt werden.

Foerster.