

pherie und dem inneren Flammenkegel liegenden Zwischenraum geht keine Verbrennung vor sich. Die innere Flamme, deren Höhe die Resultirende aus der Verbrennungsgeschwindigkeit des einströmenden Gasgemenges und seiner Einströmungsgeschwindigkeit ist, hat die Brandfläche nach unten gekehrt und erreicht eine sehr hohe Temperatur. Die verschiedene Hitze in den verschiedenen Zonen der Flamme und die Richtung, von welcher der zur Verbrennung erforderliche Sauerstoff zuströmt, lässt sich (besonders bei den Brennern von Desaga, Maste und Terquem) leicht aus den Brandfiguren ersehen, welche man auf Holztafeln durch horizontales oder vertikales Hineinhalten in die Flamme hervorrufft.

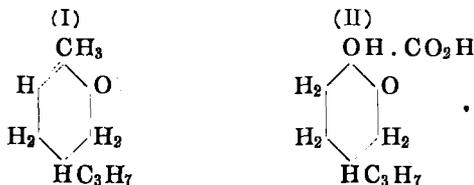
Schotten.

Entgegnung, von A. Classen (*Journ. f. prakt. Chem.* 44, 411 bis 414). Die Entgegnung auf die Ausführungen des Hrn. Schneider (*diese Berichte* XXV, Ref. 75) handelt von der Herstellung des zu der Atomgewichtsbestimmung benutzten Wismuths.

Schotten.

Organische Chemie.

Ueber die Camphersäure- und Isocamphersäureester und über die Constitution der Camphersäuren, von C. Friedel (*Compt. rend.* 118, 825—832). Ausgehend von der Campherformel (I) Kekulé's ertheilt Verfasser der Camphersäure (Isocamphersäure) folgende Constitution (II):



Diese Formel entspricht nach Ansicht des Verfassers dem Verhalten, den Reactionen und den Umbildungen der genannten Säure: so lässt sie die Existenz von 4 Isomeren (+ und — Camphersäure, + und — Isocamphersäure) voraussehen. Da sie nur 1 CO₂H enthält, ist die Säure nicht zweibasisch im eigentlichen Sinne, doch besitzt das (OH) in Folge der Nachbarschaft von CO stark saure Natur. Von

der Camphersäure und von der Isocamphersäure leiten sich je 2 saure Aethylester ab: es entsteht nämlich aus Camphersäure-diäthylester (Sdp. 155° bei 12—14 mm, $[\alpha]_D = + 37^{\circ} 42'$, $D_0 = 1.0495$) durch Kochen mit alkoholischem Kali (20 Minuten) ein saurer Ester (I), welcher bei $207-208^{\circ}$ (22 mm) destillirt, $[\alpha]_D = + 23^{\circ} 54'$ und $D_0 = 1.1004$ zeigt; ein zweiter saurer Ester (II) (Sdp. $216-219^{\circ}$ bei 30 mm, $[\alpha]_D = + 39^{\circ} 11'$, $D = 1.1133$) entsteht aus Camphersäure und Alkohol durch Chlorwasserstoff; durch vierstündiges Kochen mit verdünnter Kalilauge wird II, aber nicht I verseift. Aehnlich liegen die Verhältnisse bei der Isocamphersäure: ihr Diäthylester (Sdp. 165° bei 25—28 mm, $[\alpha]_D = - 48^{\circ} 32'$, $D = 1.0473$) liefert einen sauren Ester als dickes Oel; ein zweiter saurer Ester (durch directes Aetherificiren gewonnen) hat den Sdp. $195-197^{\circ}$ bei 18—20 mm, $[\alpha]_D = - 49^{\circ} 31'$, $D = 1.1156$, den Schmp. 75° , bildet orthorhombische Octaëder und lässt sich leicht verseifen. Verfasser glaubt, dass diese grösseren Unterschiede der 4 Ester doch wohl kaum zu erklären sind lediglich durch die verschiedene Stellung zweier Carboxylgruppen, welche von anderen Autoren (vergl. z. B. Brühl, *diese Berichte* XXIV, 3403) in der Camphersäure angenommen werden.

Gabriel.

Untersuchungen über die Verwendbarkeit von Drehungsbestimmungen zur Erkennung der Verbindungen, welche Sorbit mit saurem Natrium- und Ammoniummolybdat in wässriger Lösung eingeht, von D. Gernez (*Compt. rend.* 113, 1031—1033). Vergl. die früheren ähnlichen Untersuchungen des Verfassers in *diesen Berichten* XXI—XXIV.

Gabriel.

Einwirkung verdünnter Salpetersäure auf Nononaphten, von Konovaloff (*Compt. rend.* 113, 1052—1053). Wird Nononaphten C_9H_{18} (= Hexahydropseudocumol) (vergl. *diese Berichte* XVIII ff.) mit Salpetersäure von der Dichte 1.155—1.033 im Rohre auf 110 bis 150° (je nach der Concentration der Säure) erhitzt, so erhält man eine Verbindung $C_9H_{17}NO_2$, welche bei $131-133^{\circ}$ unter 40 mm Druck und unter theilweisem Zerfall zwischen $224-227^{\circ}$ bei Atmosphärendruck destillirt, $d^0_0 = 1.0062$ und $d^20_0 = 0.9908$ zeigt und in alkoholischer Lösung durch Zinkstaub und Essigsäure zu einem Amin und einem Keton reducirt wird: das Amin $C_9H_{17}NH_2$ siedet zwischen $173-175^{\circ}$ und liefert ein krystallisirtes, salzsaures und Platin-Salz. Das Keton $C_8H_{16}CO$ hat Sdp. $180-182^{\circ}$, $d^0_0 = 0.8903$, $d^20_0 = 0.8747$, ist wasserunlöslich, riecht schwach nach Pfefferminzen und dem Suberon ähnlich, und liefert ein Oxim $C_9H_{16}NOH$ (Sdp. 220 bis 225° unter partiellem Zerfall).

Gabriel.

Nitrirung der Methankohlenwasserstoffe, von Konovaloff (*Compt. rend.* 114, 26—28). Veranlasst durch die im vorangehenden Referat beschriebenen Beobachtungen, hat Verfasser versucht, ob sich auch Methankohlenwasserstoffe direct nitriren lassen. In der That ist es ihm gelungen, aus *n*-Hexan (Sdp. 68.5° — 69° , $d \frac{20}{0} = 0.6583$) und verdünnter Salpetersäure ($d = 1.075$) bei 130 — 140° 30 pCt. der theoretischen Ausbeute an reinem, secundärem Nitrohexan (Sdp. 176° $d \frac{0}{0} = 0.9509$, $d \frac{20}{0} = 0.9357$) zu gewinnen; es löst sich in kochender Kalilauge und unter freiwilligem Erwärmen in alkoholischem Kali, und diese Lösungen geben mit Salpetersäure eine grünlichblaue Färbung (Pseudonitrol?). Der Nitrokörper wird durch Zinkstaub und Essigsäure in alkoholischer Lösung reducirt zu Methylbutylketon und zum Hexylamin $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ (Sdp. 116 — 118°), besitzt also die Formel $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{NO}_2) \cdot \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$. Ganz analoge Resultate wurden mit *n*-Octan erhalten.

Gabriel.

Eine Bildung von Acetylen aus Bromoform verläuft nach P. Cazeneuve (*Compt. rend.* 113, 1054—1055) fast quantitativ, wenn man trocknes Silberpulver anwendet. Zink und Eisen für sich wirken wenig auf Bromoform ein. Dagegen beobachtet man eine reichliche Entwicklung von Acetylen, wenn man 50 g Zinkpulver und 20 g Bromoform mit 2 procentiger Chlorkupferlösung versetzt. Chloroform liefert unter denselben Bedingungen kein Acetylen.

Gabriel.

Wirkung des Pentachlorphosphors auf die Methylnaphtylketone: α - und β -Naphtylacetylen, von J. A. Leroy (*Compt. rend.* 113, 1056—1059). Aus Pentachlorphosphor und den beiden genannten Ketonen entstehen u. A. α - $\text{C}_{10}\text{H}_7 \cdot \text{CCl} : \text{CH}_2$ flüssig (Sdp. 184° bei 5—6 ccm Druck, $d = 1.179$) und β - $\text{C}_{10}\text{H}_7 \cdot \text{CCl} : \text{CH}_2$ vom Schmp. 51.5° — 52° ; diese Chloride geben bei der Behandlung mit möglichst concentrirtem, alkoholischem Kali α - und β -Naphtylacetylen: ersteres siedet bei 143 — 144° (25 mm Druck), hat $d = 1.057$, und liefert die Verbindungen $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{C} : \text{C} \text{Ag}$ (weisses Pulver) und $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{C} : \text{C} \text{Ag} + \text{AgNO}_3$ (weisslichgelbes Pulver); seine Kupferverbindung (hellgelb) verwandelt sich beim Schütteln mit alkoholischem Ammoniak durch Luftsauerstoff in Dinaphtyldiacetylen $[\text{C}_{10}\text{H}_7 \cdot \text{C} : \text{C}]_2$, welches aus Benzol oder Chloroform krystallisirt, bei 171° schmilzt und ein Pikrat $\text{C}_{24}\text{H}_{14} \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$ (rothe Nadeln vom Schmp. 180°) liefert. β -Naphtylacetylen bildet Krystalle vom Schmp. 36° und liefert eine farblose Silberverbindung. Beide Naphtylacetylene gehen durch Behandlung mit Schwefelsäure in die entsprechenden Ketone zurück.

Gabriel.

Bemerkungen über die Cellulosemembran, von L. Mangin (*Compt. rend.* 113, 1069—1072). Für den mikroskopischen Nachweis der Cellulose ist ihre Ueberführung in Hydrocellulose (durch Schwefelsäure oder Chlorzink) besonders wichtig, weil die Hydrocellulose sich einerseits mit Jod bläut und andererseits mit gewissen Farbstoffen sich färben lässt. Die Ueberführung der Cellulose in Hydrocellulose (resp. eine ihr ähnliche Substanz) wird aber am zweckmässigsten durch eine gesättigte alkoholische Kali- oder Natronlösung bewerkstelligt: das Product giebt mit den üblichen jodhaltigen Reagentien eine Bläuung und färbt sich mit gewissen Azofarbstoffen entweder in saurer resp. neutraler Lösung (z. B. mit Orseillin B B, Brillanteroceïn etc.) oder in alkalischer Lösung (z. B. mit Congoroth etc.).

Gabriel.

Ueber Reduction des Benzolhexachlorids. Rückbildung des Benzols, von J. Meunier (*Compt. rend.* 114, 75—76). Durch Behandlung von 250 g α -Benzolhexachlorid (Schmp. 157°) mit 175 g Zink und 300 ccm Eisessig wurde statt des erwarteten Hexamethylens Benzol erhalten.

Gabriel.

Ueber die Bildung der Dextrine, von P. Petit (*Compt. rend.* 114, 76—78). Zur Darstellung der Dextrine wird nach Payen Stärke mit etwas Salpetersäure benetzt und auf 100—140° erhitzt. Die erhaltenen Dextrine sind farblos oder schwach gefärbt und reduciren fast insgesamt Fehling'sche Lösung. Verfasser hat den Einfluss der Concentration der Salpetersäure und der Erhitzungsdauer auf die Dextrinbildung untersucht und gefunden, dass das Reduktionsvermögen bei gleicher Salpetersäuremenge mit zunehmender Erhitzungsdauer merklich abnimmt und bei gleicher Erhitzungsdauer mit wachsender Säuremenge zunimmt. Das Drehungsvermögen des Productes nimmt bei gleicher Säuremenge mit wachsender Erhitzungszeit und bei gleicher Erhitzungsdauer mit wachsender Säuremenge ab. In den nach Payen bereiteten Dextrinen ist neben Glycose — deren Menge mit wachsender Erhitzungsdauer abnimmt — eine Substanz enthalten, welche Fehling'sche Lösung reducirt und nicht vergährbar ist.

Gabriel.

Eine neue ungesättigte Fettsäure der Reihe $C_nH_{2n-4}O_2$ hat A. Arnaud (*Compt. rend.* 114, 79—81) aus der Frucht einer *Picramnia* Sow. oder *Tariri* (Aublet), Fam. Simarubaceen, welche aus Guatemala stammt, erhalten. Diese Frucht enthält 67 pCt. eines Fettes vom Schmp. 47°, welches sich in Schwefelkohlenstoff löst und das Triglycerid einer Säure (*Taririnsäure*) $C_{18}H_{32}O_2$ darstellt. Letztere wird durch Verseifung erhalten, krystallisirt aus 90 pCt. Alkohol, schmilzt bei 50.5°, bildet ein krystallisiertes Kalium- und ein amorphes Silbersalz, liefert ein Dibromür $C_{18}H_{32}Br_2O_2$ vom

Schmp. 32° (krystallinische, leicht in Alkohol lösliche Masse) und ein Tetra bromür $C_{18}H_{32}Br_4O_2$ (aus Alkohol in Kryställchen vom Schmp. 125°) und ist isomer mit Stearolsäure.

Gabriel.

Einwirkung des Pentachlorphosphors auf Oxalsäureäthylester, von A. Fauconnier (*Compt. rend.* 114, 122—123). Bei dieser Reaction hat v. Richter (*diese Berichte* X, 2228) Aethoxalylchlorid $CICO.CO_2C_2H_5$ erhalten, welches nach Anschütz (*ebend.* XIX, 2159) durch pyrogenen Zerfall aus dem zunächst entstandenen Dichlorglycolsäurediäthylester $C_2H_5O.CCl_2.CO_2C_2H_5$ hervorgeht. Unter veränderten Bedingungen stellt Verfasser Oxalylchlorid $CICO.COCl$ dar. Zu dem Ende erhitzt er ein Gemisch von 2 Mol. Pentachlorphosphor mit 1 Mol. Oxalester im Kolben am Rückflusskühler, wobei gegen 125° lebhaft Chloräthyl und Salzsäure entweicht; wird nun allmählich auf $150—155^{\circ}$ erwärmt, so destillirt ein Gemisch von Chloräthyl, Phosphoroxchlorid und Oxalylchlorid, aus welchem man durch wiederholtes Fractioniren das Oxalylchlorid in den um 70° siedenden Antheilen gewinnt. Das Product enthält noch Phosphoroxchlorid, ist flüssig, raucht an der Luft, riecht stechend sehr ähnlich dem Phosgen, reizt zum Husten und wird unter heftiger Reaction durch Wasser zerlegt.

Gabriel.

Ueber ein Isomeres des Camphers, von Ph. Barbier (*Compt. rend.* 114, 126—128). Das neue Isomere, Puleon $C_{10}H_{16}O$ genannt, wird aus Poleöl gewonnen, siedet bei $222—223^{\circ}$, hat $d_{20}^0 = 0.9482$ resp. $d_{23}^0 = 0.9293$, $[\alpha]_D = +25.015'$, $n_D = 1.4833$, und $n_b = 1.4997$ bei 14.9° , und liefert ein Oxim $C_{10}H_{16}NOH$ (Oel vom Sdp. 170° bei 48 mm Druck), welches durch kochende verdünnte Schwefelsäure in sein Anhydrid $C_{10}H_{15}N$ (Oel) übergeht. Das Puleon wird durch Chromsäuremischung oxydirt zu Kohlensäure, Essigsäure und Propylbernsteinsäure (Waltz, *diese Berichte* XV, 608a, *Lieb. Ann.* 214, 59) vom Schmp. $89—91^{\circ}$ und giebt mit Phosphorpentachlorid ein flüssiges Derivat $C_{10}H_{15}Cl$, welches durch anhaltendes Kochen in ein Cymol $C_{10}H_{14}$ (anscheinend Camphercymol) und HCl zerfällt. Das Puleon bildet kein Additionsproduct mit Brom. (Vergl. hierzu Pleissner's Abhandlung (*diese Berichte* XXIV, Ref. 303) über das Pulegon; Referent).

Gabriel.

Ueber Aufnahme des Jodes seitens der Stärke, von E. Rouvier (*Compt. rend.* 114, 128—129). Wenn man zu einer klaren Stärkelösung, welche zur Ausfällung der später entstehenden Jodstärke mit Salmiaklösung versetzt ist, allmählich Jodlösung giebt, so bedarf es einer bestimmten Menge desselben (untere Grenze), bis in einer filtrirten Probe eben alle Stärke verschwunden ist; fährt man alsdann mit dem Jodzusatz fort, so verbraucht man noch eine viel grössere Jodmenge (obere Grenze), als die schon verbrauchte, bis im Filtrate Jod nachweisbar wird. Die untere Grenze ist stets der Menge der Stärke-

lösung proportional; die obere Grenze nimmt zunächst mit wachsender Menge der Stärkelösung ab, wird ihr aber schliesslich ebenfalls proportional. Demnach scheinen sich verschiedene Verbindungen zu bilden, je nachdem Stärke oder Jod im Ueberschusse vorhanden ist.

Gabriel.

Ueber einen krystallinischen Bestandtheil der Genipa brasiliensis Mart., von W. Kwasnik (*Chem. Ztg.* 1892, XVI, 109). Durch Alkoholextraction der Blätter und Rinde der Pflanze hat Peckolt nach geeigneter Reinigung des Extracts eine krystallinische Substanz erhalten, welche von Kwasnik als Mannit identificirt worden ist.

Will.

Untersuchungen über die Einwirkung von Methyljodid auf α -Methylindol, von C. Zatti und A. Ferratini (*Gazz. chim.* XXI, 2, 309—330; *Atti d. R. Acc. d. Lincei Rendet.* 1891, II. Sem. 166—171). Wie die Verfasser früher gezeigt haben, besitzt die aus Indol oder Methylindolen durch Methylierung entstehende Base die Zusammensetzung eines Trimethyldihydrochinolins, $C_6H_4 \cdot C_3(CH_3)_3 \cdot H_2 \cdot NCH_3$, (*diese Berichte* XXIII, 2302). Dass dieselbe sich in der That vom Chinolin ableitet, hat sich bisher nicht dadurch erweisen lassen, dass man von der Base aus zu einem bekannten Chinolinderivat gelangt; bei der Destillation mit Zinkstaub giebt das Jodhydrat der Base nur ein dihydriertes Derivat. Salpetersäure und salpetrige Säure führen zu Körpern, deren Formel nicht sicher festzustellen war, und Brom führt, wenn es bei 0° auf die ätherische Lösung der Base einwirkt, nur zu einem Additionsproduct, welches man durch öfteres Lösen in Alkohol und Fällen mit Aether reinigt. Es hat die Zusammensetzung eines Bromhydrates eines Bromtrimethyldihydrochinolins, krystallisirt aus Aetheralkohol in grossen, sternförmig angeordneten, gelben Krystallen, welche im geschlossenen Rohr bei 165—166° schmelzen und im offenen bei 172—173° unter Zersetzung sublimiren. Platinchlorid fällt aus der wässrigen Lösung ein bei 173—174° schmelzendes Platinsalz. Kali setzt die bromhaltige Base in Freiheit. Man kann es nun aber sehr wahrscheinlich machen, dass in dem Methylierungsproducte des Indols ein Chinolinderivat vorliegt, wenn man das Verhalten des durch Reduction daraus entstehenden Productes betrachtet. Dasselbe hat die Zusammensetzung eines Dimethyltetrahydrochinolins und sein Methylderivat verhält sich ganz wie ein hydriertes Chinolin. Lässt man auf 2 Theile der fraglichen Base 10 Theile Jodwasserstoffsäure und 1 Theil Phosphor 6 Stunden im Rohr bei 240—250° einwirken, so erhält man Jodmethyl und eine secundäre Base, welche in ihre Nitrosoverbindung übergeführt und aus dieser durch Zinn und Salzsäure zurückgewonnen wird. Die so erhaltene Base siedet unter 758 mm Druck bei 232—242° und giebt beim Einleiten von Salzsäuregas in ihre ätherische Lösung ein zer-

fließliches Chlorhydrat; das Platinsalz wird von Wasser leicht zersetzt. Diese Base ist jedoch nicht einheitlich, denn bei der Methylierung erhält man neben dem Jodhydrat des Trimethyltetrahydrochinolins vom Schmp. 250° noch eine Reihe anderer Producte. Die Ansicht, dass in einem bei 209° schmelzenden Nebenproducte das Jodhydrat des Dihydrotrimethylindols vorläge, bewahrheitet sich nicht, da das durch Methylierung von Dihydro- $\alpha\beta$ -dimethylindol entstehende Jodhydrat bei $167-168^{\circ}$ schmilzt. Das aus dem Jodhydrat in Freiheit gesetzte Trimethyltetrahydrochinolin giebt, mit Amylnitrit nach dem Verfahren von Baeyer und Caro (*diese Berichte* VII, 963) behandelt, ein Nitrosotrimethyltetrahydrochinolin, dessen Pikrat aus absolutem Alkohol in grünbraunen, leuchtenden Blättchen vom Schmp. $141-142^{\circ}$ krystallisirt, während die freie Base ein dunkelgrünes Oel ist. Mit Benzaldehyd condensirt sich Trimethyltetrahydrochinolin zu einer Leukobase, welche durch Eisenchlorid in einen dem Malachitgrün ähnlichen Farbstoff verwandelt wird. Diazobenzolchlorid vereinigt sich mit der Hydrobase zu Azobenzoltrimethyltetrahydrochinolin, welches ein in Aether lösliches Oel darstellt. Durch Einleiten von Salzsäure in die ätherische Lösung erhält man das sehr zerfließliche Chlorhydrat in violetten, metallglänzenden Krystallen; das Pikrat krystallisirt aus Alkohol in rothvioletten, glänzenden, rhombischen Tafelchen. Es besitzt also das Trimethyltetrahydrochinolin durchaus die Eigenschaften hydrirter Chinoline. — Wie bereits früher (a. a. O.) mitgetheilt, erhält man durch Methylierung von Trimethyldihydrochinolin das Jodhydrat eines Pentamethyldihydrochinolins; dasselbe schmilzt in reinem Zustande bei 173° unter Zersetzung; die freie Base siedet unter 762 mm Druck bei 270° und giebt ebenso wie Trimethyldihydrochinolin weder mit Benzaldehyd noch mit Diazobenzol Farbstoffe. Durch Reduction mit Zinn und Salzsäure erhält man Pentamethyltetrahydrochinolin, welches unter 759 mm Druck bei $253-254^{\circ}$ siedet und ein aus Alkohol in gelben Blättchen vom Schmp. $132-133^{\circ}$ krystallisirendes Pikrat giebt; diese Base besitzt nun wieder die Eigenschaften hydrirter Chinoline. Pentamethyldihydrochinolin vereinigt sich mit Jodmethyl zu einem Jodmethylat, $C_6H_4 \cdot C_3(CH_3)_4N \cdot CH_3 \cdot CH_3J$ vom Schmp. $174-175^{\circ}$. Kali setzt daraus eine mit Wasserdämpfen flüchtige, in Aether lösliche Base in Freiheit; dieselbe giebt ein aus heissem Wasser in gelben Nadelchen vom Schmp. $175-176^{\circ}$ krystallisirendes Platinsalz, $[C_6H_4 \cdot C_3(CH_3)_4NCH_3 \cdot CH_3Cl]_2PtCl_4$, und ein Goldsalz vom Schmp. 144 bis 145° . Behandelt man die Base mit gasförmiger Jodwasserstoffsäure, so erhält man einen Körper vom Schmp. 183° , welcher noch nicht genauer untersucht wurde. Durch Jodmethyl entsteht das ursprüngliche Jodhydrat vom Schmp. $174-175^{\circ}$, welches somit die letzte Methylierungsstufe des Methylindols bezeichnet.

Meta- und Paranitrodiparadioxytriphenylmethan, von G. Bertoni und M. Zenani (*Gazz. chim.* XXI, 2, 331—336). Die bereits von dem einen der Verfasser und seinen Mitarbeitern begonnenen Arbeiten über Condensation von Nitrobenzaldehyden und Phenolen (vergl. *diese Berichte* XXIV, Ref. 562 u. 563) wurden fortgesetzt und zunächst auf das Hydrochinon ausgedehnt. Dasselbe condensirt sich mit Meta- und Paranitrobenzaldehyd, wenn man gleiche Moleküle mit einander erwärmt und, sobald die Masse flüssig ist, wenig zehncprocentige Schwefelsäure hinzufügt. Man laugt mit Wasser aus, löst den Rückstand in Alkohol, fällt mit Wasser und etwas Säuren in der früher beschriebenen Weise, löst in Alkali, fällt mit Säuren, wiederholt das mehrfach und zieht schliesslich den Körper öfters mit Chloroform und mit Ligroïn aus. Man erhält so das Meta- bzw. das Paranitrodiparadioxytriphenylmethan in Gestalt von gefärbten flockigen Substanzen, welche in Alkohol und Aether löslich, in den anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln sehr schwer oder gar nicht löslich sind.

Foerster.

Metanitrophenylsantoninmethan, von G. Bertoni (*Gazz. chim.* XXI, 2, 336—340). Bei der Condensation von Santonin mit *m*-Nitrobenzaldehyd verbinden sich beide zu je 1 Molekül, während sonst 2 Mol. Phenol mit je 1 Mol. Aldehyd in Reaction treten. Das so entstehende *m*-Nitrophenylsantoninmethan, $\text{HC}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)$. ($\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_3$), ist amorph und den früher beschriebenen analogen Körpern sehr ähnlich.

Foerster

Drei neue Condensationsproducte der Benzaldehyde mit Oxybenzolen, von G. Siboni (*Gazz. chim.* XXI, 2, 340—345). Es verbinden sich *p*-Nitrobenzaldehyd und Resorcin, *o*-Nitrobenzaldehyd und Hydrochinon, sowie *m*-Nitrobenzaldehyd und *o*-Kresol zu Condensationsproducten, welche bezüglich ihrer Darstellung und ihrer Eigenschaften den früher beschriebenen analogen Körpern gleichen; (vergl. die vorhergehenden Referate).

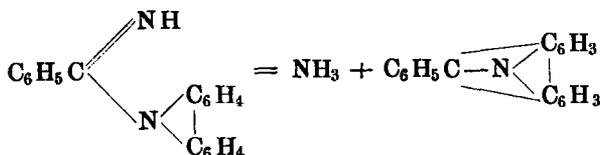
Foerster.

Ueber die Condensationsproducte von *m*-, *o*- und *p*-Nitrobenzaldehyd mit Salicylsäure, von G. de Varda (*Gazz. chim.* XXI, 2, 345—350). Salicylsäure condensirt sich in der Wärme mit den in der Ueberschrift genannten Aldehyden zu *m*-, *o*- bzw. *p*-Nitrodioxytriphenylmethancarbonsäure, $\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{CH}:[\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})\text{CO}_2\text{H}]_2$, und zwar im ersten Falle unter Mitwirkung von concentrirter, in den beiden anderen Fällen mit Hülfe von verdünnter Schwefelsäure. Die Reinigung der Reactionsproducte bietet ähnliche Schwierigkeiten wie in analogen Fällen (vergl. die vorhergehenden Referate). Man gelangt zu amorphen, mehr oder weniger gefärbten Körpern,

welche in heissem Wasser und auch in Alkohol, Aether und Essigsäure etwas löslich sind, nicht aber in Benzol, Ligroin und Schwefelkohlenstoff sich auflösen.

Foerster.

Untersuchungen über die Carbazacridine. III. Wasserabspaltung aus Amidin bei Gegenwart von Diphenylderivaten, von D. Bizzarri (*Gazz. chim.* XXI, 2, 351—359). Acetamid condensirt sich mit Diphenylenoxyd unter keinen Umständen. Dagegen erhält man, wenn man Acetamid mit Carbazol und Phosphorpentoxyd 8 Stunden im Oelbade auf 150—160° erhitzt, aus dem Reactionsproduct das früher (*diese Berichte* XXIV, Ref. 829) beschriebene Methylcarbazacridin. In ganz gleicher Weise entsteht durch Einwirkung von Benzamid auf Carbazol bei Gegenwart von Phosphorsäureanhydrid Phenylcarbazacridin (*diese Berichte* XXIII, Ref. 562). Verfasser erklärt die Reaction so, dass zuerst unter Wasserabspaltung ein Amidin entsteht, welches in diesem Falle nicht beständig ist, sondern alsbald Ammoniak abspaltet, etwa nach folgender Gleichung:



Diese Auffassung gewinnt an Wahrscheinlichkeit dadurch, dass sich zeigen lässt, dass ähnliche Amidine in der That unter Bedingungen entstehen können, welche den bei den genannten Condensationen vorkommenden entsprechen. Wird Acetamid bzw. Benzamid bei Gegenwart von Phosphorpentoxyd mit Diphenylamin im Oelbade längere Zeit auf 150 bzw. 170—180° erhitzt, so erhält man das von Bernthsen (*Lieb. Ann.* 192, 1) beschriebene Aethenyl- bzw. Benzenyldiphenylamidin, von denen freilich nur das letztere mit vollster Bestimmtheit identificirt wurde. Die Reaction verläuft hier offenbar in dem genannten Sinne dadurch, dass zuerst Nitrile gebildet werden. Die Bildung der Carbazacridine lässt sich nicht durch den Einfluss der durch Phosphorpentoxyd aus den Amidin etwa gebildeten Säuren erklären; die Mengen, welche von letzteren unter den innegehaltenen Versuchsbedingungen entstehen, sind höchst gering.

Foerster.

Ueber das Nitrat des Methyläthers der gewöhnlichen Milchsäure, von G. de Varda (*Gazz. chim.* XXI, 2, 359—361). Lässt man 10 ccm Milchsäuremethyläther in 30 ccm eines Gemenges von 2 Vol. H₂SO₄ (d = 1.84) und 1 Vol. HNO₃ (d = 1.4) tropfen und hält unter gutem Umrühren das Ganze auf einer Temperatur unter 0°, so fällt, wenn man die Flüssigkeit in Eiswasser giesst, ein schweres gelbliches Oel aus, welches gewaschen und mit Calciumnitrat getrock-

net wird. Bei der Destillation geht der grösste Theil bei 166—168° über; diese Fraction wird unter 35 mm Druck rectificirt und geht dann bei 85—87° über. Der Körper ist das Nitrat des Milchsäuremethyläthers, $\text{CH}_3 \cdot \text{CHONO}_2 \cdot \text{CO}_2\text{CH}_3$, und ist eine farblose, ätherisch riechende, in Ligroin wenig, in Wasser nicht, sonst aber leicht lösliche Flüssigkeit, welche mit grünlicher Flamme brennt; $d_{20} = 1.2488$.

Foerster.

Ueber Bromamidocarvacrol, von G. Mazzarra (*Gazz. chim.* XXI, 2, 378—380). Die frühere Angabe (vgl. *diese Berichte* XXII, Ref. 730), dass Bromamidocarvacrol ein amorpher bei 60—61° schmelzender Körper sei, ist zu berichtigen; das frühere Präparat war mit harzigen Substanzen verunreinigt. Im Zustande der Reinheit gewinnt man den Körper durch Einwirkung von rauchender Bromwasserstoffsäure auf Nitrosocarvacrol; die entstandene Lösung wird stark verdünnt und mit Natriumcarbonat gefällt; die ausgeschiedene Base wird aus Ligroin umkrystallisirt und schießt daraus in gelben, in's Violette spielenden Nadeln vom Schmp. 136—137° an, schmilzt also ähnlich anderen Carvacrolderivaten bedeutend höher, als die entsprechende, vom Thymol sich ableitende Base.

Foerster.

Untersuchungen über das Carbazol, von G. Mazzarra und A. Leonardi (*Gazz. chim.* XXI, 2, 380—388). Das früher (*diese Berichte* XXIV, 281) beschriebene Nitrocarbazol geht bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure in Amidocarbazol über. Nach Abscheidung des Zinns mittelst Zinks und Entfernung des Zinks aus der Lösung krystallisirt man die mit Alkali abgeschiedene Base aus Benzol um und erhält sie in kleinen röthlichen Schüppchen, welche am Lichte violett werden. Bei raschem Erhitzen schmelzen sie bei 246—248° unter Zersetzung. Das Zinndoppelsalz der Base krystallisirt aus verdünnter Salzsäure in glänzenden Blättchen, das Platinsalz wird durch Wasser zersetzt. Benzaldehyd wirkt bereits bei gewöhnlicher Temperatur unter Erwärmung auf die Base ein, die Reaction wird durch längere Digestion oder durch Erwärmen zu Ende gebracht; es entsteht Benzylidenamidocarbazol, welches aus Alkohol in glänzenden Blättchen vom Schmp. 209—210° krystallisirt und mit verdünnter Salzsäure wieder in Amidocarbazol und Benzaldehyd gespalten wird. — Gleiche Moleküle Benzoësäureanhydrid und Amidocarbazol vereinigen sich bei 160—200° zu Benzoylamidocarbazol; dasselbe krystallisirt aus Essigsäure in bleigrauen, metallglänzenden Blättchen vom Schmp. 250—251°, welche sich auch in Alkohol lösen und sich nicht mehr mit Benzaldehyd verbinden; demnach ist das Benzoyl in die Amidogruppe des Amidocarbazols eingetreten. Ganz ähnlich wirkt Essigsäureanhydrid auf die Base, indem sich schon

bei längerer Einwirkung bei gewöhnlicher Temperatur, rascher in der Wärme Acetylamidocarbazol bildet; dasselbe krystallisirt aus Alkohol in weissen Blättchen vom Schmp. 213—214°. In 50 procentiger Essigsäure gelöst, giebt der Körper bei Behandlung mit Kaliumnitrit Acetylamidonitrosocarbazol, welches sich als gelbes bei 162—164° unter Zersetzung schmelzendes, krystallinisches Pulver abscheidet; in concentrirter Schwefelsäure löst sich dasselbe mit prachtvoll grüner Farbe. Die Bildung dieses Nitrosoderivates zeigt, dass auch das Acetyl in die Amidogruppe eingetreten ist; würden Amido- und Imidogruppe im Amidocarbazol in Orthostellung zu einander stehen, so hätte man leicht Benzenyl- bzw. Aethenylamidocarbazol erhalten sollen; dass dies nicht der Fall war, zeigt, dass das Amidocarbazol kein Orthoderivat ist. Um zu entscheiden, ob eine Paraverbindung in der Base vorliegt, haben die Verfasser Diazobenzolchlorid auf Amidocarbazol einwirken lassen und sind dabei zu einem aus Essigsäure und dann aus Ligroin umzukrystallisirenden, bei 228—230° schmelzenden Körper gelangt, der noch weiter untersucht werden soll.

Foerster.

Ueber die Oxydationsproducte der *p*-Dibromhomocuminsäure, von M. Fileti und L. Boniscantro (*Gazz. chim.* XXI, 2, 389—398). Wie bereits früher (*diese Berichte* XXIV, Ref. 211) mitgetheilt wurde, erhält man durch Oxydation von Dibromhomocuminsäure mit Permanganat *p*-Dibromcuminsäure und *p*-Oxypropyl-*p*-dibrombenzoësäure; durch weitere Behandlung mit Kaliumpermanganat geht die erstere Säure in die letztere über, doch ist diese Umsetzung auch bei Anwendung eines grossen Ueberschusses des Oxydationsmittels nur eine theilweise. Von der *p*-Oxypropyl-*p*-dibrombenzoësäure werden einige Salze dargestellt: das Baryumsalz krystallisirt mit 2H₂O, das Calciumsalz mit 3H₂O, das Magnesiumsalz mit 5H₂O, sie sind leicht in Wasser löslich und zersetzen sich unter Wasserabspaltung bei 150° theilweise in Salze der unten zu beschreibenden ungesättigten Säure. Mit Acetylchlorid reagirt die freie Säure unter Bildung eines bei 92° schmelzenden, aus Petroleumäther in Nadeln krystallisirenden Acetylderivates, welches durch Wasser sehr leicht zersetzt wird. Das zweite Oxydationsproduct, die *p*-Dibromcuminsäure giebt ein schwer lösliches Baryumsalz, welches mit 1H₂O krystallisirt, auch das Calciumsalz ist wenig löslich; das Amid der Säure krystallisirt aus verdünntem Alkohol in Nadeln vom Schmp. 191—192°. Die *p*-Oxypropyl-*p*-dibrombenzoësäure wird, wie auch bereits mitgetheilt (a. a. O.), durch Kochen mit rauchender Salzsäure, zu welcher das doppelte Volumen Wasser hinzugefügt ist, glatt in eine ungesättigte Säure, die *p*-Propenyl-*p*-dibrombenzoësäure, verwandelt. Dieselbe hat, aus Petroleumäther krystallisirt, zwar den-

selben Schmelzpunkt wie die *p*-Dibromcuminsäure, unterscheidet sich von dieser aber dadurch, dass ihr Baryumsalz leichter löslich ist und $2\frac{1}{2}$ H₂O enthält; auch das Calciumsalz sieht wesentlich anders aus, wie das von jener Säure und enthält 3 H₂O; das Amid ist in Aether sehr wenig löslich und schmilzt, aus Spiritus krystallisirt, bei 201—203°. Durch Nitriren mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1.52 erhält man ein Mononitroderivat, welches aus heissem Wasser in Nadelchen vom Schmp. 176—177° krystallisirt, während Nitrodibromcuminsäure (*diese Berichte* XXIV, Ref. 208) bei 199—200° schmilzt. Als ungesättigte Säure giebt sich die *p*-Propenyl-*p*-dibrombenzoesäure dadurch zu erkennen, dass sie Brom addirt. Das dabei erhaltene Product wurde nicht näher untersucht.

Foerster.

Hydroxylierung von Cumonitril, von M. Fileti und V. Abbona (*Gazz. chim.* XXI, 2, 399—402). Lässt man auf 4 g Cumonitril (*diese Berichte* XIX, Ref. 138) 6.4 g Kaliumpermanganat in 200 ccm Wasser 18—20 Tage bei gewöhnlicher Temperatur unter öfterem Umschütteln einwirken, destillirt dann das unverändert gebliebene Cumonitril ab und dampft die zurückbleibende Lösung ein, so scheidet sich aus der Flüssigkeit ein rasch erstarrendes Oel ab; man krystallisirt mehrfach aus den flüchtigsten Theilen des Petroleumäthers um und erhält so das Oxycumonitril in langgestreckten Blättern vom Schmp. 51—52°, welche in Alkohol und Aether sehr leicht, in Wasser ziemlich leicht löslich sind und bei der Verseifung in Oxypropylbenzoesäure vom Schmp. 155—156° übergehen. Lässt man Kaliumpermanganat länger als die angegebene Zeit, etwa 30 Tage, auf Cumonitril einwirken, so geht dies zum Theil in Oxypropylbenzamid über; ganz glatt verläuft die Reaction in diesem Sinne, wenn man 6.4 g KMnO₄ in 800 ccm Wasser auf 4 g Cumonitril bei Gegenwart von 2.4 g KHO 10—12 Tage bei gewöhnlicher Temperatur einwirken lässt. Beim Eindampfen der erhaltenen Lösung krystallisirt das Amid in langen Nadeln vom Schmp. 144—145°, welche in Alkohol leicht, in Petroleumäther nicht löslich sind und durch letzteres Lösungsmittel leicht vom Oxynitril zu trennen sind. Mit Quecksilberoxyd giebt das Amid eine Quecksilberverbindung, (C₁₀H₁₂O₂N)₂Hg, welches aus Alkohol in kleinen doppelbrechenden Krystallen erhalten wird und bei etwa 240° schmilzt.

Foerster.

Einwirkung von Salpetersäure auf Phenylglykolsäure, von L. Pratezi (*Gazz. chim.* XXI, 2, 402—404). Während Fritzsche (*Jahresber. der Chem.* 1879, 694) durch directe Nitriren von Phenylglykolsäure nicht zu Nitroderivaten dieser Säure gelangen konnte, hat der Verfasser ohne jede Schwierigkeit durch Einwirkung von einer Salpetersäure von 44° Bé. Nitrophenylglykolsäuren erhalten. Durch fractionirte Krystallisation des entstehenden Productes aus Alkohol

und Umkrystallisiren der einzelnen Fractionen aus Wasser erhält man zwei Körper, von denen der eine in Alkohol weniger lösliche bei 183°, der andere bei 141—142° schmilzt. Der erstere ist *p*-Nitrophenylglykolsäure, welche Fritzsche aus *p*-Nitrophenol und Monochlor-essigsäure erhielt; der zweite Körper ist nur scheinbar einheitlich, es gelang der Nachweis, dass in ihm ein Gemenge von *o*- und *p*-Nitrophenylglykolsäure vorliegt, welches sich nur gegen verschiedene Lösungsmittel wie einheitlich verhielt. Ein zum Vergleich aus *m*-Nitrophenol hergestelltes Präparat von *m*-Nitrophenylglykolsäure schmolz bei 152°. Nitriert man Phenylglykolsäure mit Salpetersäure von 48° Bé., so erhält man *o-p*-Dinitrophenylglykolsäure, welche demnächst eingehender beschrieben werden soll.

Foerster.

Untersuchungen über das Guanidin. III. Nitroguanidin, von G. Pellizzari (*Gazz. chim.* XXI, 2, 405—409). Der von Tousselin (*Compt. rend.* 85, 548 und 88, 814 und 1086) durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure oder conc. Schwefelsäure auf Guanidinnitrat erhaltene Körper ist nicht, wie sein Entdecker angiebt, Nitrosoguanidin, sondern er enthält 1 Mol. Wasser weniger als Guanidinnitrat und hat die Zusammensetzung eines Nitroguanidins $(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{C}=\text{N} \cdot \text{NO}_2$. Einen ganz sicheren Beweis für die Constitution der Verbindung konnte Verfasser noch nicht erbringen; in der Kälte löst sich der Körper in Alkali und wird durch Säuren unverändert gefällt; erwärmt man die Lösung, so zersetzt er sich in Kohlensäure, Ammoniak und Stickstoffoxydul; von letzterem entsteht etwa 1 Mol. auf 1 Mol. der Nitroverbindung. Reducirt man dieselbe durch eine sehr verdünnte Lösung von Zinnchlorür in gelinder Wärme, so finden sich unter den Reactionsproducten Ammoniak und Guanidin, Amidoguanidin konnte nicht sicher nachgewiesen werden.

Foerster.

Untersuchungen über die *p*-Methylhydratropasäure, von G. Errera und G. Baldracco (*Gazz. chim.* XXI, 2, 465—473). Die *p*-Methylhydratropasäure (vgl. diese Berichte XXIV, Ref. 212), deren Bildungsweise aus Cymol nichts Auffallendes mehr bietet, seitdem Widman das Vorhandensein einer Isopropylgruppe im Cymol nachgewiesen hat, enthält ein asymmetrisches Kohlenstoffatom. Es hat sich aber bisher auf keine Weise eine Spaltung in zwei optisch active Modificationen bewerkstelligen lassen. Durch Nitrirung mit einer Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.52 geht die Säure in Dinitroparamethylhydratropasäure über; zur Reinigung löst man das rohe Nitrirungsproduct in wenig Benzol und fügt etwas Petroleumäther (Sdp. 80—110°) hinzu, alsdann scheiden sich spitzwinklige, strohgelbe Krystalle in sternförmiger Anordnung ab, welche bei 122—123° schmelzen und auch aus Wasser krystallisirt werden können; das Baryumsalz der Säure ist in Wasser sehr löslich und krystallisirt

mit $4\text{H}_2\text{O}$, von denen nur 2 Mol. unter 160° entweichen. Der Methyläther der Säure ist eine in einer Kältemischung erstarrende Flüssigkeit. Durch Schwefelwasserstoff wird die Säure sehr leicht zu Diamidoparamethylhydratropasäure reducirt; dieselbe ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln schwer löslich und wurde nicht analysirt, ihr Baryumsalz geht bei der Destillation in Diamido-*p*-methyläthylbenzol über. Diese Base krystallisirt aus Wasser in rhombischen Blättchen, schmilzt bei $71-72^\circ$ und siedet gegen 360° ; sie giebt mit Diazobenzolnitrat einen chrysoïdartigen Farbstoff und ist also ein *m*-Diamidobenzol. Es bleibt nur zu entscheiden, ob die Amidogruppen zur Methyl- oder Aethylgruppe in *o*-Stellung stehen.

Foerster.

Ueber das *p*-Nitrophenylhydrazin, von A. Purgotti (*Atti d. R. Acc. d. Lincei Rend.* 1891, II. Sem. 266—270). Das *p*-Nitrophenylhydrazin, welches Bischler und Brodzki (*diese Berichte* XXII, 2815) nicht gleich der entsprechenden *o*- und *m*-Verbindung durch Reduction der entsprechenden Nitrodiazobenzole mit Zinnchlorür erhalten konnten, ist nach der Fischer'schen Phenylhydrazinsynthese leicht zu gewinnen. Durch Eintragen einer Lösung von *p*-Nitrodiazobenzol in eine solche von Natriumbisulfid (spec. Gewicht etwa 1.4) und Eindampfen der erhaltenen Lösung nach vorangegangener Abscheidung harziger Nebenproducte erhält man das Natriumsalz der *p*-Nitrophenylhydrazinsulfosäure, welches aus Wasser in kleinen hellgelben Krystallen anschießt und 2 Mol. H_2O enthält. Das Baryumsalz der Säure bildet kleine, zu kugeligen Aggregaten vereinigte Krystalle, welche mit 1 H_2O krystallisiren. Durch Zersetzen des Natriumsalzes mit conc. Salzsäure erhält man das aus Wasser in gelbrothen Kryställchen anschießende salzsaure Salz des *p*-Nitrophenylhydrazins; die freie Base wird aus der Lösung jenes Salzes durch Natriumacetat gefällt und aus siedendem Alkohol mehrfach umkrystallisirt und bildet gelbbraune, verfilzte Blättchen und Nadeln, welche bei 157° unter Zersetzung schmelzen und in Alkohol, Aether, Chloroform und Essigäther löslich, in Benzol aber unlöslich sind. Sie reducirt Fehling'sche Lösung und Silbernitratlösung und condensirt sich mit Benzaldehyd zu einer bei 190° schmelzenden Verbindung, welche gleich anderen aus dem *p*-Nitrophenylhydrazin entstehenden Condensationsproducten später beschrieben werden soll.

Foerster.

Untersuchungen über *m*-Dichlor- und *m*-Dibromphenol, von L. Garzino (*Atti d. R. Acc. d. Scienze di Torino*, Vol. XXV). Lässt man auf die Propionylderivate von Dichlor- bzw. Dibromphenol Salpeterschwefelsäure ($\frac{2}{3}\text{HNO}_3$, spec. Gew. = 1.48 und $\frac{1}{3}$ conc. H_2SO_4) einwirken, so erhält man nicht, wie bei der gleichen Behandlung von Trichlor- bzw. Tribrompropionylphenol Nitrochinone, (vergl.

diese Berichte XVIII, 1173) sondern nur Nitrophenole. Propionylchlorphenol ist eine stark riechende Flüssigkeit vom Sdp. 255 bis 257°; mit Salpeterschwefelsäure unter sorgfältiger Abkühlung nitrirt, geht der Körper in Dinitrodichlorphenol über, welches man aus dem rohen Reactionsproduct durch Aether auszieht und durch Ueberführung in das Baryumsalz reinigt; es bildet Nadelchen vom Schmp. 105—106°, lässt sich aus Spiritus oder aus Wasser krystallisiren und ist mit Wasserdämpfen flüchtig. Das Baryumsalz krystallisirt, wenn es sich langsam aus ziemlich concentrirter Lösung abscheidet, mit 2 Mol. H₂O in orangerothern, büschelförmig angeordneten Blättern; wird die kirschrothe warme Lösung dieses Salzes rasch abgekühlt und agitirt, so wird sie gelblich und es scheiden sich gelbe Schüppchen mit 3 Mol. H₂O ab; beide Modificationen gehen leicht in einander über und geben stets dasselbe Phenol. (Vergl. auch Ling, *diese Berichte* XXII, Ref. 137 und XXIV, Ref. 651.) Das Calciumsalz krystallisirt in citronengelben Prismen mit 3 H₂O, das Kaliumsalz in rothen Büscheln mit 1/2 H₂O. — Propionyldibromphenol siedet unter 142 mm Druck bei 220—225° und geht durch Salpeterschwefelsäure in Dinitrodibromphenol über; man erhält die Verbindung rein, wenn man das rohe Reactionsproduct mit verdünnter Sodalösung auszieht, die Lösung mit Salzsäure fällt, den Niederschlag wieder in Alkali löst, wieder fällt und aus Spiritus krystallisirt; man bekommt so den Körper in Nadelchen vom Schmp. 146—146.5°; aus ätherischer Lösung scheidet er sich in rhomboëdrischen Krystallen ab. Das Kaliumsalz enthält 1/2 H₂O. Das Baryumsalz existirt in einer rothen und einer gelben Modification, welche aber beide 3 H₂O enthalten. Der bei der eben beschriebenen Nitrirung in verdünnter Sodalösung unlöslich gebliebene Theil des Reactionsproductes ist Propionylnitrodibromphenol, welches aus Spiritus in monoklinen Krystallen vom Schmp. 54—54.5° anschießt. Das Baryumsalz ist mennigfarben und krystallwasserfrei. Das Nitrodibromphenol schmilzt bei 90—91° und ist also verschieden von dem durch directe Nitrirung von *m*-Dibromphenol erhaltenen, bei 117.5° schmelzenden Nitrodibromphenol, welches die NO₂-Gruppe zur OH-Gruppe in Metastellung enthält.

Förster.

Untersuchungen über das Chlordibrom- und das Bromdichlorphenol und ihre Umwandlung in Chinone, von L. Garzino (*Atti d. R. Acc. d. Scienze di Torino*, Vol. XXV): Wenn Chlordibrom- und Bromdichlorphenol dieselbe Constitution hätten und sich beide wie Trichlor- bzw. Tribromphenol gegen Salpeterschwefelsäure verhielten (vergl. das vorhergehende Ref.), so müssten beide dasselbe Chlorbromnitrochinon geben; die dahin zielenden Versuche haben aber ein anderes Ergebniss geliefert: Chlordibromphenol wird in einer

Ausbeute von 90 pCt. dargestellt, indem man in *m*-Dibromphenol, welches wenig über seinen Schmelzpunkt erhitzt wird, so lange Chlor einleitet, bis die berechnete Gewichtszunahme im Digestionsgefäße erreicht ist und dann nach Auflösen des Phenols in Alkali und Fällen mit Säure das erhaltene Product aus Spiritus umkrystallisirt. Ein anderes Chlorirungsproduct wird unter den genannten Bedingungen nicht erhalten. Der Körper bildet weisse seideglänzende Nadeln, welche ausser in Wasser in den gewöhnlichen Lösungsmitteln löslich sind, bei 76° schmelzen und schon bei gewöhnlicher Temperatur sublimiren. Das Baryumsalz ist in Wasser schwer löslich und enthält $2\frac{1}{2}$ H₂O. Benzoylchlordibromphenol krystallisirt aus Alkohol in kleinen weissen Prismen vom Schmp. 65—65.5°; Propionylchlordibromphenol fällt aus warmem Alkohol meist als Oel aus, welches rasch zu weissen Krystallen vom Schmp. 31.5—32° erstarrt. Durch Salpeterschwefelsäure geht letztere Verbindung in Chlorbromnitrochinon über; das rohe Reactionsproduct wird mit Aether gewaschen und der dann hinterbleibende Rückstand aus Chloroform krystallisirt; man erhält so den Körper als ein gelbes Krystallpulver vom Schmp. 227—228°. Nitriert man aber Propionylbromdichlorphenol (Schmp. 31—32°) — vergl. *diese Berichte* XXI, Ref. 350 — mit Salpeterschwefelsäure, so erhält man kein Chinon, sondern es entsteht, wie man auch die Bedingungen abändert, stets ein Körper von complexer Zusammensetzung; nach der Analyse lässt sich dieselbe nach der Formel C₁₂H₄Cl₃BrN₂O₇ wiedergeben; die Verbindung krystallisirt aus Chloroform in gelben Nadelchen vom Schmp. 215 bis 217°. Als einmal die Nitrirung des Propionylbromdichlorphenols bei 9° mit einer Salpeterschwefelsäure vorgenommen wurde, welche 5 Theile HNO₃ (spec. Gew. 1.48) und 1 Theil H₂SO₄ enthielt, konnte man aus dem rohen Reactionsproducte durch Aether kleine Mengen von Propionylnitrobromdichlorphenol extrahiren, welches aus Spiritus in weissen Rhomboëdern vom Schmp. 88.5—89° krystallisirt.

Foerster.

Zur Oxydation gemischter Monocarbonylketone der aliphatischen Reihe, von G. Wagner (*Journ. f. prakt. Chem.* 44, 257—308). Die Oxydationen wurden sämmtlich mit einem Chromsäuregemisch von derselben Concentration und in der Wärme des Wasserbades ausgeführt. Aethylpropylketon wird in der Hauptsache zu Buttersäure und Essigsäure und in einer neben dieser hergehenden Reaction zu Propionsäure oxydirt. Die Oxydation des Aethylhexylketons verläuft in der Hauptrichtung unter Bildung von Oenanthylsäure und Essigsäure, in der Nebenrichtung unter Bildung von Capronsäure und Propionsäure. Aus Propylhexylketon entsteht Oenanthylsäure und Propionsäure, daneben wahrscheinlich Capronsäure und Buttersäure, Aethylisobutylketon liefert Isopropyllessigsäure und Essigsäure und in der

Nebenreaction Isobuttersäure und Propionsäure. Aethylisopropylketon liefert Propionsäure und daneben Isobuttersäure und Essigsäure; Methylisobutylketon liefert Isobuttersäure und Essigsäure und daneben Isopropylelessigsäure und Ameisensäure; Methylisoamylketon liefert neben Isopropylelessigsäure auch Isobutylelessigsäure; Methylbutylketon neben Buttersäure auch normale Valeriansäure. Aus diesen Beobachtungen ergibt sich, dass die von Popoff aufgestellten Regeln nicht durchweg richtig sind. Als feststehend hätten vielmehr die folgenden Regeln zu gelten: Sind die dem Carbonyl benachbarten Kohlenstoffatome gleich hydrogenisirt und die mit ihnen verbundenen Alkyle gleich constituirte, aber ungleich gross, so wird bei der Oxydation vorwiegend das mit dem kleineren Radical verbundene oxydirt, bezw. abgespalten. Sind die dem Carbonyl benachbarten Kohlenstoffatome in gleichem Grade hydrogenisirt, das eine aber mit einem secundären, das andere mit einem primären Alkyl verbunden, so wird vorzugsweise dieses zweite oxydirt, bezw. abgespalten. Mit anderen Worten: Methyl ist weniger oxydabel, als alle wasserstoffärmeren, an dem Carbonyl angelagerten Kohlenstoffatome, sodass durch die Substitution des einen oder zweier von seinen Wasserstoffatomen durch beliebige Alkyle die Oxydationsfähigkeit immer gesteigert wird, wenn auch in verschiedenem, nach der Natur des Alkyls modificirtem Grade. Am stärksten wird die Oxydationsfähigkeit gesteigert, wenn das substituierende Radical Methyl ist, weniger stark, wenn dasselbe ein kohlenstoffreicheres primäres und am wenigsten, wenn es ein secundäres Alkyl ist. Der Verlauf der Oxydationen scheint von der Natur des Oxydationsmittels, ob Chromsäure oder Permanganat, nicht abhängig zu sein, wohl aber von der Temperatur, indem bei niedriger Temperatur die Oxydation nur in einer Richtung, der oben als Hauptrichtung bezeichneten, verläuft. Die früher (*diese Berichte* XVIII, Ref. 178) mitgetheilten Resultate werden durch die vorliegende Untersuchung ergänzt; vergl. jene Mittheilung.

Schotten.

Zur Oxydation tertiärer Alkohole, von G. Wagner (*Journ. f. prakt. Chem.* 44, 308—312). Verfasser schliesst sich der schon von Popoff und von Markownikoff ausgesprochenen Annahme an, dass bei der Oxydation der tertiären Alkohole mit Chromsäuregemisch nicht diese selbst, sondern die aus ihnen durch Dehydratation entstandenen und in dem Oxydationsgemisch stets nachweisbaren Olefine oxydirt werden. Um die Oxydation der tertiären Alkohole, welche nach der Vorstellung des Verfassers, wie die Oxydation aller organischen Verbindungen, zunächst in einer Hydroxylierung besteht, kennen zu lernen, wählte Verfasser die neutrale Permanganatlösung als Oxydationsmittel an. Während nun Trimethylcarbinol und tertiärer Amylalkohol von Permanganat kaum angegriffen wurde, bildete sich bei

der mit diesem Mittel bei Zimmertemperatur vorgenommenen Oxydation des aus Zinkmethyl und Isobutyrylchlorid hergestellten Dimethylisopropylcarbinols (Sdp. 117—118°) thatsächlich, wenn auch in nur geringer Menge, das entsprechende Pinakon, dessen Hydrat in vierseitigen Tafeln, Schmp. 46°, krystallisirt.

Schotten.

Zur Kenntniss der Oxime und der sogenannten Stereochemie, von Ad. Claus (*Journ. f. prakt. Chem.* 44, 312—335). Verfasser begründet seine Anschauung, nach welcher alle Isomerieerscheinungen, welche für die Producte der Umsetzung von Benzil und Hydroxylamin bekannt sind, sich ohne Zuhülfenahme irgend einer stereochemischen Hypothese als ausschliesslich auf Structurisomerie beruhend einfach und ungezwungen erklären lassen.

Schotten.

Zur Kenntniss der Oxime und der sogenannten Stereochemie, von Ad. Claus (*Journ. f. prakt. Chem.* 45, 1—20.) In der vorliegenden Abhandlung sucht der Verfasser die Einwände zu widerlegen, welche K. Auwers und V. Meyer (*diese Berichte* XXIV, 3267) gegen die im vorhergehenden Referat berührten Ausführungen des Verfassers erhoben haben.

Schotten.

Bemerkung zu der Abhandlung von Ad. Claus: »Ueber die Umsetzung von Dibrombernsteinsäureester mit Zink«, von A. Michaël (*Journ. f. prakt. Chem.* 44, 399—403). Verfasser beharrt bei seiner früher ausgesprochenen Ansicht (vergl. *diese Berichte* XXV, Ref. 12), dass die Bedingungen der Reaction von Zink auf Dibrombernsteinsäureester und die Eigenschaften des dabei erhaltenen Productes die Anwesenheit von zinkhaltigen Derivaten von der von Claus angenommenen Constitution unmöglich machen.

Schotten.

Ueber methyilirte Dipyridyle, von A. Heuser und C. Stoehr (*Journ. f. prakt. Chem.* 44, 404—410). Bei der Oxydation des α -Dimethyldipyridyls mit Kaliumpermanganat entstehen neben der früher (*diese Berichte* XXIV, Ref. 746) erwähnten α -Methyldipyridyl- α -carbonsäure in geringerer Menge $\gamma\gamma$ -Dipyridyl- $\alpha\alpha$ -dicarbonsäure und Lutidinsäure ($\alpha\gamma$ -Pyridindicarbonsäure). Die Dipyridyl- $\alpha\alpha$ -dicarbonsäure krystallisirt aus wässriger Lösung mit 1 Mol. aq; sie ist in Wasser und Alkohol schwer löslich; die wässrige Lösung wird von Eisenvitriol rothgelb gefärbt, während die Krystalle beim Uebergiessen mit Eisensulfat sich violett färben. Schwer löslich sind auch das Baryum- und das Silbersalz. Die Säure schmilzt bei 247.5° und geht bei weiterem Erhitzen unter Abspaltung von Kohlensäure in $\gamma\gamma$ -Dipyridyl über. Derselbe Process findet beim Erhitzen der Säure mit Eisessig im Rohr auf 180° statt. Weder dieses, noch das aus Pyridin dargestellte $\gamma\gamma$ -Dipyridyl zeigte dem Verfasser das von Anderson

(*Lieb. Ann.* 154, 274) und von Weidel (*Wiener Monatsh.* 3, 850) beobachtete Verhalten zu Ferrocyankalium; er erhielt vielmehr eine klare braunrothe Lösung, die allmählich braune sechseckige Täfelchen absetzte und erst nach längerer Zeit beim Stehen an der Luft grüne und blaugrüne Färbungen aufwies.

Schotten.

Einwirkung von Brom auf *p*- und *o*-Oxychinolin, von Ad. Claus und H. Howitz (*Journ. f. prakt. Chem.* 44, 433—451). Während Bromatome im Benzolkern des Chinolins den Verlauf der Bromirung nicht beeinflussen, sodass beim Bromiren ein weiteres Bromatom, wie beim Chinolin selbst, immer in den Pyridinkern und zwar in γ -Stellung tritt, liefert die Chinolin-*o*-sulfosäure je nach den Versuchsbedingungen bald *p*-, bald γ -Bromchinolin-*o*-sulfosäure und, wie aus den gegenwärtig vorliegenden Versuchen hervorgeht, wird für das *p*- und *o*-Oxychinolin die Substitution der zwei zuerst eintretenden Bromatome durch die Hydroxylgruppe immer auf die Benzolseite gezogen, sogar wenn das für den Substitutionsvorgang in Action tretende Brom vorher additionell an den Pyridinring angelagert ist. Durch Bromiren der Oxychinoline wurden die bereits bekannten Derivate: *ana*-Brom-*p*-oxy- und *ana*-Brom-*o*-oxychinolin dargestellt; ferner neu das *ana-m*-Dibrom-*o*-oxychinolin, Schmp. 196°.

Schotten.

Ueber einige Thioderivate des *o*-Amidobenzamids [Vorläufige Mittheilung], von Andrew Stewart (*Journ. f. prakt. Chem.* 44, 415—416). Beim Erwärmen von *o*-Amidobenzamid mit Allylsenöl in Benzollösung entsteht unter Abspaltung von Ammoniak ein bei 198—199° schmelzender krystallinischer Körper $C_{11}H_{10}N_2SO$, löslich in Alkalien und durch Säuren wieder fällbar. Ein gleichfalls krystallinischer Körper entsteht bei Anwendung von Phenylsenöl. Beim Zusammenschmelzen von *o*-Amidobenzamid und Thioharnstoff bildet sich unter Entwicklung von Schwefelammonium ein krystallinischer, bei 280° schmelzender Körper $C_8H_6N_2SO$, wahrscheinlich ein Monothiobenzoylenharnstoff. Ueber diese Körper, sowie ferner über das Product der Einwirkung von Thioharnstoff auf Anthranilsäure, wird später berichtet werden.

Schotten.

Ueber die Einwirkung von Sulfonsäurechloriden auf *o*-Amidobenzamid, von E. Franke (*Journ. f. prakt. Chem.* 44, 417—432). Aus dem Benzolsulfon-*o*-Amidobenzamid (*diese Berichte* XXIV, Ref. 694) hat Verfasser dessen Anhydrid unter den loc. cit. angegebenen Bedingungen nie wieder erhalten können, wohl aber durch die Einwirkung des Phosphorpentachlorids. Benzolsulfon-*o*-Amidobenzmethylamid, Schmp. 114°, liefert kein Anhydrid. Ob das isomere Benzolsulfon-*o*-Methylamidobenzamid, Schmp. 154°, Wasser abspaltet, konnte wegen der geringen zur Verfügung stehenden Menge

Substanz nicht festgestellt werden. Beschrieben werden weiter die folgenden Derivate: Benzolsulfon-*o*-Amidobenzphenylamid, Schmp. 144°; Benzolsulfon-*o*-Amidobenzoylphenylhydrazin, Schmp. 142°; Methylsulfon-*o*-Amidobenzamid, Schmp. 156°. Bei der Einwirkung von Sulfurylchlorid auf *o*-Amidobenzamid entsteht Dichloranthranilamid, Schmp. 175°, welches beim Verseifen eine bei 223—225° schmelzende Säure, vermuthlich die *diese Berichte* XIX, Ref. 65 bereits beschriebene Dichloranthranilsäure, liefert, deren Amid indessen bei 284° schmelzen soll. Schotten.

Ueber Pikryl-, *o*-*p*-Dinitrophenyl- und Nitroazo-, resp. Nitronitrosoazo-*m*-chlorphenylhydrazine und Derivate derselben, von C. Willgerodt und E. G. Mühe (*Journ. f. prakt. Chem.* 44, 451—466). 25 neue Derivate des *m*-Chlorphenylhydrazins sind von den Verfassern beschrieben und sammt ihren wichtigsten Eigenschaften in einer Tabelle übersichtlich zusammengestellt worden. Schotten.

Ueber Paranthracen, von K. Elbs (*Journ. f. prakt. Chem.* 44, 467—469). Das nach der bekannten Methode durch die Einwirkung des Sonnenlichtes auf Anthracen hergestellte Paranthracen krystallisirt aus Xylol gewöhnlich in farblosen, glänzenden Nadeln, aus Dimethylanilin stets in Blättchen. Es schmilzt nicht ganz scharf bei 272 bis 274°, unter völliger Umwandlung in Anthracen. Weder im starren Zustand, noch in Lösung zeigt es Fluorescenz. Dieselbe Umwandlung, wie beim Schmelzen, erleidet es beim Kochen einer Lösung in Naphtalin und beim Erhitzen einer Lösung in Diphenylamin auf 260°. Die Bestimmung des Moleculargewichtes mit dem Beckmann'schen Apparat unter Anwendung von Naphtalin, in welchem sich das Paranthracen bei der Schmelztemperatur jenes auch nur zu 0.229 pCt. auflöst, ergab als Mittelwerth von 118 Einzelablesungen bei 39 Versuchen mit fünf verschiedenen Concentrationen die Zahl 303; als niedrigsten Werth 248, als höchsten 344. Es darf also immerhin als erwiesen gelten, dass das Paranthracen durch Zusammenlagerung zweier Moleküle Anthracen, $(C_{14}H_{10})_2 = 356$, entsteht. Schotten.
