

Doppelsalze zu betrachten, in welchen das Halogen mit dem höchsten Atomgewichte dreiatomig wirkt, also z. B. $\text{Cs} - \text{Br} < \frac{\text{X}}{\text{X}}$, und mit dem gleichfalls orthorhombischen Doppelsalze $\text{CsJ} \cdot \text{AgJ}$ vergleichbar, oder man hat in denselben, einem von Remsen (*diese Berichte* XXII, Ref. 537) ausgesprochenen Gedanken folgend, eine bivalent wirkende Gruppe zweier Halogene anzunehmen, also z. B. $\text{Cs} - (\text{BrJ}) - \text{J}$.

Schertel.

Einfache Form eines Apparates für einen üblichen Vorlesungsversuch, von W. A. Noyes (*Americ. Chem. J.* 13, 553). Der Apparat dient zum Beweise, dass das Volum der schwefligen Säure dem Volumen des bei der Verbrennung gebundenen Sauerstoffes gleich ist.

Schertel.

Hypothetisches Mangantetrachlorid, von Spencer U. Pickering (*Philosoph. Magaz.* 33, 284). Der Autor wendet sich gegen Angaben von Vernon und hält seine früheren Ansichten bezüglich der Zusammensetzung des höheren Chlorids des Mangans (Mn_2Cl_6) aufrecht.

Will.

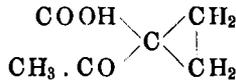
Organische Chemie.

Umwandlung aromatischer Amine in chlorirte Kohlenwasserstoffe, von Prud'homme und C. Rabaut (*Compt. rend.* 114, 362 bis 364). Nach Möhlau werden die Nitrats aromatischer Amine durch Zinkstaub und Salzsäure zu Diazosalzen reducirt und nach Sandmeyer gehen Diazosalze durch Kupferchlorür in chlorirte Kohlenwasserstoffe über. Verfasser hat beide Verfahren combinirt: er erwärmt nämlich eine Lösung von Anilinnitrat mit salzsaurer Kupferchlorürlösung und destillirt, wenn nicht mehr Stickstoff und nitroäe Gase entweichen, mit Dampf; dabei geht Chlorbenzol über. Ausserdem bildet sich *p*-Dichlorbenzol, dessen Entstehung auf die Bildung von *p*-Phenylendiamin (resp. dessen Diazosalz) bei der Reduction des Anilinnitrates mit Kupferchlorür zurückzuführen ist. Aehnlich dem Kupferchlorür wirkt Chromchlorür, aber nicht Eisen- und Zinnchlorür.

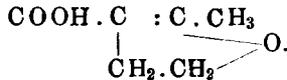
Gabriel.

Die synthetische Herstellung geschlossener Kohlenstoffketten. Die Einwirkung von Aethylbromid auf die Natriumverbindungen der Aethylester der Acetyl- und Benzoylessigsäure, von R. Marshall und W. H. Perkin jun. (*Chem.*

Soc. 1891, I, 853—894). Verfasser finden ihre schon früher (*diese Berichte* XIX, 2561) ausgesprochene Anschauung bestätigt, dass der bei der Einwirkung von Aethylenbromid auf Natriumacetessigester entstehende Ester nicht, wie nach der Auffassung von Lipp (*diese Berichte* XXII, 1210), ein Tetrahydrofurfuranderivat ist, sondern der Ester der Acetyltrimethylencarbonsäure,



mit einer Beimengung des Esters der Methyldehydpentencarbonsäure,



In analoger Reaction entsteht bei der Einwirkung von Aethylenbromid auf Natriumbenzoylessigester der Aethylester der Benzoyltrimethylencarbonsäure. Zum Beweis ihrer Auffassung führen die Verfasser die folgenden Reactionen an: Acetyl- und Benzoyltrimethylencarbonsäure liefern bei der Behandlung mit Hydroxylamin Oxime, welche durch Erhitzen nicht in innere Anhydride (Isoxazolone) übergeführt werden. Bei der Reduction mit Natriumamalgam gehen die Säuren in Hydroxyäthyl- bzw. Hydroxybenzyltrimethylencarbonsäure über, gesättigte Säuren, welche alkalische Permanganatlösung bei gewöhnlicher Temperatur nicht entfärben. Bei der Destillation gehen Acetyl- und Benzoyltrimethylencarbonsäure unter Abspaltung von Kohlensäure in die Ketone Acetyl- bzw. Benzoyltrimethylen über. Acetyltrimethylen (*diese Berichte* XVII, 1441) liefert ein bei 45° schmelzendes Acetyltrimethylenoxim, welches beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure ein mit jenem Keton isomeres, bei 98—102° siedendes Keton

liefert, wahrscheinlich $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \diagdown \\ \text{C} - \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}$. Als mit dem genannten

Oxim nicht identisch erwies sich das Anhydrid des Oxims vom Acetopropylalkohol. Von Natriumamalgam wird Acetyltrimethylen zu Methylpropylcarbinol und Dimethyldipropylglycol, wahrscheinlich identisch mit dem Methylpropylpinakon (*Jahresber.* v. 1869, 513), reducirt. Mit Bromwasserstoff verbindet sich Acetyltrimethylen leicht zu Acetopropylbromid und zwar demselben, welches aus Acetopropylalkohol und Bromwasserstoff entsteht (*diese Berichte* XXII, 1206). Acetopropylalkohol entsteht, wie die Verfasser bei einer früheren Gelegenheit gezeigt haben, bei anhaltendem Kochen der Acetyltrimethylencarbonsäure mit Wasser. Acetyltrimethylen wird zum Unterschied von dem isomeren Methyldehydpenton auch beim Erhitzen mit Wasser im Rohr auf 200° nicht verändert; beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure im Rohr auf 100° wird es aber zum Theil in Acetopropylal-

kohol übergeführt. Die im Eingang bereits erwähnte Methyldehydrodropentencarbonsäure zerfällt, über ihren Schmelzpunkt (150°) erhitzt, in Kohlensäure und Methyldehydrodropenton; durch vorsichtiges Erhitzen im Strom eines indifferenten Gases lässt sie sich auch unzeretzt sublimiren. Die Säure entfärbt zum Unterschied von der Acetyltrimethylencarbonsäure Permanganatlösung sofort. Mit Hydroxylamin liefert sie kein Oxim. Methyldehydrodropenton, Sdp. 82° , wird von Wasser schon bei gelindem Erwärmen leicht in Acetylpropylalkohol übergeführt. Benzoyltrimethylen wird von Natriumamalgam zu Phenylpropylcarbinol reducirt. Bei der Reduction von Benzoylpropylalkohol, der bei anhaltendem Erhitzen von Benzoyltrimethylencarbonsäure mit Wasser entsteht, bildet sich Phenyltetramethylenglycol, $C_6H_5 \cdot CH(OH)CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$, Schmp. 75° . Letzteres wird in einer Chloroformlösung von Bromphosphor leicht in Phenyltetramethylen dibromid $C_{10}H_{12}Br_2$, übergeführt. Dafür, dass die Acetyltrimethylencarbonsäure die oben gegebene Structur besitzt, spricht auch der Umstand, dass ihr Ester keine Natriumverbindung zu bilden im Stande ist: denn bei der Behandlung des Esters mit Natriumalkoholat und Isoamyljodid entsteht keine Amylverbindung, sondern nur Acetyltrimethylencarbonsäure. In Uebereinstimmung mit diesem Resultate steht jenes, wonach bei der Einwirkung von Aethylenbromid und Natrium auf Aethylacetessigester ein Aethylderivat der Acetyltrimethylencarbonsäure sich nicht bildet.

Schotten.

Eine neue Synthese der Hexamethylendicarbonsäuren, von W. H. Perkin jun. und B. Prentice (*Chem. Soc.* 1891, I, 990—995). Der Propantetracarbonsäureester, aus Natriummalonsäureester und Methylenechlorid dargestellt (vergl. auch *Chem. Centralbl.* 1891, 1, 21, 22), bildet eine unter 80 mm Druck bei 234 — 236° siedende Flüssigkeit. Er liefert bei der Behandlung mit Natrium, Alkohol und Trimethylenbromid die Hexamethylentetracarbonsäure, welche beim Erhitzen unter Abspaltung von Kohlensäure in ein Gemisch von Cis- und Cistrans-hexamethylendicarbonsäure übergeht. Vergl. das Referat auf S. 159.

Schotten.

Ueber Benzoylessigsäure und einige Derivate derselben, von W. H. Perkin jun. und J. Stenhouse (*Chem. Soc.* 1891, I, 996—1011). Der bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf Natriumbenzoylessigester entstehende, früher als ein Oel beschriebene Dibenzoylessigester ist ein krystallisirter, bei 112° schmelzender Körper. Die Dibenzoylessigsäure wird in alkalischer Lösung durch Natriumamalgam leicht zu Dihydroxydibenzoylessigsäure, $(C_6H_5 \cdot CH \cdot OH)_2 \cdot CH \cdot CO_2H$, Schmp. 188 — 190° , und β -Phenylmilchsäure reducirt. Als Nebenproduct entsteht noch ein bei etwa 129° schmelzender Körper, wahrscheinlich das durch Reduction von Dibenzoylmethan entstandene

Diphenyltrimethylenglycol. Bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf Dibenzoylessigsäure entsteht unter Abspaltung von Benzoësäure das Phenylisoxazon; bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Dibenzoylessigsäureester entsteht unter vollkommener Verseifung des Körpers Benzoylphenylhydrazin. Auf Natriumbenzoylmethylestergester wirkt Benzoylchlorid unter Bildung von Dibenzoylmethylestergester, einem dicken, gelblichen Oel. Benzylbenzoylessigester, aus Natriumbenzoylessigester und Benzylchlorid hergestellt, bildet gleichfalls ein dickes Oel. Bei der Verseifung mit alkoholischem Kali liefert letzteres Benzylacetophenon, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, Schmp. 70° . Von Hydroxylamin wird dieses in Benzylacetophenonoxim, Schmp. 82° ; von Natrium und Alkohol in den öligen Diphenylpropylalkohol übergeführt. — Benzyläthylestergester wird von Natriumamalgam leicht in α -Aethyl- β -phenylhydroxypropionsäure, $C_6H_5 \cdot CH \cdot OH \cdot CH \cdot C_2H_5 \cdot CO_2H$, Schmp. 110 bis 112° , verwandelt. Die homologe α -Methyl- β -phenylhydroxypropionsäure, Schmp. 95° , (nicht, wie früher angegeben, 124°) zerfällt, auf etwa 280° erhitzt, in Allylbenzol, Kohlensäure und Wasser. Der Siedepunkt des Allylbenzols liegt bei 174 — 175° . Mit Furfuraldehyd scheint sich der Benzoylessigester zu Furfuralbenzoylessigester, $C_6H_5 \cdot CO \cdot C(CH \cdot C_4H_3O)CO_2C_2H_5$, Schmp. 68° , zu verbinden. — Während die einfach alkylsubstituirten Benzoylessigester im Allgemeinen nur schwierig dialkylierte liefern, entsteht aus Benzoylmethylestergester bei der Behandlung mit Natriumäthylat und Allyljodid in beträchtlicher Menge Benzoylmethylallylestergester als ein unter 225 mm Druck bei 243 — 245° siedendes Oel. Schotten.

Ueber Sulfoderivate des Camphers, von J. E. Marsh und H. H. Cousins (*Chem. Soc.* 1891, I, 966—978). α -Bromcampher wird, in wenig Chloroform gelöst, von der bimolecularen Menge Chlorsulfonsäure fast glatt in α -Bromcamphersulfosäure, $C_{10}H_{14}BrO \cdot SO_3H$, übergeführt, eine theerige Substanz, die im Vacuum über Schwefelsäure erstarrt, leicht löslich in Wasser. Von den im Wasser gleichfalls leicht löslichen Salzen wurde das Natrium-, Ammonium- und Magnesiumsalz im krystallisirten Zustand gewonnen. Die Lösungen aller dieser Salze sind rechtsdrehend. Das mit Hilfe von Chlorphosphor hergestellte Chlorid der Säure bildet ein dickes, gegen Wasser ziemlich beständiges Oel. Eine der α -Säure gleichende β -Bromcamphersulfosäure liefert der β -Bromcampher (*diese Ber.* XXIII, Ref. 690), der, durch Umkrystallisiren aus Petroleumäther gereinigt, ein Rotationsvermögen $(\alpha)_D = +29^\circ 4'$ besitzt. Die Salze dieser Säure krystallisiren weniger leicht, als diejenigen der α -Säure. In dieser Beziehung unterscheiden sich auch die Salze der α - und β -Chlorcamphersulfosäure. Schotten.

Ueber Eulyt und Dyslyt, von H. Bassett (*Chem. Soc.* 1891, I, 978—981). Die genannten Körper stellt man aus Citraconsäure zweckmässiger, als wie mit Hilfe von concentrirter Salpetersäure, in der Weise dar, dass man Citraconsäure in dem gleichen Gewicht Wasser löst, das anderthalbfache Gewicht Salpetersäure, spec. Gew. 1.42, zufügt und unter Rückfluss zwei Tage auf dem Wasserbad erwärmt. Mit noch besserem Erfolg verwendet man direct die aus der Citraconsäure zunächst entstehende Mesaconsäure. Itaconsäure liefert bei der Behandlung mit Salpetersäure nicht Mesaconsäure und nicht Eulyt. Die früher (vergl. Beilstein: 1. Aufl. S. 515) angegebenen Schmelzpunkte berichtigt Verfasser auf 102.8° für Eulyt und auf 200.5° für Dyslyt. Was die Ausbeute an beiden Körpern betrifft, so wurden bei der erneuten Darstellung aus 77 g Citraconsäure 4.1 g Eulyt und 0.35 g Dyslyt erhalten.

Schotten.

Notiz über die Bildung von Anthrachinon aus Orthobenzoylbenzoëssäure, von W. H. Perkin jun. (*Chem. Soc.* 1891, I, 1012—1013). Bei halbstündigem Erwärmen einer Lösung der *o*-Benzoylbenzoëssäure in conc. Schwefelsäure auf 100° ist jene zum grössten Theil in Anthrachinon übergeführt. Für einen Vorlesungsversuch erwärmt man die Lösung nur wenige Secunden auf etwa 150° , giesst in Wasser und macht mit Natronlauge alkalisch.

Schotten.

Ueber das Ortho- und Para-Nitroderivat des Orthotoluidins, von A. Green und Th. Lawson (*Chem. Soc.* 1891, I, 1013—1019). Beim Nitriren von *o*-Toluidin in Gegenwart von viel Schwefelsäure und bei gewöhnlicher Temperatur bildet sich nicht nur das *p*-Nitro-*o*-toluidin (*diese Berichte* XVII, 265), sondern neben 75 pCt. von diesem 3—4 pCt. *m*-Nitro-*o*-toluidin und etwa 20 pCt. *o*-Nitro-*o*-toluidin. Letzteres wurde noch durch Ueberführen in eine Anzahl bereits bekannter Derivate als solches festgestellt. Ferner wurde es durch Diazotiren und durch Behandlung des Diazochlorids mit Kupfer und Salzsäure in *o*-Nitro-*o*-chlortoluol, Schmp. 38° , übergeführt. Dieses Nitrochlortoluol liefert bei der Oxydation mit Permanganat eine bei 161° schmelzende, in Wasser leicht lösliche Nitrochlorbenzoëssäure, während das ebenfalls bei 38° schmelzende *o*-Nitro-*p*-chlortoluol (*Lieb. Ann.* 158, 388) zu einer bei 140° schmelzenden Nitrochlorbenzoëssäure (*Journ. f. prakt. Chem.* 36, 30) oxydirt wird.

Schotten.

Einwirkung des Benzylchlorides auf das unsymmetrische Metaxylydin, von Jablin-Gonnet (*Bull. soc. chim.* [3] 7, 50—53). [II.] Anschliessend an die in *diesen Berichten* XXIV, Ref. 660 mitgetheilten Versuche werden folgende Verbindungen beschrieben:

Methylbenzylmetaxylydin, $C_6H_5 \begin{matrix} \swarrow CH_3 \\ N < CH_3 \\ \searrow CH_3 \end{matrix} CH_2 C_6H_5$, eine lichtgelbe

zwischen 205—210° siedende Flüssigkeit; Acetylbenzylmetaxylin, ein weisser, an der Luft schnell veränderlicher Körper; Benzoylbenzylmetaxylin, krystallisirt aus Alkohol, Aether oder Benzin in weissen Prismen, die bei 85°—86° schmelzen; Nitrobenzylmetaxylin, orangegelber Körper; Sulfobenzylmetaxylin, $C_6H_2(CH_3)_2 \begin{matrix} <SO_3H \\ NH \end{matrix} . C_6H_5$, durch Behandlung des Benzylmetaxylin mit rauchender Schwefelsäure erhalten, krystallisirt in leicht löslichen Prismen und wird durch Oxydationsmittel in einen blauen Farbstoff verwandelt.

Schertel.

Ueber die Chlorjodide einzelner organischer Basen, von Amé Pictet und Gust. Krafft (*Bull. soc. chim.* [3] 7, 72—75). Nachdem die Additionsproducte organischer Basen mit Einfachchlorjod von Ostermayer und darauf von Dittmar (*diese Berichte* XVIII, 1612) beschrieben worden sind, versuchten die Verf. die Einwirkung von Dreifachchlorjod auf Pyridin, Piperidin, Chinolin und Trimethylamin. Versetzt man die Lösung oder Emulsion des Salzes in Wasser mit einer wässerigen Lösung von Dreifachchlorjod, so erhält man nach der Concentration der Mischung eine reichliche Krystallisation gelber Nadeln, welche aber kein directes Additionsproduct, sondern eine Verbindung von 1 Mol. des Chlorhydrates der Base mit 1 Mol. Einfachchlorjod darstellen. Die Verbindungen sind identisch mit den durch directe Addition von Chlorjod zu den Chlorhydraten gewonnenen. Durch Einwirkung von Natron erhält man die freien Chlorjodide, welche in Wasser unlöslich sind und aus Aether in weissen Nadeln krystallisiren. Neu dargestellt sind von den Verfassern Chlorjodpiperidin, $C_6H_{11}NJCl$, weisse bei 143° schmelzende Nadeln und Chlorjodtrimethylamin, $(CH_3)_3NJCl$, Schmp. 77°. In diesen Körpern scheinen Chlor und Jod an den fünfwerthigen Stickstoff gebunden, $(CH_3)_3 \overset{J}{\underset{Cl}{N}}$. Da dieselben aber wahre Basen sind, fähig, sich mit den Elementen eines Moleküls Säure zu vereinigen, so muss man annehmen, dass in diesen Salzen das Stickstoffatom noch mit weiteren zwei Werthigkeiten ausgestattet ist.

Schertel.

Ueber das Indothymol. Darstellung des Thymochinons, von P. H. Bayrac (*Bull. soc. chim.* [3] 7, 97—99). 18 g Nitrosodimethylanilinchlorhydrat werden in 2 Liter Wasser gelöst und die Lösung bei 35°—40° mittelst 15 g Zinkstaubs in *p*-Amidodimethylanilin verwandelt. Die fast farblose Lösung wird schnell in eine Flasche filtrirt, in welcher 15 g Thymol gelöst in 1 Liter einprocentiger Natronlauge sich befinden. Zu dieser Mischung fügt man unter häufigem Durchschütteln eine Lösung von 10 g Kaliumbichromat in 0.5 Liter Wasser und soviel Essigsäure, bis schwach saure Reaction eintritt. Das Indothymol fällt sofort nieder. Der wohlausgewaschene und getrocknete

Niederschlag wird auf dem Filter mit wenig 90grädigem Alkohol behandelt, welcher zuerst verunreinigende Farbstoffe entzieht und dann in 95grädigem Alkohol gelöst und durch langsame Verdunstung krystallisirt erhalten. Man erhält lange dichroitische Prismen; zwei Seiten erscheinen im auffallenden Lichte grün, die beiden entgegengesetzten violet. Die Analyse entspricht der Formel $N \left\langle \begin{array}{l} C_6 H_4 N (CH_3)_2 \\ C_6 H_2 (CH_3) (C_3 H_7) O \end{array} \right.$

— Das Indothymol schmilzt bei 69.5°. Es ist leicht sublimirbar, wird nicht gelöst von Wasser und Alkalien, wohl aber von Alkohol (blau), von Ligroïn (violethroth), von Aether (blauviolet). Mineralsäuren, selbst verdünnte, zersetzen die Verbindung rasch in Thymochinon und Dimethylanilin: $N \left\langle \begin{array}{l} C_6 H_4 N (CH_3)_2 \\ C_6 H_2 (CH_3) (C_3 H_7) O \end{array} \right. + H_2 O = C_6 H_2 (CH_3) (C_3 H_7) O_2 + C_6 H_5 N (CH_3)_2 + NH_3$. Diese Reaction gestattet eine Darstellung von Thymochinon, welche theoretische Ausbeute giebt. Man versetzt Indothymol mit dem zehnfachen Gewichte 10procentiger Schwefelsäure und erwärmt gelinde. Die Zersetzung ist in wenigen Minuten vollendet. Nach dem Erkalten schüttelt man das Thymochinon mit Aether aus, lässt verdunsten und krystallisirt den Rückstand aus Aether-Alkohol. — Reducirt man Indothymol mit Zink und Essigsäure, so erhält man eine leicht oxydirbare Leukobase. Die Arbeit wird fortgesetzt.

Schertel.

Ueber Dimethylamidopropionsäure, von E. Duvillier (*Bull. soc. chim.* [3] 7, 99—102). Die Säure wurde durch Einwirkung von überschüssigem Dimethylamin in wässriger Lösung auf α -Brompropionsäure erhalten. Sie ist sehr löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Aus der syrupdicken wässrigen Lösung krystallisirt sie in feinen Nadeln. Sie ist flüchtig unter theilweiser Zersetzung. Das Chlorhydrat ist sehr löslich in Wasser und Alkohol und krystallisirt aus letzterem in gruppirten Nadeln. Das Chloroplatinat krystallisirt in dicken rhombischen Krystallen der Formel $[C_2 H_4 N (CH_3)_2 HCl \cdot CO_2 H]_2 Pt Cl_4 + 4 H_2 O$. Das Golddoppelsalz bildet klinorhombische wasserfreie Prismen; das Chlorostannat ist krystallisirbar, aber zerfliesslich. Mit Zink und Cadmium bildet die Säure zerfliessliche, in Alkohol lösliche Salze. Das Kupfersalz $[C_2 H_4 N (CH_3)_2 CO_2]_2 Cu + 7 H_2 O$ tritt in grossen blauen klinorhombischen Krystallen auf, welche das letzte Molekül Krystallwasser bei 120° verlieren.

Schertel.

Einwirkung von Ammoniak auf Bromisobuttersäure, von E. Duvillier und F. Chancel (*Bull. soc. chim.* [3] 7, 102—104). Erhitzt man 1 Mol. Bromisobuttersäure mit 3 Mol. Ammoniak in wässriger Lösung auf 100°, so entstehen neben Amidoisobuttersäure eine reichliche Menge Oxyisobuttersäure und eine geringe Menge einer ungesättigten Säure, vermuthlich Methylacrylsäure.

Schertel.

Darstellung von lockerem Chininsulfat, von P. Charles. (*Bull. soc. chim.* [3], 7, 108—111). Reines von Cinchonidin freies Chininsulfat wird in durchsichtigen dicken, schweren Krystallen erhalten. Man kann dasselbe als leichte voluminöse Masse gewinnen, wenn man zu 1 Liter der heiss gesättigten Lösung 4 g Ammoniumsulfat in grossen Krystallen giebt und kurze Zeit durchrührt. Die Lösung erstarrt dann durch die Ausscheidung einer wolligen Masse von Chininsulfat. Das Ammoniumsulfat bleibt gelöst, es wirkt nur durch eine plötzliche Verminderung der Löslichkeit des Chininsalzes.

Schertel.

Ueber Monobromcerotinsäure von Th. Marie (*Bull. soc. chim.* [3], 7, 111—113). Nach Maassgabe der Gleichung $3 (C_{25} H_{51} . CH_2 . CO OH) + P + 11 Br = 3 (C_{25} H_{51} . CH Br . CO Br) + PO_3 H + 5 H Br$ erwärmte Verfasser 10 g Cerotinsäure mit 0.3 g rothem Phosphor in einer Flasche auf dem Wasserbade und liess tropfenweise 2.5 g (7.5?) Brom hinzutreten. Nach mehrstündigem Erhitzen wurde die lichtbraune Masse in Wasser gegossen, wodurch eine weiche Substanz ausgeschieden wurde, die nach mehrfachen Reinigungen in mikroskopischen strahligen Nadeln erhalten wurde. Dieselben zeigen die Zusammensetzung der Monobromcerotinsäure; sie schmelzen bei 65° — 66° und erstarren darauf in kleinen abgerundeten Körnern. Die feste Säure ist weiss, fast durchsichtig, und fühlt sich fetter an als die nicht gebromte Säure.

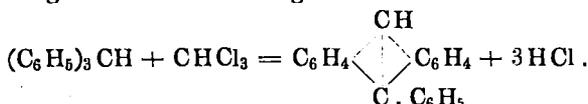
Schertel.

Ueber Perbromdiazobenzol, von Charles E. Saunders (*Americ. Chem. Journ.* 13, 486—490). Zur Darstellung des Perbromdiazobenzols wurde Diazobenzolsulfat in wenig Wasser gelöst, rasch filtrirt und unter beständigem Umrühren mit einem Ueberschusse einer kalten Lösung von Brom in mässig concentrirter Bromwasserstoffsäure versetzt. Das Perbromid scheidet sich unter diesen Umständen als dunkel gefärbte, teigige Masse aus. Nachdem dieselbe mehrere Male mit reinem Aether gewaschen worden, erscheint sie als eine rothbraune, feste Substanz von starkem Bromgeruch, welcher verschwindet, wenn die Verbindung auf Papier ausgebreitet etwa eine Stunde der Luft ausgesetzt wird. Die Farbe der nun reinen Verbindung ist gelbbraun. Wird sie den Dämpfen von Brom ausgesetzt, so vermag sie ihr dreifaches Gewicht Brom aufzunehmen und sich zu verflüssigen, ohne eine Verbindung constanter Zusammensetzung zu bilden. Unter Bromwasser geht das Perbromid in Tribromphenol über. Durch Kochen mit Wasser wird es zersetzt in Tribromphenol, Phenol, Bromwasserstoff, freien Stickstoff und freies Brom. Wird es mit absolutem Alkohol zum Sieden erhitzt, dann mit Wasser versetzt und mit Wasserdämpfen destillirt, so erhält man Monobrombenzol und *p*-Brom-

phenetol (Sdp. 228—233°). Daneben entstehen noch Bromwasserstoff, Stickstoff und andere Verbindungen. (Griess giebt an, bei dieser Reaction nur Monobrombenzol erhalten zu haben.) Beim Kochen mit Wasser entsteht Monobrombenzol.

Schertel.

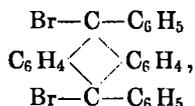
Die Reaction zwischen Chloroform und Triphenylmethan in Gegenwart von Chloraluminium, von C. E. Linebarger (*Americ. Chem. Journ.* 13, 554—556). Friedel und Crafts haben bei der Einwirkung von Chloroform auf Benzol neben Triphenylmethan Phenylanthracen erhalten (*diese Berichte* XVII, Ref. 376). Verfasser zeigt, dass die Bildung des Phenylanthracens durch Einwirkung des Chloroforms auf Triphenylmethan in Gegenwart von Aluminiumchlorid erfolge nach der Gleichung



Die Ausbeute ist keine reichliche. Als Nebenproduct wurde ein bei 86—88° schmelzender Körper $C_{20}H_{16}$ erhalten, vermuthlich das von v. Baeyer durch Reduction des Phenylloxanthranols erhaltene Dihydrid des Phenylanthracens.

Schertel.

Die Einwirkung von Benzol auf Benzalchlorid in Gegenwart von Chloraluminium, von C. E. Linebarger (*Americ. Chem. Journ.* 13, 556—559). Nach Böttinger (*diese Berichte* XII, 976) wird bei der Einwirkung von Benzalchlorid auf Benzol in Gegenwart von Chloraluminium nur Triphenylmethan erhalten. Verfasser erhielt neben Triphenylmethan, das 30 pCt. der theoretischen Ausbeute bildet, einen Kohlenwasserstoff $C_{26}H_{20}$, das Dihydrid des Diphenylanthracens. Dasselbe stellt ein weisses, krystallinisches Pulver dar, welches bei 164.2° schmilzt. Der Siedepunkt der Verbindung liegt bei 437°. Durch Brom wird dieselbe in Diphenylanthracenbromid,



verwandelt, welches aus Alkohol in kleinen Tafeln krystallisirt, die bei 127° schmelzen.

Schertel.

Die Zersetzung der Salpetersäureäther mit alkalischen Lösungen, von W. G. Mixer (*Americ. Chem. Journ.* 13, 507—514). Salpetersäureäthylester wird von Kaliumhydroxyd verseift unter Bildung von Aethylalkohol und Kaliumnitrat; es findet keine Oxydation der Aethylgruppe und keine Reduction der Salpetersäure statt. Aethylnitrat wird durch concentrirte Alkalilösungen zersetzt unter

Bildung von Kohlensäure, Oxalsäure und salpetriger Säure. Aehnlich verhalten sich Nitroglycerin, Nitromannit und Pyroxylin, welche noch andere organische Säuren liefern nebst Verbindungen, welche Fehling's Lösung reduciren. Schertel.

Untersuchungen über die Isoanilide, von W. J. Comstock und H. L. Wheeler (*Americ. Chem. Journ.* 18, 514—520). Die Verfasser zeigen in dem ersten Theile der Arbeit, dass die Natrium- und die Silbersalze von Form- α -naphtalid und *m*-Nitroformanilid in ihrem Verhalten gegen Methyljodid dieselben Unterschiede zeigen, wie andere aromatische Formylverbindungen (vergl. *diese Berichte* XXIII, Ref. 659). Im zweiten Theile werden die Reactionen der Isoanilide mit secundären Aminen und mit Cyanamid beschrieben. Methylisoform- α -naphtalid wird erhalten durch Einwirkung von Jodmethyl auf die trockene Silberverbindung des Form- α -naphtalides. Es bildet ein schweres Oel von starkem Fischeruch; Siedepunkt 306—308°. Die Verbindung giebt mit α -Naphtylamin farblose, bei 199° schmelzende Tafeln von Di- α -naphtylformamidin, mit Anilin liefert sie bei 142° schmelzendes Phenyl- α -naphtylformamidin. Lässt man Jodmethyl auf die Natriumverbindung des Form- α -naphtalids einwirken, so erhält man Formylmethylnaphtylamin. — Metanitroformanilid wird durch Kochen von *m*-Nitroanilin mit einem Ueberschuss von reiner Ameisensäure und Fällen mit Wasser erhalten. Es schmilzt bei 134°. Wird die Natriumverbindung derselben in geschlossener Röhre mit Methyljodid auf 100° erhitzt, so entsteht Formylmethylnitranilin, welches in langen bei 70—71° schmelzenden Nadeln erhalten wurde. — Wirkt Jodmethyl auf die Silberverbindung des *m*-Nitroformanilids, so erhält man *m*-Nitromethylisoformanilid, welches bei 172—173° siedet und in der Vorlage zu langen, dünnen, lichtgelben Nadeln erstarrt, die bei 45° schmelzen. Das Natriumsalz verhält sich also gegen Jodmethyl, als wenn es die Gruppe $-\text{NNa}-\text{CO}-$ enthielte, das Silbersalz, als wenn ihm die Gruppe $-\text{N}=\text{C} \begin{matrix} \text{H} \\ \text{O} \end{matrix} \text{Ag}$ eigen wäre. — Dinitrodiphenylformamidin $\text{CH} \begin{matrix} \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2 \\ \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2 \end{matrix}$.

Theoretische Mengen des Isoanilides und von *m*-Nitranilin vereinigen sich bei 110°. Die Verbindung bildet kleine gelbe, bei 195—196° schmelzende Nadeln. Mononitrodiphenylformamidin, lange gelbe Prismen, die bei

145° schmelzen. — Diäthylphenylformamidin, $\text{CH} \begin{matrix} \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \end{matrix}$ entsteht aus Methylisoformanilid und Diäthylamin als farbloses, bei 273—275° siedendes Oel. — Methyl-diphenylformamidin,

$$\begin{array}{l} \text{CH} \begin{array}{l} \nearrow \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \searrow \text{N} \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5, \end{array} \end{array}$$
 schweres, gelbliches Oel. — Cyanphenyl-

formamidin. Eine ätherische Lösung von Cyanamid und Methylisoformanilid setzt nach kurzem Stehen eine krystallinische Kruste ab. Die Verbindung, welche aus Wasser in langen Nadeln, aus Alkohol in langen, flachen, farblosen Prismen krystallisirt, schmilzt bei 138°. Die Zusammensetzung entspricht der Formel $\text{C}_8\text{H}_7\text{N}_3$

$$= \text{CH} \begin{array}{l} \nearrow \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \searrow \text{N} \cdot \text{H} \cdot \text{CN}. \end{array}$$
 Auf gleiche Weise wurde das bei 176—177°

schmelzende Cyan-*p*-tolylformamidin erhalten.

Schertel.

Ueber einige Derivate aromatischer Formylverbindungen, von W. J. Comstock und R. R. Clapp (*Americ. Chem. Journ.* 13, 525—528). Die Untersuchung bildet eine Erweiterung der vorstehenden. Formyl-*o*-toluid und Formyl-*p*-toluid verhalten sich wie *m*-Nitroformanilid, die Silberverbindungen derselben liefern mit Jodmethyl Isotoluide, die Natriumverbindungen secundäre Amine. — Als die Natriumverbindungen beider Formylverbindungen mit Jodmethyl zusammengebracht wurden, entstanden die beiden Monomethyltoluidine. — Das Silbersalz des Formylparatoluids wurde in trockenem Aether mit trockenem Chlorwasserstoff oder Schwefelwasserstoff behandelt. Der nach Verdunstung des Aethers unter vermindertem Drucke bleibende Rückstand hatte genau wieder den Schmelzpunkt des reinen Formylparatoluides. Auch zeigte die aus Aether krystallisirte Verbindung keine Verschiedenheit der Krystallform. Aus der Natrium- und der Silberverbindung, welche gegen Jodmethyl sich so verschieden verhalten, dass eine ungleiche Structur angenommen werden darf, wird also dieselbe Muttersubstanz regenerirt. — Durch Einwirkung von Hydroxylaminchlorhydrat auf Methylisoformanilid wurde Phenyl-

methenyloxamidin, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N} = \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{H} \\ \searrow \text{NHOH}, \end{array}$ in kleinen, weissen

bei 130—131° schmelzenden Schüppchen erhalten.

Schertel.

Ueber die Darstellung von Sauerstoffäthern des Succinimides aus seiner Silberverbindung von W. J. Comstock und H. L. Wheeler (*Americ. Chem. Journ.* 13, 520—525). Entgegen der Angabe von Menschutkin (*Lieb. Ann.* 162, 170), welcher aus der Reaction von Succinimidsilber mit Jodäthyl nur Jodsilber und regenerirtes Succinimid hervorgehen sah, beobachteten Comstock und Kleeberg, dass trockenes Silbersuccinimid mit Jodmethyl nur Spuren von Succinimid regenerire, und haben für die noch nicht in reinem

Zustande erhaltene Verbindung die Constitution,
$$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \\ | \\ \text{CH}_2 \cdot \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{N} \\ \searrow \text{OCH}_3 \end{array} \end{array}$$

angenommen (*diese Berichte* XXIII, Ref. 659). Durch sorgfältigsten Ausschluss von Feuchtigkeit bei der Darstellung und Aufbewahrung gelang es den Verfassern, den Aether des Succinimides zu gewinnen. Dieselben setzen sich bereits an feuchter Luft in Succinimid und den betreffenden Alkohol um. Der Aethyläther, $\text{C}_6\text{H}_9\text{NO}_2$, wurde durch mehrwöchige Behandlung des trockenen Silbersuccinimides mit einer Lösung von Jodäthyl in trockenem Chloroform bei gewöhnlicher Temperatur erhalten. Er bildet ein farbloses Oel, welches unter normalem Druck nicht unzersetzt siedet, bei einem Drucke von 20 mm aber bei $144 - 146^\circ$ übergeht. Auf Zusatz von Anilin erstarrt der Aether unter Wärmeentbindung. Es entsteht eine Basis, $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}$

=
$$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CO} \\ | \\ \text{C H}_2 \text{ C} \begin{array}{l} \nearrow \text{N} \\ \searrow \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \end{array}$$
, welche in kleinen, vierseitigen Tafeln kristal-

lisirt und bei 216° schmilzt. — Der Propyläther des Succinimides siedet unter 19 mm Druck bei $153 - 154^\circ$. Sein Verhalten gleicht in allen Stücken dem Aethyläther. — Da Landsberg (*diese Berichte* XVI, 230) durch Einwirkung von Jodäthyl auf Succinimidnatrium das bei 232° siedende Aethylsuccinimid, $\text{C}_2\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{CO} \\ \langle \quad \rangle \\ \text{CO} \end{array} \text{N C}_2\text{H}_5$, erhalten hat, so reiht sich das Verhalten des Succinimides in seiner Silber- und Natriumverbindung dem des Formanilids an (vorstehende Referate). Doch entsteht auch aus dem Silbersalze jedesmal eine kleine Menge des substituirtten Succinimides; denn behandelt man das Reactionsproduct mit Kali, so lässt sich die Bildung eines primären Amides nachweisen.

Schertel.

Sapotin, ein neues Glucosid, von Gustav Michaud (*Americ. Chem. Journ.* 13, 572). Die mandelartigen Samenkerne von *Achras Sapota*, L., einem in Centralamerika und Westindien wildwachsenden Fruchtbäume, werden mit Benzol entfettet, dann mit 90 procentigem Alkohol ausgekocht und die Lösung rasch filtrirt. Während der Abkühlung scheidet sich eine voluminöse Masse mikroskopischer Krystalle aus, welche getrocknet ein weisses geruchloses Pulver darstellen. Dasselbe ist ein Glucosid, welches der Verfasser Sapotin benennt. Es besitzt einen äusserst scharfen und brennenden Geschmack und übt auf Nase und Augen einen andauernden Reiz zu Niesen und Thränenfluss. Es schmilzt unter Bräunung bei 240° und besitzt ein Rotationsvermögen $[\alpha]_D = -32.11^\circ$. In Wasser und kochendem Alkohol ist der Körper leicht löslich, unlöslich in Aether, Benzol und

Chloroform. Aus seiner wässrigen Lösung wird es durch basisches Bleiacetat gelatinös gefällt, der Niederschlag ist im Ueberschusse des Fällungsmittels löslich. Sapotin hat die Zusammensetzung $C_{29}H_{52}O_{20}$. Concentrirte Schwefelsäure wird durch dasselbe granatroth gefärbt. Es reducirt Fehling's Lösung nicht. Durch verdünnte Säuren wird es gespalten in Glucose und einen vom Verfasser Sapotiretin genannten Körper: $C_{29}H_{52}O_2 + 2H_2O = 2C_6H_{12}O_6 + C_{17}H_{32}O_{10}$. Saporetin ist amorph, in Alkohol leicht löslich, in Wasser und Aether unlöslich.

Schertel.

Die Jodirung von *p*-Brombenzoësäure. Salze der *p*-Brom-*m*-nitrobenzoësäure, von Oliver Hough (*Chem. News* 65, 64—65). Es ist dem Verfasser nicht gelungen, in *p*-Brombenzoësäure durch Erhitzen mit Jod und Quecksilberoxyd Jod einzuführen. — Folgende noch unbeschriebene Salze der *p*-Brom-*m*-nitrobenzoësäure wurden dargestellt. (Die Löslichkeit bezieht sich stets auf 100 Theile Wasser von 26° C.): Kaliumsalz bildet zolllange gelbe, prismatische, wasserfreie Nadeln; Löslichk.: 33.44 Theile. Das Natriumsalz krystallisirt in Nadeln mit 1 Mol. H_2O ; Löslichk.: 16.01 Theile. — Ammoniumsalz krystallisirt in wasserfreien Nadeln; Löslichk.: 12.22 Theile. — Strontiumsalz, kleine, weisse Nadeln mit 3.5 Mol. H_2O ; Löslichkeit: 0.88 Theile. — Calciumsalz, weisse Nadeln mit 13 Mol. Krystallwasser; Löslichk.: 1.09 Theile. — Zinksalz, weisse Nadeln mit 3 Mol. Wasser; Löslichk.: 0.7 Theile. — Quecksilbersalz (Oxyd- oder Oxydulsalz?) ist wasserfrei und weiss; Löslichk.: 0.96 Theile. — Nickelsalz bildet blassgrüne Krusten mit 2.5 Mol. H_2O ; Löslichk.: 1.47 Theile. — Kobaltsalz bildet rothe Nadeln mit 3 Mol. Wasser; Löslichk.: 1.05 Theile.

Schertel.

Formelmodelle zum Gebrauche beim Unterrichte in der organischen Chemie, von Arnold Eiloart (*Americ. Chem. J.* 13, 559—564). Beschreibung der vom Verfasser construirten Modelle zur Versinnlichung der stereochemischen Vorstellungen.

Schertel.