

aus welcher gewöhnlich die gelbe Modification hervorgeht, die blaue erhalten, wenn man entweder zu der Lösung von Ferrosulfat und Seignettesalz oder zu der Mischung von Silbernitrat und Seignettesalz ein wenig Natriumhydroxyd zusetzt. Die blaue Modification wird durch kürzere Belichtung mit vollem Sonnenlicht activer, sie wird alsdann durch eine Lösung von Ferricyankalium weit intensiver gefärbt; durch mehrstündiges Verweilen im Sonnenschein wird sie in die goldfarbige intermediäre Modification verwandelt. Aus Versuchen der Verfassers ist der Schluss zu ziehen, dass bei der Reduction der Silbersalze zu allotropischem Silber die Reaction auf Zwischenstufen (Bildung von Ag_4O) verweilt. Directe Reduction führt stets zur Entstehung von grauem normalem Silber. Schertel.

Ueber ein interessantes Verhalten einiger Silberverbindungen zu flüssiger Seife, von H. Bornträger (*Pharm. Centralh.* 1892, No. 5, 62). Digerirt man im Wasserbad flüssige Olivenölglycerinseife mit durch Ammoniak frisch gefälltem Silberoxyd längere Zeit, so nimmt die Flüssigkeit eine prachtvolle dunkelhimbeerrothe Farbe an, während ca. 0.3 pCt. Silberoxyd in Lösung gehen. Die Flüssigkeit fluorescirt stark grünbraun. Frisch gefälltes Cyansilber erzeugt unter gleichen Verhältnissen eine dunkelgrüne nicht fluorescirende Lösung. WIII.

Nitrojute, ein Explosivstoff, von O. Mühlhauser. Versuche über das Nitriren der Jutefaser. Angaben über die Eigenschaften des Nitroproductes, das der Schiessbaumwolle sehr ähnlich ist. WIII.

Organische Chemie.

Einwirkung von Oxydationsmitteln auf aliphatische Thioharnstoffe, von D. S. Hector (*Journ. f. prakt. Chem.* 44, 492—506). Thioharnstoff wird von Wasserstoffsuperoxyd in warmer saurer Lösung unter Bildung von Ammoniak, Schwefel, Schwefelsäure und Kohlensäure oxydirt. Allylthioharnstoff zerfällt bei der Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd in neutraler Lösung wahrscheinlich unter Bildung von Allylformamidin, welches beim Kochen mit Baryt in Allylamin, Ammoniak und Ameisensäure zerfällt. Bei der Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd in saurer Lösung entsteht Allylformamidindisulfid, $\text{C}_3\text{H}_{14}\text{N}_4\text{S}_2$, ein dickflüssiges, in der Kälte zu einer glasigen Masse erstarrendes Oel. Es ist eine starke zweisäurige Base, wenig

löslich in kaltem Wasser, noch weniger in Alkohol, nicht in Aether, Benzol und Chloroform. Beim Kochen mit alkalischer Bleilösung wird es nur unvollkommen entschwefelt, schneller durch alkalische Silberlösung. Bei der Oxydation von Allylthioharnstoff und Methylthioharnstoff mit salpetriger Säure entstehen braune bis gelbe Oele, in Wasser und in verdünnten Säuren unlöslich, in Alkohol und in Aether leicht löslich, scheinbar von schwach basischem Charakter. Sie werden vom Verfasser als Diallyl- bzw. Dimethyldisulfhydrotriazol aufgefasst.

Schotten.

Ueber die Einwirkung schwefliger Säure auf Isonitrosoverbindungen, von M. Schmidt (*Journ. f. prakt. Chem.* 44, 513—535). Bei Gelegenheit seiner Untersuchung über die Einwirkung der salpetrigen Säure auf die schweflige Säure und der Darstellung der Amidosulfonsäure, $\text{NH}_2 \cdot \text{S O}_2 \cdot \text{OH}$, durch Einwirkenlassen gasförmiger schwefliger Säure auf eine wässrige Lösung von salzsaurem Hydroxylamin äusserte Raschig (*Lieb. Ann.* 241, 161—252; *diese Berichte* XX, 584, 1158, Ref. 625), dass es von Interesse sein dürfte, das Verhalten der schwefligen Säure zu Derivaten des Hydroxylamins kennen zu lernen. In Ausführung dieses Gedankens hat Verfasser das Verhalten der schwefligen Säure, bzw. des Natriumbisulfits zu Alkylderivaten des Hydroxylamins der Constitution $\text{R}' \cdot \text{NH}(\text{OH})$ und $\text{R}' \cdot \text{N R}'$ (OH) und zu Oximen $\text{R}'' \cdot \text{NOH}$ untersucht. Benzylamidossulfonsäure, $\text{C}_7\text{H}_7 \cdot \text{NH} \cdot \text{S O}_2 \cdot \text{OH}$, entsteht beim Einleiten von schwefliger Säure in eine concentrirte wässrige Lösung von salzsaurem β -Benzylhydroxylamin. Sie krystallisirt mit $\frac{1}{2}$ Mol. aq.; ist übrigens ziemlich unbeständig. Dibenzylamidossulfonsäure scheidet sich beim Kochen einer concentrirten Natriumbisulfidlösung mit fein zerriebenem β -Dibenzylhydroxylamin in weissen Nadeln aus, mässig löslich in Wasser und noch weniger in Salzsäure. Beim Erhitzen bis auf 130° zerfällt sie unter Bildung von Dibenzylamin. Acetoxim und Hydroxylamin setzen sich unter Bildung von Amidosulfonsäure um (vergl. *diese Berichte* XX, 2539 und 2904). Bei der Behandlung von Nitrosophenol, Nitrosoresorcin und Dinitrosoresorcin mit schwefliger Säure wurden fassbare Producte nicht erhalten. Aus α -Nitroso- β -naphthol und schwefliger Säure oder Natriumbisulfid entsteht eine α -Amido- β -naphtholsulfosäure, mit keiner der bisher bekannten Isomeren identisch, unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether. Die in analoger Weise dargestellte β -Amido- α -naphtholsulfosäure krystallisirt aus heissem Wasser in Nadeln; sie zeigt grössere Beständigkeit beim Erhitzen, wie jene. Beide Sulfosäuren bilden keine Salze; ihre Constitution bleibt noch unaufgeklärt. α -Nitroso- α -naphthol bildet mit schwefliger Säure keine Sulfosäure. Ein negatives Resultat ergaben auch die Versuche mit Nitrosothymol und mit Aethylnitrosäure.

Schotten.

Darstellung von secundären asymmetrischen Hydrazinen durch Einwirkung von Aldehyden oder Ketonen auf Hydrazinhydrat, von Th. Curtius und L. Pflug (*Journ. f. prakt. Chem.* 44, 535—544). Benzalhydratin (vergl. *diese Berichte* XXV, Ref. 79 bis 81) aus Hydrazinhydrat und Benzaldehyd unter Anwendung von Baryumoxyd hergestellt, ist eine fast wasserhelle Flüssigkeit, die unter 14 mm Druck bei 140° siedet und unterhalb 16° zu einer blättrigen Krystallmasse erstarrt. Mit Benzaldehyd verbindet es sich in heftiger Reaction zu Benzalazin. Mit Jod setzt es sich in ätherischer Lösung unter Entwicklung von Stickstoff und Bildung von Diammoniumjodid und Benzalazin um; mit Quecksilberoxyd in Benzollösung behandelt, wird es in das unbeständige Benzaltetrazon übergeführt. Phenylmethylmethylenhydratin, $C_6H_5 \cdot CH_3 : C : N \cdot NH_2$, (vgl. bez. der Nomenclatur S. 11), bei der Digestion von Hydrazinhydrat, Baryumoxyd und Acetophenon neben Bismethylphenylazimethylen (S. 80) entstehend, ist eine bei 255° unzersetzt siedende Flüssigkeit von geringer Beständigkeit. Mit Benzaldehyd vereinigt es sich zu Phenylmethylphenylazimethylen, Schmp. 59°; mit Acetophenon beim Erhitzen im Rohr zu Bisphenylmethylazimethylen. Ketone der Fettreihe lassen sich mit Hydrazinhydrat nur schwierig zu secundären un-symmetrischen Hydrazinen von analoger Constitution wie das Phenylmethylmethylenhydratin vereinigen. Dargestellt wurden Methylpropylmethylenhydratin, Sdp. 160—170° und Dimethylmethylenhydratin, Sdp. 124°, beides unbeständige Verbindungen. Schotten.

Ersatz von Ketosauerstoff durch die Azogruppe N_2 , von Th. Curtius und H. Lang (*Journ. f. prakt. Chem.* 44, 544—568). Benzoylphenylazomethylen (S. 80) ist identisch mit dem (*diese Berichte* XXII, 2162) beschriebenen Ketazodiphenylketon und dem (*diese Berichte* XXIII, 3036) erwähnten Azobenzil. Wird es in alkoholischer Lösung der Einwirkung von Brom, bezw. Jod ausgesetzt, so entsteht unter Stickstoffentwicklung Dibrom- bezw. Dijoddesoxybenzoïn, analog der Bildung von Dihalogenessigester aus Diazoessigester (*diese Berichte* XXII, Ref. 101). Salzsäuregas verwandelt das Azobenzil in ätherischer Lösung in Monochlordesoxybenzoïn, Schmp. 65°; Zinkstaub reducirt in einer Lösung von Aether und Eisessig zu Ammoniak und Desoxybenzoïn (Phenylbenzylketon). — Hydrazisatin (S. 81) liefert in Benzollösung mit Quecksilberoxyd behandelt ein rothes krystallisirtes Quecksilbersalz, welches, mit Schwefelwasserstoff zersetzt, in einen krystallisirten rothen, bei 161° schmelzenden Körper übergeht, der entweder als Azoisatin oder als die polymere Tetraverbindung aufzufassen ist. — Erwärmt man Brenztraubensäure in alkoholischer Lösung mit der bimolecularen Menge Hydrazinhydrat, so erhält man das Diammoniumsalz der Methylhydrazimethy-

lencarbonsäure als farbloses Krystallpulver, Schmp. 115°, $\text{CH}_3 \cdot \text{CN}_2\text{H}_3 \cdot \text{COOH} \cdot \text{N}_2\text{H}_4$. Bei Anwendung von Brenztraubensäureäthylester entsteht Hydrazipropionylhydrazin, $\text{CH}_3 \cdot \text{CN}_2\text{H}_3\text{CONH} \cdot \text{NH}_2$, neben dem in den alkoholischen Mutterlaugen bleibenden Hydrazipropionäthylester. Brenztraubensäuremethylester liefert unter denselben Bedingungen nur den Hydrazipropionmethylester, Schmp. 82°. Letzterer wird in Benzollösung von Quecksilberoxyd in α -Diazopropionmethylester, $\text{CH}_3\text{CN}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$, eine nicht unzersetzte siedende Flüssigkeit, übergeführt. Jod verwandelt den Ester in α -Dijodpropionamid. Dasselbe α -Dijodpropionamid, Schmp. 127°, entsteht bei der Behandlung von diazotirtem α -Alaninester mit Jod und Ammoniak. Der früher schon von Curtius und Koch aus Asparaginsäureester dargestellte Diazobernsteinsäureäthylester wird jetzt in reinerem Zustand gewonnen, sodass er bei der Behandlung mit Jod und Ammoniak, oder nur mit Ammoniak Dijodsuccinamid, bezw. Diazosuccinaminsäureester frei von Fumarsäurederivaten liefert. — Durch Destillation unter vermindertem Druck lassen sich die Diazoessigester gut reinigen. Diazoessigsäures Methyl siedet unter 80 mm Druck bei 73°, Aethyl unter 61 mm Druck bei 84°, unter 13 mm Druck bei 57°, Amyl unter 13 mm Druck bei 89° vollständig unzersetzt. Aus dem geringen Rückstand einer grösseren Menge des Aethylesters wurde nach einmonatlichem Stehen eine unter 12 mm Druck bei 42° siedende, nach Cyan und Blausäure riechende Flüssigkeit gewonnen, die, vielleicht als Azimethylendicarbonester, $\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2 \cdot \text{CH} : \text{N} - \text{N} : \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, aufzufassen ist. — Auf den in Alkohol gelösten Benzoylameisensäureäthylester wirkt Hydrazinhydrat bei gewöhnlicher Temperatur unter Bildung eines bei 118 bis 120° schmelzenden krystallisirten Körpers, scheinbar des Diammoniumsalzes der Phenylhydrazinmethylencarbonsäure. Tritt aber Erwärmung bei der Reaction ein, so bildet sich ein anderer Körper, Schmp. 135°, wahrscheinlich Diphenylazimethylendicarbonsäureester. Schotten.

Zur Kenntniss der dimolecularen Nitrile, von P. S. Burns (*Journ. f. prakt. Chem.* 44, 568—570). Das (diese Berichte XXIV, Ref. 637) erwähnte, aus Dicyanäthyl dargestellte Benzoylimidopropylcyanür liefert bei der Behandlung mit Chlorphosphor ein bei 97° schmelzendes Monochlorderivat, welches beim Erhitzen mit Salzsäure durch Austausch des Chlors gegen Hydroxyl wieder in das Ausgangsderivat, bei der Behandlung mit alkoholischem Kali in die Aethoxyverbindung (Schmp. 55°) übergeführt wird. Auf das Dicyanmethyl wirkt Benzoylchlorid sofort unter Bildung eines Dibenzoylderivates, Schmp. 158°, aus welchem alkoholisches Kali α -Cyanbenzoylacetone abspaltet. Dieses Cyanbenzoylacetone, Schmp. 74°, verhält sich gegen Ammoniak und Phenylhydrazin, wie ein β -Diketon. Schotten.

Ueber Methylendibenzamid und analoge Verbindungen, von H. Thiesing (*Journ. f. prakt. Chem.* 44, 570—571). Das Methylendibenzamid (Hipparaffin) stellte Verfasser abweichend von Hepp (*diese Berichte* XVII, Ref. 209) in folgender Weise her: Der heissen Lösung von 1 Mol. festem Paraformaldehyd und 2 Mol. Benzonnitril in Eisessig wurde eine entsprechende Menge Schwefelsäure zugefügt, dann wurde nach Abkühlen mit Wasser versetzt und das erhaltene Product aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Nach demselben Verfahren wurde aus Nitrobenzonitril Methylendinitrodibenzamid (Schmp. 214°), aus *p*-Tolunitril Methylendi-*p*-toluylamid (Schmelzpunkt 217°), aus *o*-Tolunitril Methylendi-*o*-toluylamid (Schmp. 199°), aus Benzylcyanid Methylendi- α -toluylamid (Schmp. 211°), dargestellt.

Schotten.

Ueber die Condensation von Cyaniden mit Estern, von H. Fleischhauer (*Journ. f. prakt. Chem.* 44, 571—572). Verfasser hat Oxalsäureester mit Alkylcyaniden condensirt und, da die bei dieser Reaction entstehenden Cyanketonsäureester wenig beständig sind, die beständigen Oxime und Hydrazone dargestellt. Das aus Oxalester, Methylcyanid und Hydroxylamin hergestellte Oxim des Cyanbrenztraubensäureesters, $\text{CN} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{NOH})\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, krystallisirt aus Wasser in farblosen Prismen (Schmp. 125°), das entsprechende Hydrazon aus Alkohol in Prismen (Schmp. bei etwa 100°). Versuche mit anderen Alkylcyaniden und mit Fettsäureestern und Benzoesäureester sind noch im Gange.

Schotten.

Ueber Pyridin- und Piperidinbasen der β -Reihe, von C. Stoehr (*Journ. f. prakt. Chem.* 45, 20—47). Die schon früher (*diese Berichte* XXIII, 3151 und XXIV, 582 und Ref. 268) betonte Identität des bei der Destillation von Glycerin mit Ammoniumphosphat auftretenden β -Methylpyridins mit dem bei der Destillation von Strychnin und von Brucin mit Aetzkalk bezw. Aetzkali entstehenden β -Picolin beweist Verfasser von Neuem durch Untersuchung einer Reihe von Salzen. Das durch Reduction des β -Picolins mit Natrium und Alkohol hergestellte β -Methylpiperidin ist ein farbloses, an der Luft rauchendes, dem Piperidin ähnlich riechendes Liquidum (Sdp. 125—126°, spec. Gew. 0.8635 bei 0° bezogen auf Wasser von 4°); in Wasser in jedem Verhältniss löslich. Die übrigen krystallinischen Salze sind in Wasser sehr leicht löslich, meist hygroskopisch; auch die Doppelsalze sind leicht löslich. Das β -Aethylpyridin, aus Glycerin und Ammoniumphosphat dargestellt, ist mit dem aus Brucin und dem aus Cinchonin gewonnenen identisch (*diese Berichte* XXIV, Ref. 268). Es löst sich, abweichend vom β -Methylpyridin, schwer in Wasser und zwar in heissem schwerer als in kaltem. Die einfachen Salze sind zerfliesslich. Schwerer löslich sind die krystal-

linischen Doppelsalze mit Quecksilberchlorid, Platin- und Goldchlorid. Das Quecksilbersalz eignet sich, wie dasjenige des β -Methylpicolins, zur Reindarstellung der Base. β -Aethylpiperidin, durch Reduction des synthetisch gewonnenen β -Aethylpyridins dargestellt (Sdp. 154 bis 155°, spec. Gewicht 0.8711), ist in Wasser nur wenig löslich. Leicht löslich sind die krystallinischen Salze mit HCl, HJ und HNO₃; schwer löslich das pikrinsaure Salz; mässig leicht löslich das Platin- und Goldsalz. Die physiologische Wirkung des β -Methyl- und β -Aethylpiperidins gleicht derjenigen des Coniins. Bei Mäusen zeigte sich nach subcutaner Application des Chlorhydrats Anfangs gesteigerte, dann verlangsamte Athmung, Speichelfluss und klonische Krämpfe. In der Intensität der Wirkung unterscheiden sich die Basen so, dass 1 Th. Coniin dasselbe leistet, wie 6.2 Th. β -Aethylpiperidin und 7.1 Th. β -Methylpiperidin.

Schotten.

Zur Kenntniss des sogenannten γ -Bromchinolins, von H. Decker (*Journ. f. prakt. Chem.* 45, 47—55). Das von Claus und La Coste (*diese Berichte* XIV, 917) zuerst durch Bromiren von Chinolin dargestellte und von Claus und Collischonn (*diese Berichte* XIX, 2763) als γ -Bromchinolin angesprochene Bromchinolin liefert bei der Behandlung mit Borsäure und Chlorkalklösung (*diese Berichte* XVIII, 3295) ein aus Alkohol in Prismen krystallisirendes, bei 253° schmelzendes Bromcarbostyryl, nicht identisch mit dem bekannten, bei 266° schmelzenden γ -Bromcarbostyryl. Jenes Bromchinolin ist daher nicht als γ -, sondern als β -Bromchinolin anzusehen, wofür übrigens auch noch andere, im Original einzusehende Erwägungen sprechen. Demgemäss müssen nun auch die zahlreichen von Claus und seinen Mitarbeitern dargestellten und von dem in Rede stehenden Bromchinolin sich ableitenden Nitro-, Amido-, Sulfo- und Bromderivate als Abkömmlinge des β -Bromchinolins aufgefasst werden.

Schotten.

Ueber die Addition von Natriumacetessig- und Natriummalonsäureäthern zu den Aethern ungesättigter Säuren [3. Mittheilung], von A. Michael und O. Schulthess (*Journ. f. prakt. Chem.* 45, 55—63). In den vorliegenden Versuchen wurde der früher (*diese Berichte* XXIV, Ref. 336) als Lösungsmittel verwendete Alkohol mit gutem Erfolg durch absoluten Aether ersetzt. Natriummalonsäureäther liefert mit Fumarsäureäther ebenso wie mit Maleinsäureäther ein unter 16 mm Druck bei 202° destillirendes Product, welches, mit Kalilauge verseift, unter Abspaltung von Kohlensäure Tricarbaldehydsäure giebt. Citraconsäureäther und Mesaconsäureäther vereinigen sich mit Malonsäureäther zu anscheinend derselben Verbindung, C₁₆H₂₆O₈. Bei der Verseifung entsteht eine noch nicht näher untersuchte Säure. Ein mit dem aus Itaconsäureäther und Malonsäureäther

entstehenden Product identisches liefert der Itachlorbrenzweinsäureäther. Aus Malonsäureäther und Allylmalonsäureäther konnte eine Verbindung nicht erhalten werden.

Schotten.

Zur Polymerisation der Nitrile, von E. von Meyer (*Journ. f. prakt. Chem.* 45, 63—64). Versuche des Verfassers (*diese Berichte* XXII, Ref. 325) haben gezeigt, dass mit der Bildung von Imidonitrilen, $R \cdot C(NH) \cdot CHR \cdot CN$, bei der Einwirkung von Natrium auf in Aether gelöste Nitrile die Zersetzung eines Moleküls Nitril RCN in Cyanatrium und das Radical R einbergeht, welches Radical sich mit dem, einem zweiten Molekül Nitril entstammenden Atom H zu dem Kohlenwasserstoff RH vereinigt. Wenn Hanriot und Bouveault (*diese Berichte* XXII, Ref. 323 und 560) als Ursache der Entwicklung von Aethan aus Cyanäthyl und Natrium die Anwesenheit des Aethers angeben und behaupten, dass bei Anwendung von Benzol an Stelle des Aethers nur Wasserstoff entwickelt werde, so ergeben Versuche des Verfassers, dass auch bei Anwendung von Benzol Aethan und viel Cyannatrium entsteht. Auch die Annahme der genannten Chemiker, dass in dem Producte der Einwirkung von Natrium auf Cyanäthyl die Natriumverbindung des letzteren ($CH_3 \cdot CH \cdot Na \cdot CN$) enthalten sei, kann durch die Versuche vom Verf. und Holzwart (*diese Berichte* XXII, Ref. 327) als widerlegt gelten. Ob das Natrium in der Verbindung $C_6H_5NaN_2$ mit Stickstoff verbunden ist, wie Verf. annahm, oder mit Kohlenstoff (nach der Meinung von Hanriot und Bouveault), dürfte eine Frage sein, die sich ebensowenig sicher entscheiden lässt, wie die, ob in dem Natriumacetessigester das Metall an Kohlenstoff oder an Sauerstoff gebunden ist.

Schotten

Acetylcarbinol, von W. H. Perkin jun. (*Chem. Soc.* 1891, I, 786—797). Während eine ganze Anzahl von Derivaten des Acetyl-, carbinols wohl bekannt ist, kannte man dieses selbst bisher nur in wässriger Lösung. Reines Acetylcarbinol erhält man, wenn man Acetylcarbinolacetat (*diese Berichte* XIII, 638) in wässriger Lösung mit Baryumcarbonat kocht, die Lösung im Vacuum destillirt und das Destillat wiederholt fractionirt. Acetylcarbinol, $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2OH$, ist ein farbloses Liquidum, in der Kälte erstarrend, bei 147° unter theilweiser Zersetzung siedend, mit Wasser, Alkohol und Aether in allen Verhältnissen mischbar. Es reducirt ammoniakalische Silberlösung und Fehling'sche Lösung schon in der Kälte; 0.1 g reducirt 16.5—16.6 ccm Fehling'scher Lösung. Von Natriumamalgam wird Acetylcarbinol leicht zu Methylglycol, Sdp. 188° , reducirt. (Siehe auch *diese Berichte* XXIV, Ref. 726).

Schotten.

Ueber die Einwirkung von Methylenjodid auf die Dinatriumverbindung des Pentantetracarbonsäureesters und die Synthese

von Hexamethylenderivaten, von W. H. Perkin jun. (*Chem. Soc.* 1891, I, 798—818). Die Dinatriumverbindung des Pentantetracarbonsäureesters (*diese Berichte* XXI, 739) liefert bei der Behandlung mit Methylenjodid den Hexamethylentetracarbonsäureester als ein unter 50 mm Druck bei 243—245° siedendes Oel. Die durch Verseifen mit alkoholischem Kali aus diesem Erster gewonnene Hexamethylentetracarbonsäure, welche aus Wasser in farblosen Prismen krystallisiert, zersetzt sich bei 218—220° unter Entwicklung von Kohlensäure und unter Bildung eines Gemisches zweier isomerer Hexamethyldicarbonsäuren. Vorzugsweise durch Umkrystallisiren des Gemisches ihrer Calciumsalze erhält man die ein schwer lösliches Calciumsalz bildende maleinöide oder Cis-Form (*diese Berichte* XXI, Ref. 501), Schmp. 161—163°, und die ein leicht lösliches Calciumsalz bildende und selbst in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leichter, als die isomere, lösliche fumaröide oder Cistrans-Form, Schmp. 118—120°. Beide Säuren liefern beim Erhitzen mit Acetylchlorid dasselbe Anhydrid, Schmp. 187—189°, welches beim Auflösen in Wasser vollkommen in die bei 161—163° schmelzende Cis-Form der Säure übergeht. Mit Salzsäure im Rohr auf 180° erhitzt gehen beide Säuren zum Theil in die isomere Form über. Schotten.

Synthese von Homologen der Pentantetracarbonsäure und der Pimelinsäure, von W. H. Perkin jun. und B. Prentice (*Chem. Soc.* 1891, I, 818—852). Die Dinatriumverbindung des Pentantetracarbonsäureesters liefert bei der Behandlung mit Alkyljodiden $\alpha\alpha$ -disubstituirte Ester der Pentantetracarbonsäure von der Formel $(C_2H_5O_2C)_2CR \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CR(CO_2C_2H_5)$ und die entsprechenden Tetracarbonsäuren zerfallen, auf 200—220° erhitzt, in Kohlensäure und Homologe der Pimelinsäure $COOH \cdot CHR \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHR \cdot COOH$. Mit den eben bezeichnete identischen Pimelinsäurederivate erhält man durch Behandlung von Natriumalkylmalonsäureestern mit Trimethylenbromid. Monoalkylderivate der Pentantetracarbonsäure durch Behandlung des Esters mit nur einem Molekül Natrium und Alkyljodid herzustellen, ist nicht gelungen. Wenn auch Schwankungen der Schmelzpunkte dafür sprechen, dass die in Rede stehenden Derivate in zwei stereochemisch isomeren Formen auftreten können, so ist der Beweis mit Hilfe häufigen Umkrystallisirens doch nicht gelungen. Auf dem angegebenen Wege wurden die folgenden Körper dargestellt: Dimethylpentantetracarbonsäure und Dimethylpimelinsäure, Schmp. 74—76°, und ihre Aethylester; Diäthylpentantetracarbonsäure und Diäthylpimelinsäure, Schmp. 96—97°, und ihre Ester; ferner die entsprechenden Dipropyl-, Diisopropyl-, Diisobutyl- und Dibenzylverbindungen. Bei der Einwirkung von Benzalchlorid auf Dinatriumpentantetracarbonsäureester entsteht nicht ein

Phenylhexamethylenderivat, sondern beim Verseifen des Productes erhält man Dibenzalzimelinsäure, $\text{CO}_2 \text{H} \cdot \text{C}(\text{CH}_2 \text{C}_6 \text{H}_5)(\text{CH}_2)_3(\text{CHC}_6 \text{H}_5)\text{CO}_2 \text{H}$, Schmp. 192—193°. Brom wirkt auf Pentantetracarbonsäureester leicht ein, und zwar unter Bildung von Dibrompentantetracarbonsäureester, Schmp. 38—40°. Dieser Ester wird von alkoholischem Alkali sehr leicht in Pentamethylentetracarbonsäureester umgewandelt und dasselbe Product, nicht ein Hexamethylenderivat, entsteht auch bei der Einwirkung von Natriummalonsäureester.

Schotten.

Ueber die Homologen der Citracon-, Itacon- und Mesaconsäure, von W. Semjonow (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1891 [1] 430—443¹⁾). Methylmesaconsäure, dargestellt durch aufeinanderfolgendes Behandeln von Aethylacetessigester mit (2 Mol.) Brom und alkoholischem Kali, sublimirt in Nadeln vom Schmp. 195—196°. Bei der Reduction mit Natriumamalgam entsteht Aethylbernsteinsäure. Das Calciumsalz, $\text{Ca} \cdot \text{C}_6 \text{H}_6 \text{O}_4 + 3\frac{1}{2} \text{H}_2 \text{O}$, krystallisirt in Prismen, das Baryumsalz, $\text{Ba} \cdot \text{C}_6 \text{H}_6 \text{O}_4 + 1\frac{1}{2} \text{H}_2 \text{O}$, bildet Krystallwarzen. — Methylcitraconsäure, $\text{C}_6 \text{H}_8 \text{O}_4$. Das Anhydrid entsteht beim Erhitzen von Methylmesaconsäure mit Acetylchlorid auf 105°; dasselbe geht beim Erwärmen mit Wasser in die Säure über. Diese krystallisirt aus Wasser in monoclinen Prismen, aus CHCl_3 in Nadelchen, die bei 95—96° schmelzen. Das Baryumsalz scheidet sich beim Erhitzen einer wässrigen Lösung in feinen Nadelchen ab, die beim Auswaschen auf dem Filter in eine amorphe Masse übergehen; durch vorsichtiges Abdampfen der wässrigen Lösung wurden etwas grössere Nadelchen erhalten, die $1\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser besaßen; aus einer kalten, gesättigten Lösung scheidet sich das Salz in Blättchen mit $4 \text{H}_2 \text{O}$ ab, aus denen das Krystallwasser schon bei 150° vollständig entweicht. — Methylitaconsäure wurde durch 10stündiges Erhitzen einer concentrirten wässrigen Lösung von Methylcitracon auf 140—150° erhalten; dieselbe Säure entsteht auch beim Erhitzen von Methylcitraconsäure für sich, im Rohr, auf 100°. Aus Wasser krystallisirt die Säure in breiten Prismen und Blättchen, die bei 165 bis 166° schmelzen. — Aethylmesaconsäure, $\text{C}_7 \text{H}_{10} \text{O}_4$, dargestellt aus Propylacetessigester, krystallisirt in Blättchen, die bei 172.5 bis 173° schmelzen. Das Calciumsalz enthält 2 (?) Mol. $\text{H}_2 \text{O}$. Bei der Reduction mit Natriumamalgam wurde Propylbernsteinsäure erhalten. Der Uebergang zur Aethylcitraconsäure erfolgte in derselben Weise, wie bei Methylmesaconsäure. — Aethylcitraconsäure krystallisirt aus Chloroform in Blättchen vom Schmp. 92—94°. Das Calciumsalz,

¹⁾ Vergl. Fittig u. Fränkel, Lieb. Ann. 255, 33, diese Berichte XXIV, 86; Walden, diese Berichte XXIV. 2025.

$\text{CaC}_7\text{H}_8\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$, und das Baryumsalz, $\text{Ba} \cdot \text{C}_7\text{H}_8\text{O}_4 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, scheiden sich beim Erhitzen der kalten, concentrirten, wässrigen Lösung aus, ersteres in glänzenden Blättchen, letzteres in Nadelchen. — Aethylitaconsäure krystallisirt aus heissem Wasser in dreieckigen, gefederten Blättchen, die bei $164-165^\circ$ schmelzen. Von Natriumamalgam wird die Säure nur äusserst schwierig angegriffen. Das Calciumsalz krystallisirt mit 1 Mol. H_2O in äusserst kleinen Blättchen.

Gro-set.

Ueber das Amin aus Rechts-Menthon, von St. Njegoworow (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1891, [1], 443—446). Nachdem Andres und Andrejew (*diese Berichte* XXIV, Ref. 560) aus Linksmenthon das entsprechende Menthylamin erhalten hatten, lag es nahe, auch das Rechtsmenthon zu untersuchen. In der That gelang es Njegoworow durch Behandeln von Rechtsmenthon-Oxim in siedender alkoholischer Lösung mit Natrium ein isomeres Menthylamin darzustellen. Das neue Menthylamin ist flüssig und siedet bei $206-207^\circ$ (i. D.) unter einem Druck von 747.2 mm (korr.); sein spec. Gewicht = 0.8749 bei 0° , 0.8560 bei 20° . Das Drehungsvermögen $[\alpha]_D = -9.26$; es liegt daher der Schluss nahe, dass hier ein Gemenge aus Linksmenthylamin ($[\alpha]_D = -33.60$) und einem noch nicht isolirten Rechtsmenthylamin vorliegt. Das in Alkohol und siedendem Wasser leicht lösliche Platinchloriddoppelsalz krystallisirt in seidenglänzenden, gelben Nadeln.

Gro-set.

Ueber einige Derivate des Nononaphtens, von M. Konowalow (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1891 [1], 446—451). Bei der Einwirkung von Chlor auf Nononaphten entsteht ausser dem Monochlornononaphten auch das mit Wasserdämpfen schwerer flüchtige Dichlornononaphten. Dieses siedet bei $230-235^\circ$ an der Luft und bei $125-130^\circ$ bei 29 mm.; bei -18° erstarrt es nicht; das spec. Gewicht ist bei 0° 1.1035 und bei $20^\circ/0^\circ$ 1.0856. In der Absicht zu einem Kohlenwasserstoff C_9H_{14} zu gelangen, erhitzte Verfasser das Dichlorderivat mit Anilin im Rohr, doch war selbst bei 200° die Ausbeute an Kohlenwasserstoffen gering. Etwas bessere Resultate wurden durch Erhitzen mit Eisessig und Natriumacetat auf 200° erzielt. Die erhaltenen Producte wurden mit Essigsäure und dann mit Kalilauge gewaschen, getrocknet und dann wiederholt über metallischem Natrium fractionirt. So wurden folgende Fractionen erhalten: 139 bis 142° , $145-152^\circ$, $155-165^\circ$, $305-315^\circ$, $315-335^\circ$. Die einzelnen Fractionen waren farblos, bräunten sich jedoch bald an der Luft. Die Ausbeute an den niedrig siedenden Fractionen war eine sehr geringe. Die Fraction vom Sdp. $139-142^\circ$ gab bei der Analyse auf die Formel C_9H_{14} stimmende Zahlen. Die bei $305-315^\circ$ siedende

Fraction scheint der Analyse und der Bestimmung des Moleculargewichts nach Beckmann zufolge zum grössten Theil aus den Kohlenwasserstoffen $(C_9H_{14})_2$ und $(C_9H_{14})_3$ zu bestehen. Grosset.

Untersuchungen über die Camphergruppe, von U. Alvisi (*Atti d. R. Acc. d. Lincei Rendet.* 1891, II. Sem., 364—371). Kaliumpermanganat oxydirt α -Dibromcampher nur bei Gegenwart reichlicher Mengen von Alkali; die entstehenden Producte sind aber meist harziger Natur. Das einzige krystallisirte Reactionsproduct ist Monobromcampher, welcher dem anwesenden Alkali seine Entstehung verdankt. Die Einwirkung von Phenylhydrazin auf α -Dibromcampher ist eine complexe. Das Phenylhydrazin wird dabei nach der Gleichung $C_6H_5N_2H_3 = C_6H_6 + N_2 + H_2$ zum Theil zersetzt; der auftretende Wasserstoff reducirt einerseits andere Theile der Base zu Ammoniak und Anilin, andererseits bildet er Monobromcampher aus dem Dibromcampher; letzterer reagirt mit weiterem Phenylhydrazin unter Bildung des von Balbiano (*diese Berichte* XIX, Ref. 554) beschriebenen, bei 55° schmelzenden Camphenyldiphenyldihydrazins. Mit Blausäure konnte Campher nicht in Wechselwirkung gebracht werden, wobei in Hinblick auf die in letzterem enthaltene CO-Gruppe ein Cyanhydrin hätte entstehen müssen. Foerster.

Ueber die Reduction von 1-Phenyl-4-methyl-5-äthylpyrazol und von 1-Phenyl-3,5-dimethylpyrazol, von G. Marchetti (*Atti d. R. Acc. d. Lincei Rendet.* 1891, II. Sem., 372—377). 1-Phenyl-4-methyl-5-äthylpyrazol giebt ähnlich wie Tolylypyrazol (vergl. Balbiano, *diese Berichte* XXII, Ref. 239) bei der Reduction mit Natrium und Alkohol unter Aufspaltung des Ringes eine Diamidoverbindung, nämlich das Methyläthyltrimethylenphenyldiamin, $NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH(C_2H_5) \cdot NH \cdot C_6H_5$. Dasselbe ist eine starke Base, welche begierig aus der Luft Kohlensäure anzieht und welche bisher keine krystallisirbaren Salze ergeben hat. Mit Schwefelkohlenstoff verbindet sie sich zum Salz einer Sulfo-carbaminsäure, welches aus Spiritus in kugelförmig angeordneten Nadelchen krystallisirt und sich bei $167-170^\circ$ zersetzt. Anders verhält sich bei der Reduction das 1-Phenyl-3,5-dimethylpyrazol (Knorr, *diese Berichte* XX, 1104). Entgegen den Angaben von Knorr zeigte sich, dass eine schwefelsaure Lösung der Base auch durch viel Wasser nicht getrübt wird; wohl aber kann einer so verdünnten Lösung die Base mit Aether entzogen werden. Behandelt man sie mit Natrium und Alkohol, zieht nach vollendeter Reaction mit Oxalsäure aus, scheidet die dadurch gelöste Base wieder aus und nimmt mit warmem Wasser auf, so scheiden sich beim Erkalten weisse Blättchen aus, welche man durch Ueberführung in ihre Silberverbindung reinigt. Der Körper ist 3,5-Dimethylpyrazol;

es ist also aus dem Ausgangsmaterial Phenyl abgespalten worden und zwar, wie sich erweisen liess, in Gestalt von Benzol. Die Base löst sich in Wasser, Alkohol und Aether, ist mit Wasserdämpfen flüchtig, sublimirt schon bei 90° , schmilzt bei $106 - 107^{\circ}$ und siedet unter 758.5 mm Druck bei 218° . Die wässerige Lösung giebt mit Quecksilberchlorid einen weissen Niederschlag, Chlorhydrat und Pikrat krystallisiren in Nadeln und zwar letzteres aus Aether. Als Pyrazolderivat giebt sich die Base besonders dadurch zu erkennen, dass ihr Platinsalz, welches mit $2 \text{ H}_2\text{O}$ krystallisirt, beim Erhitzen auf 180 bis 200° 4 Mol. Salzsäure ausser seinem Krystallwasser verliert und in das in Wasser unlösliche Salz $[\text{C}_3\text{H}(\text{CH}_3)_2\text{N}_2]\text{PtCl}_2$ übergeht. (Vergl. Balbiano, *diese Berichte* XXIV, Ref. 907).

Foerster.

Ueber die Constitution des C-Acetyl-1-phenylpyrazols, von O. Severini (*Atti d. R. Acc. d. Lincei Rendot.* 1891, II. Sem., 377 bis 382). Das bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf 1-Phenylpyrazol entstehende Acetylphenylpyrazol geht unter dem Einflusse von Brom in eisessigsaurer Lösung bei längerer Digestion bei gewöhnlicher Temperatur in ein Monobromacetylphenylpyrazol über, welches aus Alkohol in seidglänzenden Nadeln vom Schmp. $131 - 132^{\circ}$ krystallisirt. Es enthält das Brom in der Seitenkette, denn bei der Oxydation mit der grade nöthigen Menge von Permanganat geht es bei 60 bis 70° in ein bromfreies Product, eine Ketonsäure, über, welche man dem Reactionsproduct durch Aether entzieht. Sie krystallisirt aus Spiritus in glänzenden Nadeln, welche bei 168° unter Zersetzung schmelzen, nachdem sie schon vorher erweicht sind. Lässt man weiter Permanganat auf diese Säure einwirken, so wird sie zu einer 1-Phenylpyrazolcarbonsäure oxydirt; dieselbe krystallisirt aus Wasser in kleinen, in Alkohol und Aether löslichen Nadeln und sublimirt ähnlich der Benzoësäure in seidglänzenden Krystallen vom Schmelzpunkt $218 - 219^{\circ}$. Das Silbersalz der Säure ist ein käsiger Niederschlag; in ihren Eigenschaften stimmt dieselbe also vollkommen mit der von Knorr (*diese Berichte* XXII, 180) beschriebenen Pyrazolcarbonsäure überein. Sie unterscheidet sich also von der von Andreocci dargestellten 1-Phenyl-3-pyrazolcarbonsäure (Schmp. 143°) und der 1-Phenyl-5-pyrazolcarbonsäure von Roosen, welche bei 183° schmilzt. Es ist somit jene Carbonsäure die 1-Phenyl-4-pyrazolcarbonsäure und die Acetylgruppe in dem angewandten Ausgangsmaterial hatte die 4-Stellung inne. Ein weiterer Beweis dafür ergibt sich daraus, dass 1-Phenyl-4-brompyrazol nicht mit Acetylchlorid reagirt.

Foerster.

Einwirkung des Chlors auf einige Acetone der Fettreihe, von Demeter Vladesco (*Bull. soc. chim.* [3], 6, 807—836; vergl. *diese Berichte* XXIII, Ref. 435; XXIV, Ref. 189). Den durch Ein-

wirkung von Natrium auf Methyl- α -chloräthylketon erhaltenen Alkohol (*diese Berichte* XXIV, Ref. 189), Pechmann's Dimethylketol, bezeichnet der Verfasser nun als Methylacetylcarbinol. Man erhält dasselbe in besserer Ausbeute durch die Reaction der Chlorverbindung in alkoholischer Lösung mit der berechneten Menge alkoholischen Natrons. Durch Einwirkung von Kaliumacetat auf das chlorirte Keton wird das

Acetat des Methylacetylcarbinol: $\begin{matrix} \text{CH}_3\text{CO} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{matrix} > \text{CHO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{O}$, eine schwach

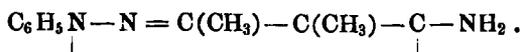
nach Essigsäure riechende, bei etwa 160° siedende Flüssigkeit erhalten. In gleicher Weise wurde das Butyrat mit schwachem Ananasgeruch dargestellt. Beide Verbindungen vereinigen sich mit Phenylhydrazin. Einwirkung von Cyankalium auf Methyl- α -chloräthylketon. Erhitzt man das in Alkohol gelöste Keton mit gleichviel Molekülen Cyankalium in geschlossenem Robre auf 120° , so erhält man Methyl-

acetylacetonitril $\begin{matrix} \text{CH}_3\text{CO} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{matrix} > \text{CH} - \text{CN}$, den β -Ketonsäurenitrilen zu-

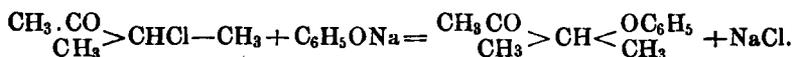
gehörend, eine Flüssigkeit von dem charakteristischen Geruch der Nitrile. Dieselbe ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether und Chloroform und besitzt das spec. Gew. 0,9934. Die Dampfdichte wurde = 3,32 gefunden (ber. 3.35). Die Verbindung enthält ein Atom durch Metalle vertretbaren Wasserstoff zwischen den negativen Gruppen CN und CO. Mit ammoniakalischer Lösung von Silbernitrat bildet sie glänzende Blättchen von der Zusammensetzung

$\begin{matrix} \text{CH}_3\text{CO} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{matrix} > \text{CAg} - \text{CN}$. Mit Phenylhydrazin entsteht ein basischer,

zwischen $305 - 315^\circ$ unzersetzt siedender Körper $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{N}_3$, ein gelbes langsam erstarrendes Oel. Verfasser betrachtet, dem Vorgange Bouveault's (*diese Berichte* XXIII, Ref. 732) folgend, den Körper als 1-Phenyl-3-äthyl-4-methyl-5-amidopyrazol



Mit Essigsäure bildet er eine durch Wasser nicht zerlegbare Verbindung. Kali bildet mit dem Nitrile unter Austreibung von Ammoniak das in Alkohol lösliche Salz $\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{CH} < \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{COOK} \end{matrix}$, welches durch Schwefelsäure in Kohlensäure und Methyläthylketon gespalten wird. Die Einwirkung von Phenolnatrium auf Methyl- α -chloräthylketon vollzieht sich nach der Gleichung:



Die neue Verbindung, welche man als α -Acetylphenoxyäthan bezeichnen könnte, ist eine angenehm riechende, zwischen $235 - 240^\circ$

siedende Flüssigkeit, welche in Alkohol und Aether sich löst. Unter Wasseraustritt (durch Behandlung mit einer mit dem zwanzigfachen Gewichte Wasser verdünnten Schwefelsäure) verwandelt sich dieselbe in $\alpha\beta$ -Dimethylcumaron (Sdp. 260°), analog der von Hantzsch (*diese Berichte* XIX, 1292) beschriebenen Umwandlung des β -Methylcumaril-carbonsäureesters in β -Methylcumaron.

Einwirkung des Ammoniaks auf Methyl- α -chloräthylketon; Bildung von Tetramethylpyrazin. Leitet man einen Strom trockenes Ammoniakgas durch eine abgekühlte Lösung des Methylchloräthylketons in absolutem Alkohol, so scheidet sich Chlorammonium ab; die Lösung färbt sich stark beim Eindampfen im Vacuum und es hinterbleibt eine tiefrothe zähe, mit Krystallen durchsetzte Masse, welche sich nicht zur Analyse reinigen lässt. Deshalb wurde durch die alkoholische Lösung nach der Behandlung mit Ammoniak reiner Chlorwasserstoff geleitet, um das Ammoniak abzuscheiden; aus der tief carminrothen Flüssigkeit krystallisirt auf Zusatz von Platinchlorid das Doppelsalz $[\text{CH}_3\text{COCH}(\text{NH}_2)\text{CH}_2\text{HCl}]_2\text{PtCl}_4$ in schönen goldgelben Nadeln; dasselbe ist identisch mit demjenigen, welches Gutknecht (*diese Berichte* XII, 2290) aus dem Reductionsproducte des Nitrosomethyläthylketon erhalten hat. Demnach entsteht bei der Reaction des Methylchloräthylketons mit Ammoniak wenigstens vorübergehend das Amid $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CH}_3$. Dasselbe kann aber nur unbeständig sein, weil die Gruppen CO und NH_2 auf einander einwirken. Die oben erwähnte tiefrothe zähe Masse, welche man durch Verdunsten der alkoholischen Lösung erhält, wird völlig unlöslich in kaltem Wasser, wenn sie im Vacuum völlig eingetrocknet ist. In warmem Wasser aber löst sie sich leicht und scheidet sich beim Erkalten in langen, äusserst dünnen weissen Nadeln ab. Dieselben haben die Zusammensetzung des Tetramethylpyrazins $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_2$, besitzen auch denselben penetranten narcotischen Geruch und den gleichen Schmelzpunkt. Die langen Nadeln enthalten 3 Mol. Krystallwasser, welches sie in trockener Luft verlieren, während sie prismatische Form annehmen.

Ueber die Bildung und Constitution dieser Verbindung haben ausser Gutknecht (a. a. O.) noch Treadwell (*diese Berichte* XIV, 1469), V. Meyer (*diese Berichte* XV, 1047) und Ludwig Wolf (*diese Berichte* XX, 245) geschrieben. Wenn zwei Moleküle des Amides $\text{CH}_3\text{COCH}(\text{NH}_2)\text{CH}_3$ zusammenträten unter Ausscheidung von Wasser, welches aus dem Sauerstoffe des Ketons und dem Wasserstoffe des Amides gebildet wird, so müsste ein Tetramethyldihydropyrazin $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{N}_2$ hervorgehen. Da die Analyse aber nur 12 Atome Wasserstoff nachweist, so bleibt nur die Annahme folgenden Vorganges:

