

200°, destillirt nochmals und sammelt für sich die bei 126° destillirende Flüssigkeit, welche das spec. Gew. 1.49 zeigt und 48 pCt. Bromwasserstoffsäure HBr enthält. 150 g des Bromids geben etwa 200 g der Säure.

Will.

Ueber die Einwirkung der Schwefelsäure auf die Bromide des Kaliums, des Natriums und des Wasserstoffs, von F. T. Addymann (*Chem. Soc.* 1892, I, 94—102). Der Verlauf der Zersetzungen der Bromide unter der Einwirkung wechselnder Mengen concentrirter, beziehungsweise verdünnter Schwefelsäure ist in Tabellen wiedergegeben. Bezüglich des Bromwasserstoffs stimmen die Resultate mit den von Feit und Kubierschky (siehe vorstehendes Referat) erhaltenen überein.

Schotten.

Organische Chemie.

Ueber Azobenzol-, Hydrazobenzol- und Benzidindisulfonamid, von H. Limpricht und F. Meyer (*Lieb. Ann.* 268, 130—142). Azobenzoldisulfonamid, (2,4)NH₂SO₂C₆H₄.N₂.C₆H₄SONH₂(4,2), (gelbe Prismen vom Schmp. 305°) liefert die Salze C₁₂H₁₀N₂S₂O₄K₂ (resp. Na₂) in gelben Tafeln. Hydrazobenzoldisulfonamid, (NH₂SO₂.C₆H₄.NH—)₂, wird aus dem *m*-Nitrobenzolsulfonamid mit Zinkstaub und Ammoniak bereitet, krystallisirt aus siedender Essigsäure in langen, farblosen Nadeln vom Schmp. 248°, liefert die krystallisirten Salze C₁₂H₁₂N₂S₂O₄K₂ + 1½H₂O und C₁₂H₁₀N₂S₂O₄Na₂ + 2½H₂O und giebt, wenn man es mit wässriger oder weingeistiger Salzsäure erwärmt, Azobenzoldisulfonamid, Amidobenzolsulfonamid und Benzidindisulfonamid, [(NH₂)(SONH₂).C₆H₃—]₂; letzteres krystallisirt aus Wasser in Nadeln und Tafeln vom Schmp. 278° und bildet die krystallisirten Salze C₁₂H₁₄N₄S₂O₄.2HCl vom Schmp. 205°, C₁₂H₁₄N₄S₂O₄.H₂SO₄.2H₂O.

Gabriel.

Ueber Cholin, Neurin und verwandte Verbindungen, von Ernst Schmidt (*Lieb. Ann.* 268, 143—197). (Fortsetzung von *diesen Berichten* XXV, Ref. 321.) V. **Ueber das Allyltrimethylammoniumchlorid und -jodid**, von Julius Weiss (S. 143—151). Das genannte Chlorid, (CH₃)₃(C₃H₅)NCl, aus Allylchlorid und Trimethylamin durch 6stündiges Erhitzen auf 100° erhalten, ist sehr hygroskopisch und krystallinisch, liefert ein wasserfreies Platinsalz (octaëdrisch), wird durch Zinn und Salzsäure nicht zu Propyltrimethylammonium-

chlorid (dessen Goldsalz bei 215° schmilzt) reducirt und wird in alkoholischer Lösung durch Brom in das Perbromid, $(\text{CH}_3)_3(\text{C}_3\text{H}_5\text{Br}_2)\text{NBr}$, Br_2 (rothgelbe Krystalle), verwandelt, welches durch Erwärmen mit Alkohol in $(\text{CH}_3)_3(\text{C}_3\text{H}_5\text{Br}_2)\text{NBr}$ (weisse Nadeln, Schmp. 173°, siehe folg. Abhdlg.) übergeht. — Analog dem Chlorid erhält man das Jodid, $(\text{CH}_3)_3(\text{C}_3\text{H}_5)\text{NJ}$ (Nadeln, Schmp. 104°, folg. Abhdlg.), aus welchem die Salze $(\text{CH}_3)_3(\text{C}_3\text{H}_5)\text{NCl} \cdot \text{AuCl}_3$ (goldgelbe Blätter vom Schmp. 210°) und $[(\text{CH}_3)_3(\text{C}_3\text{H}_5)\text{NCl}]_2\text{PtCl}_4$ (orangerothe Octaëder vom Schmp. 215°) bereitet wurden; letzteres verwandelt sich durch Kochen mit Wasser in ein citronengelbes Salz $(\text{CH}_3)_3(\text{C}_3\text{H}_5)\text{NCl} \cdot \text{PtCl}_3$. — Die Allyltrimethylammoniumverbindungen wirken wesentlich anders und viel weniger giftig, als die Neurinverbindungen (vergl. a. die folg. Abhdlg.).

VI. Ueber einige Abkömmlinge des Allyltrimethylammoniumhydroxyds, von Alfred Partheil (S. 152—197). Ist bereits vom Verfasser im Auszuge in *diesen Berichten* XXII, 3317 mitgetheilt worden.

Gabriel.

Zur Kenntniss der Terpene und der ätherischen Oele, von O. Wallach. 18. Abhandlung: Versuche in der Pinenreihe (*Lieb. Ann.* 268, 197—228). 1. Ueber Pinylamin, $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{NH}_2$ (mitbearbeitet von Georg Lorentz) [vergl. *diese Berichte* XXIII, Ref. 643 und XXIV, 1549]. Die Base liefert die krystallisirten Salze $\text{R} \cdot \text{HCl}$ (vom Schmp. 229—230° unter Zerfall), $\text{R}_2\text{H}_2\text{PtCl}_6$ (über 200° zerfallend), RHNO_3 , $\text{R}_2\text{H}_2\text{SO}_4$ (über 200° zerfallend), RHSCN (Schmp. 135—136°), $\text{R}_2\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (Schmp. 247—248° unter Zerfall), ferner $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{NH} \cdot \text{C}_2\text{H}_3\text{O}$ (Schmp. 108—109°), $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{NHCOC}_6\text{H}_5$ (Schmp. 125°), $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{NHCONH}_2$ (Schmp. 156°), $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{N}:\text{CHC}_6\text{H}_5$ (Schmp. 52—53°), die Furfurol- bzw. Salicylaldehydverbindungen $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{N}:\text{CHC}_4\text{H}_3\text{O}$ (Schmp. 80—81°) bzw. $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{N}:\text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$ (Schmp. 108—109°). [Ueber den Zerfall des Pinylaminchlorhydrates in Salmiak und Cymol vergl. *diese Berichte* loc. cit.].

2. Zur Constitution des Pinens. Verfasser vertheidigt die für das Pinen aufgestellte Constitutionsformel (*diese Berichte* XXIV 1553) gegen G. Wagner (*diese Berichte* XXIV, 2188).

3. Ueber Nitrolamine des Pinens, bearbeitet von E. Frühstück. Verfasser hat die Reihe dieser Körper (vergl. *diese Berichte* XXII, Ref. 584f.) um folgende Glieder vermehrt: $\text{C}_{10}\text{H}_{16}(\text{NO})(\text{NHC}_3\text{H}_7)$ Schmp. 96°, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}(\text{NO})(\text{NH C}_3\text{H}_{11})$ Schmp. 105—106° und $\text{C}_{10}\text{H}_{16}(\text{NO})\text{NH C}_3\text{H}_5$; die Krystalle des letzteren enthalten 1 Mol. Krystallalkohol, schmelzen bei 94° und liefern in Eisessiglösung auf Zusatz von Brom ein Dibromid, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}(\text{NO})\text{NHC}_3\text{H}_5\text{Br}_2$, HBr (Schmp. 163—164°), während in schwefelsaurer Lösung durch Brom das HBr -Additionsproduct $\text{C}_{10}\text{H}_{16}(\text{NO})\text{NHC}_3\text{H}_5\text{Br}$ (Schmp. 138—139°) entsteht; dagegen schmilzt das Bromhydrat $(\text{C}_{10}\text{H}_{16}(\text{NO})\text{NHC}_3\text{H}_5)\text{HBr}$

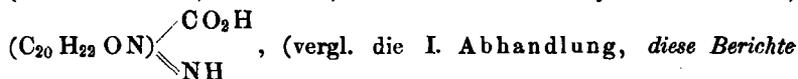
bei 147°. — Wie bekannt, zerfällt Pinennitrosochlorid $C_{10}H_{16}NOCl$ in HCl und Nitrosopinen $C_{10}H_{15}NO$; ähnlich zerlegen sich die Nitrolamine nach der Gleichung: $C_{10}H_{16}(NO)NHR = RNH_2 + C_{10}H_{15}NO$; so wird aus der Benzylverbindung bei 180° resp. aus der Allylverbindung bei 160° Benzylamin resp. Allylamin erhalten, doch ist die daneben entstehende Verbindung nicht Nitrosopinen, sondern ein Polymeres desselben (gelbes Pulver, Schmp. über 300°), welches vermuthlich mit der von Tilden (*Journ. Chem. Soc.* 1875, 517) beschriebenen Substanz identisch ist.

4. Darstellung von Pinolglycol und Pinolglycolestern, von demselben. Pinolglycoldiacetat, $C_{10}H_{16}O(O_2C_2H_5)_2$, lässt sich aus dem Pinoldibromid nicht bloss durch Silberacetat (*diese Berichte* XXIV, Ref. 13), sondern auch ebenso gut durch Bleiacetat bereiten; das Pinolglycol wird am einfachsten durch Erwärmen mit Bleihydroxyd aus dem Pinoldibromid erhalten. Pinolglycol-dipropionat schmilzt bei 106°. Das Dibromid geht durch Erhitzen mit Ameisensäure (zweckmässig unter Zusatz von Ammoniumformiat) in Cymol über.

5. Tetrahydropinen, $C_{10}H_{20}$, entsteht nach A. Berkenheim, wenn 5 g Pinenhydrochlorid mit 10 ccm Jodwasserstoffsäure ($d = 1.96$) und 1 g rothem Phosphor 4—5 Stunden lang auf 200° erhitzt werden; der Kohlenwasserstoff siedet bei 162°, hat $d_{20} = 0.795$, $n_D = 1.43701$ bei 20° und wird durch Chamäleon zu Kohlensäure, Oxalsäure und Valeriansäure (?) oxydirt.

Gabriel.

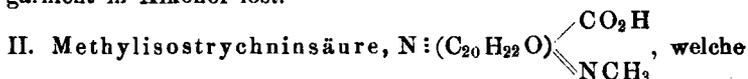
Ueber Strychnin, von Julius Tafel, [II. Abhandlung], (*Lieb. Ann.* 268, 229—255). — I. Die Isostrychninsäure,



XXIV, Ref. 738) entspricht in ihrem Verhalten den Monoalkylanilinen; demgemäss lagert sich ihr früher (*loc. cit.*) erwähntes Nitrosamin $(C_{20}H_{22}ON)(CO_2H)(N.NO)$ [analog dem Methylanilinnitrosamin, *diese Berichte* XIX, 2991] durch alkoholische Salzsäure um, indem Nitrosomethylisostrychninsäure,



Krystallwasser zurückhält und sich sehr schwer in heissem Wasser, fast garnicht in Alkohol löst.

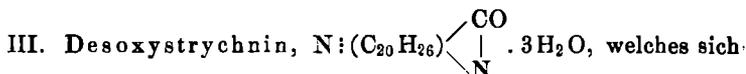


durch vorsichtige Behandlung des wasserfreien Jodhydrats der Isostrychninsäure mit Jodmethyl bei 100° gewonnen wird, in Prismen mit $2\frac{1}{2}$ Mol. H_2O krystallisirt und über 240° ohne völlig zu schmelzen

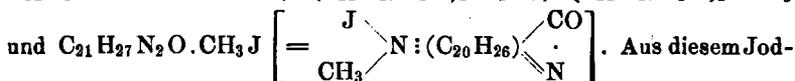
sich bräunt, verhält sich in vielen Reactionen gleich dem Dimethylstrychnin und analog den dialkylierten Anilinen; so giebt sie mit Benzaldehyd und Chlorzink eine zu einem Grünfarbstoff oxydirbare Leukobase, liefert mit Diazobenzolchlorid einen sauren Azofarbstoff (ähnlich dem Helianthin), ferner wird sie durch Salpetrigsäure in eine grüne Nitrosoverbindung übergeführt, deren Ester



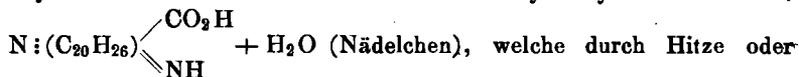
äthylester, aus Benzol in grünen Nadeln anschießt. — Verfasser beschreibt eine Reihe von Reactionen, aus welchen die weitgehende Analogie der Derivate des Strychnins mit denen des Tetrahydrochinolins zu Tage tritt; demnach würde der früher (loc. cit.) im Strychnin nachgewiesene Benzolkern einem tetrahydrierten Chinolin angehören. Verfasser hoffte deshalb, bei der Oxydation von Strychninderivaten auf Chinolinabkömmlinge bekannter Constitution zu stossen, hat aber bei diesen Versuchen niemals gut krystallisirende Körper in einigermaassen befriedigender Ausbeute erhalten. Besseres Resultat ergab die Reduction des Alkaloids durch Kochen mit Jodwasserstoff und rothem Phosphor; dabei entstand nämlich neben unkrystallisirten Körpern eine krystallisirte Substanz, das



also durch Austausch von O gegen H₂ gebildet hat, wasserhaltig bei 75°, entwässert bei 172° schmilzt, destillirbar ist, mit Vitriolöl und Kaliumbichromat sich blauviolett färbt, wie Strychnin, noch giftig und optisch activ ist, wie das Strychnin, und folgende krystallisirte Salze liefert: C₂₁H₂₇N₂O · HJ + H₂O, (C₂₁H₂₇N₂O)₂Cr₂O₇, (C₂₁H₂₇N₂O)₂PlCl₆.



methylat macht Silberoxyd eine alkalisch reagirende Ammoniumbase frei, welche sich beim Eintrocknen ihrer wässrigen Lösung in das dem Methylstrychnin entsprechende Methyl-desoxystrychnin umlagert. Mit alkoholischem Natron auf 180° erhitzt, verwandelt sich Desoxystrychnin unter Wasseraufnahme in Desoxystrychninsäure,



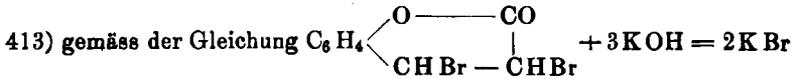
verdünnte Säuren in Desoxystrychnin zurückgeht und mit Salpetrigsäure ein Nitrosamin liefert. Hiernach ist erwiesen, dass Desoxystrychnin noch die Carbonylgruppe des Strychnins und ausser dem mit ihr verbundenen secundären auch noch das tertiäre Stickstoffatom des Strychnins enthält.

Zur Darstellung von Maleinsäureanhydrid empfiehlt J. Volhard (*Lieb. Ann.* 268, 255—256), Fumarsäure mit Phosphorpen- oder -oxychlorid oder -pentoxyd zu digeriren und dann zu destilliren.

Gabriel.

Ueber Lactonsäuren, Lactone und ungesättigte Säuren, von Rudolf Fittig (Fortsetzung; siehe *diese Berichte* XXV, Ref. 385; *Lieb. Ann.* 269, 1—14).

9. Ueber einige neue Derivate des Cumarins, von Richard Claus. Da die Cumarilsäure, welche nach Fittig und Ebert (*diese Berichte* XVI,

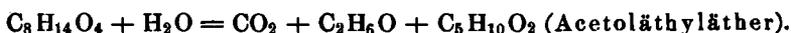


+ 2H₂O + C₆H₄ $\begin{array}{l} \text{O} \\ \text{CH} = \text{C} \cdot \text{CO}_2\text{H} \end{array}$ entsteht, nach der früheren Annahme von Beilstein und Anderen als *o*-Oxyphenylpropionsäure OH.C₆H₄.C:C.CO₂H aufgefasst worden ist, hat Verfasser die letztere Säure selbst darzustellen versucht; dies Ziel ist zwar nicht erreicht, doch sind folgende Abkömmlinge der genannten Säure erhalten worden.

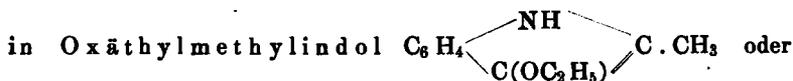
Aethylcumarinsäuredibromid C₂H₅O.C₆H₄.CHBr.CHBr.CO₂H vom Schmp. 156—162° (Ebert, loc. cit.) verwandelt sich, wenn man es mit Wasser kocht, in *o*-Aethoxybrom- α -styrol C₂H₅O.C₆H₄.CH:CHBr, welches mit Dampf flüchtig ist, bei 144—147° unter 15 mm Druck siedet, $d_{17}^{\circ} = 1.360$ zeigt und in Schwefelkohlenstofflösung sich mit Brom zu Aethoxytribromäthylbenzol C₁₀H₁₁Br₃O (aus Alkohol in Prismen vom Schmp. 51°) verwandelt. Kocht man das Aethylcumarinsäuredibromid anhaltend mit alkoholischem Kali, so bildet sich Aethoxyphenylpropionsäure C₂H₅O.C₆H₄.C:C.CO₂H, welche aus Wasser in Nadelchen anschießt, bei 112—113.5° unter Bräunung und Gasentwicklung schmilzt, die krystallisirten Salze (C₁₁H₉O₃)₂Ca + 2H₂O und (C₁₁H₉O₃)₂Ba + 4H₂O liefert und durch Kochen mit concentrirter Salzsäure theils in das mit Dampf flüchtige *o*-Aethoxyacetophenon C₂H₅O.C₆H₄.COCH₃ (aus Alkohol oder viel Wasser in Prismen vom Schmp. 38.5°—39.5°), theils in *o*-Aethoxyphenylchloracrylsäure C₂H₅O.C₆H₄CCl:CH.CO₂H übergeht. Letztere krystallisirt aus Wasser in Nadelchen vom Schmp. 108—109°, geht durch Kochen mit Salzsäure in Aethoxyacetophenon über und liefert, wenn man ihre mit Soda neutralisirte Lösung einige Tage lang stehen lässt und dann mit Dampf destillirt, *o*-Aethoxyphenylacetylen C₂H₅O.C₆H₄.C:CH, ein Oel, dessen Silbersalz C₁₀H₉OAg asbestähnliche Krystalle bildet. Dieselbe Acetylenverbindung entsteht neben Aethoxyacetophenon, wenn man Aethoxyphenylpropionsäure mit Wasser auf 140—150° erhitzt.

Gabriel.

Ueber die Einwirkung von Natrium auf Monochloressigsäureäthylester, von Arnold Erlenbach (*Lieb. Ann.* 269, 14—46). In 200 g alkohol- und wasserfreien Aether trägt man 27 g Natriumscheiben ein und lässt unter beständiger Kühlung auf 0° sehr langsam (in ca. 1½ Tagen) 100 g Chloressigester eintropfen. Nach etwa 2 Tagen wird die dunkelrothe Aetherschicht sammt dem darin enthaltenen gelben Pulver durch ein weitmaschiges Drahtnetz von unangegriffenem Natrium getrennt, mit Wasser und verdünnter Salzsäure versetzt (wobei das gelbe Pulver verschwindet), die Aetherschicht abgehoben und das nach Abdestilliren des Aethers verbleibende Oel bei 40—60 mm destillirt. Der hierbei zwischen 140°—160° übergehende Antheil liefert durch wiederholte Fractionirung 100 g Oxäthylmonochloracetessigester, $C_8H_{13}ClO_4 = C_2H_5O.CH_2.CO.CHCl.CO_2C_2H_5$ oder $CH_2Cl.COCH(OC_2H_5).CO_2C_2H_5$, eine schwachgelbe Flüssigkeit, welche bei 157° [45 mm] resp. bei 162° [55 mm] übergeht, mit Natron und Soda eine dunkelbraune Lösung und mit Natrium ein weisses Pulver von $C_8H_{12}ClO_4Na$ liefert, sich in kaltem Wasser schwer löst, durch warmes Wasser theilweise verharzt und durch Kochen mit verdünnter Salzsäure nach der Gleichung $C_8H_{13}ClO_4 + H_2O + HCl = 2C_2H_5O + CO_2 + ClCH_2COCH_2Cl$ (symm. Dichloraceton) zerfällt. Durch Zinkstaub und Eisessig wird der chlorirte Ester zu Oxäthylacetessigester $C_8H_{14}O_4$ reducirt, welcher bei 105° [14 mm] resp. 106° [15 mm] unter spurenweisem Zerfall und über 200° bei gewöhnlichem Druck unter stärkerer Zersetzung siedet, ein Kupfersalz $(C_8H_{13}O_4)_2Cu$ (aus Alkohol in grünen Nadeln vom Schmp. 143°) liefert und durch erwärmte verdünnte Salzsäure glatt nach folgender Gleichung zerfällt:



Letzterer, $CH_3COCH_2OC_2H_5$, (Henry, *Compt. rend.* 93, 422) siedet bei 128° hat $d_{21.07} = 0.9204$, reducirt als Acetolderivat Kupfer- und Silberlösungen und liefert mit salzsaurem Phenylhydrazin und Natriumacetat in wässriger Lösung das Phenazon $CH_3C(N_2HC_6H_5)CH_2OC_2H_5$ ein gelbliches Oel, welches bei 267° unter Zerfall siedet und durch 12stündiges Erwärmen mit Phenylhydrazin, Natriumacetat und Alkohol im Rohr auf 85 bis 90° unter Austritt von Ammoniak



$C_6H_4 \begin{array}{l} \diagup NH \diagdown \\ \diagdown CH \diagup \end{array} C.CH_2OC_2H_5$ (aus Alkohol in rhombischen Krystallen vom Schmp. 143.5°) übergeht. Der Acetoläthyläther wird in schwach saurer Lösung durch Natriumamalgam im Wesentlichen zu Alkohol und Aceton reducirt. Durch Erwärmen mit Natriumäthylat (in Al-

kohol) wird Oxäthylchloracetessigester übergeführt in Dioxäthylacetessigester $C_2 H_5 O \cdot CH_2 CO CH (OC_2 H_5) CO_2 C_2 H_5$, eine bei $131-132^\circ$ [11 mm] resp. bei 141° [17 mm] siedende Flüssigkeit (vergl. diese Berichte XI, 58). — Durch längeres Stehenlassen des Oxäthylmonochloracetessigesters mit Wasser (zweckmässig unter Zusatz von Natriumacetat) erhält man Ketacetessigester $C_{12} H_{14} O_7 (= 2 C_8 H_{13} Cl O_4 + H_2 O - 2 H Cl - 2 C_2 H_5 O)$, welcher feine hellgelbe Nadeln vom Schmp. 140.5° darstellt; er löst sich nicht in kaltem Wasser, (färbt es beim Kochen blauviolett), wird aus seiner Lösung in verdünnter Natronlauge durch Kohlensäure wieder ausgefällt, liefert die Salze $C_{12} H_{12} O_7 Na_2$, $C_{12} H_{12} O_7 Ba + H_2 O$ und $C_{12} H_{12} O_7 Ca$ amorph, $C_{12} H_{12} O_7 Cu_2$ (gelbe Nadelchen), enthält nach der Aethylbestimmung (Zeisel) 2 Aethoxye, liefert beim Stehenlassen mit Natronlauge eine saure amorphe wasserlösliche Substanz, anscheinend $C_{10} H_{10} O_7$, wird durch Essigsäureanhydrid bei 120° (besser durch Acetylchlorid) in ein Diacetylproduct $C_{12} H_{12} (C_2 H_5 O)_2 O_7$ (aus Alkohol in gelben Prismen vom Schmp. 107°) übergeführt und giebt eine Phenylhydrazinverbindung $C_{24} H_{26} O_5 N_4$ als rothe, amorphe Masse, ferner ein Anilid $C_{18} H_{19} O_6 N$ (aus Alkohol in goldgelben Nadeln vom Schmp. $137-138^\circ$). Schliesslich wird der Ketacetsäureester durch Brom in ein Monobromsubstitutionsproduct $C_{12} H_{13} Br O_7$ (aus Chloroform-Ligroin in Prismen, welche bei 125 bis 130° unter Zerfall schmelzen) und durch concentrirte Salpetersäure in eine Verbindung $C_{12} H_{13} NO_{10} (= C_{12} H_{14} O_7 + HNO_3 + O - H_2 O)$ verwandelt, welche aus (wasserhaltigem) Aether-Ligroin in Nadelchen (mit 2 Mol. $H_2 O$) anschießt und, im Vacuum entwässert, bei 40 bis 45° schmilzt.

Gabriel.

Notiz zur Darstellung von symmetrischem Dichloraceton, von Arnold Erlenbach (*Lieb. Ann.* 269, 46—48). Unter den in der Notiz genau angegebenen Bedingungen werden bei der Oxydation des Dichlorhydrins mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure 57 pCt. des in Reaction getretenen Dichlorhydrins an Dichloraceton erhalten. (Grimaux und Adam haben nur 15 pCt. gewonnen.)

Gabriel.

Ueber die Umwandlung ungesättigter Säuren in ihre Stereoisomeren, von Alfred Delisle (*Lieb. Ann.* 269, 72—104). Siehe das Referat des Verfassers in diesen Berichten XXIV, 3620.

Ueber die Einwirkung von Phenylhydrazin auf ungesättigte γ -Diketone, von Felix Klingemann (*Lieb. Ann.* 269, 104—130). 1. Dibenzoylstilben $C_6 H_5 C(C_7 H_5 O) : C(C_7 H_5 O) C_6 H_5$ (Magnanini und Angeli, diese Berichte XXII, 853) lieferte bei der Einwirkung von Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung 2 Verbindungen: $C_{34} H_{26} N_2$ und $C_{34} H_{28} N_2 O$. Erstere wird aus Alkohol als mattgelbes Krystallpulver erhalten, schmilzt bei 207° , liefert bei der

trocknen Zersetzung u. A. Tetraphenylpyrrol (Schmp. 206 — 207°) und besteht daher wahrscheinlich aus Anilidotetraphenylpyrrol $C_6H_5 \cdot C : C(C_6H_5) > N \cdot NH C_6H_5$. Die zweite Verbindung, $C_34H_{28}N_2O$, ist eine orangegelbe Krystallkruste (aus Alkohol), schmilzt unter Gasentwicklung bei 198—199°, ist um H_2O reicher als Anilidotetraphenylpyrrol und besitzt vielleicht eine analoge Structur: $C_6H_5 \cdot CH \cdot C(OH)(C_6H_5) > N \cdot NHC_6H_5$. —
 $C_6H_5 \cdot \dot{C} = C(C_6H_5) > N \cdot NHC_6H_5$.

2. Lässt man Phenylhydrazin auf Dibenzoylstilben in *Eisessiglösung* wirken, so erhält man ganz andere Resultate; es entstehen mindestens zwei Verbindungen, von welchen nur eine rein gewonnen werden konnte: sie hat die Formel $C_{27}H_{22}N_2$ ($= C_{28}H_{20}O_2 + C_6H_8N_2 - C_6H_5CO_2H$) und dürfte ein Dihydratotetraphenylpyrazol sein; sie bildet gelblichbraune vierseitige Tafeln und schmilzt bei 212—213°. Diese Substanz $C_{27}H_{22}N_2$ fällt aus der wässrig-essigsäuren, mit Aether extrahirten Lösung des Reactionproductes auf Zusatz von Natronlauge aus; wird statt der Natronlauge Ammoniak angewandt, so wird nicht $C_{27}H_{22}N_2$, sondern ein Körper $C_{34}H_{29}N_2O$ (gelbe Krystalle, bei 196° unter Zerfall schmelzend) gewonnen, welcher möglicherweise mit dem in alkoholischer Lösung (s. oben) erhaltenen identisch ist.

3. $\alpha\beta$ -Dibenzoylstyrol und Phenylhydrazin in Eisessiglösung ergeben ein amorphes, gelbes Pulver $C_{36}H_{30}N_4O$, welches gegen 105° dunkelt, zwischen 110—120° unter Zerfall schmilzt und nach der Gleichung $C_{22}H_{16}O_2 + 2C_6H_5N_2 + C_2H_4O_2 = C_{36}H_{30}N_4O + 3H_2O$ entstanden ist; daneben bildet sich die von Japp und Huntly (*diese Berichte* XXI, 551) beschriebene Verbindung $C_{28}H_{22}N_2$.

4. Die Bidesyle reagiren nicht mit Phenylhydrazin.

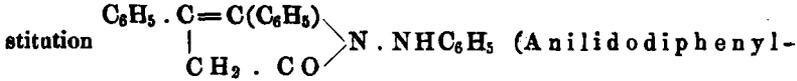
5. Diphenyldinitrosacyl resp. sein Isomeres (vergl. Hollemann, *diese Berichte* XX, 3359, XXI, 2835) liefern mit Phenylhydrazin in Aether bezw. in Eisessig Benzoësäurephenylhydrazid. Gabriel.

Ueber Desylessigsäure, von Felix Klingemann (*Lieb. Ann.* 269, 131—142). Die genannte Säure $C_6H_5COCH(C_6H_5)CH_2CO_2H$ (*diese Berichte* XXI, 1305, 1350) liefert beim Destilliren im Vacuum

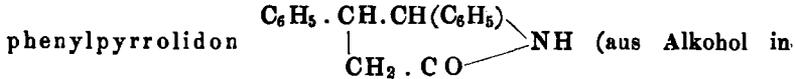
Diphenylcrotonlacton $C_6H_5 \cdot C : C(C_6H_5) > O$ (aus Benzol-Petrol-
 $|$
 $CH_2 \cdot CO$)

äther in Nadeln vom Schmp. 151.5°) und giebt bei der Destillation mit Phenylhydrazin im Vacuum zwei rein darstellbare Verbindungen, nämlich $C_{22}H_{18}N_2O$ ($= C_{16}H_{14}O_3 + C_6H_8N_2 - 2H_2O$) in sechsseitigen, rhombischen Täfelchen vom Schmp. 110° und eine schwerlösliche Substanz $(C_{22}H_{17}N_2O)_2$, welche aus Eisessig in gelben Nadel-

chen vom Schmp. 243° anschiesst. Erstere hat anscheinend die Con-



pyrrolon); sie wird durch Brom (in Schwefelkohlenstoff) übergeführt in die schwerlösliche Verbindung $(\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{O})_2$ (siehe oben) und durch Natrium und Amylalkohol reducirt zu Anilin und 4,5-Di-



sechseckigen Krystallen vom Schmp. 207°). Diphenylcrotolacton geht durch alkoholisches Ammoniak bei 150° in 4,5-Diphenylpyrrolon $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{NO}$ (Nadeln, bei $188-189^{\circ}$ unter Dunkelfärbung schmelzend) über. Desylessigsäure liefert, wenn man es mit Anilin erhitzt und dann im Vacuum destillirt 1,4,5-Triphenylpyrrolon $\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{NO}$ (aus Essigsäure in Nadeln vom Schmp. $189-190^{\circ}$), während im Kölbchen eine Verbindung $(\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{NO})_2$ verbleibt, welche nach dem Auskochen mit Eisessig und Alkohol eine weisse krystallisirte Masse darstellt.

Gabriel.

Ueber die Umwandlung des Cupreins in Chinin, von O. Hesse (*Lieb. Ann.* 269, 143—144). Entgegnung auf die Antwort von Grimaux und Arnaud (*diese Berichte* XXV, Ref. 324). Gabriel.

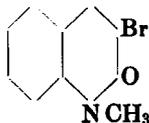
Einwirkung der Schwefelsäure auf einige ringförmig constituirte Kohlenwasserstoffe, von Maquenne (*Compt. rend.* 114, 918—920). Nach Renard (*Ann. chim. phys.* [6] 1, 234) bildet sich bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Heptin C_7H_{12} unter Anderem der Kohlenwasserstoff C_7H_{14} . Verfasser hat diese Beobachtung an reinem Heptin (Schmp. $104.9-105.4^{\circ}$ [767.5 mm], $d_{20} = 0.81417$, Capillarconstante α_2 bei $20^{\circ} = 6.45$, Ausdehnungscoefficient von $0-15^{\circ} = 0.001109$, $H_a = 1.43912$, $I_n = 1.45278$) bestätigt gefunden. Er hat ferner festgestellt, dass die durch Calcination des Kupfercamphorates bzw. Silbercamphorates entstehenden Kohlenwasserstoffe C_8H_{14} durch Schwefelsäure theilweise in Hexahydroxylol C_8H_{16} verwandelt werden. Aus diesen Beobachtungen folgt, dass Schwefelsäure — im Gegensatz zu ihrer sonstigen Wirkungsweise — gewisse ringförmig constituirte Kohlenwasserstoffe der Terpenreihe völlig zu hydriren vermag; diese Reduction wird anscheinend durch die Schwefligsäure bewirkt, welche stets auftritt, da sich ein Theil des Kohlenwasserstoffes durch Schwefelsäure oxydirt. (Vergl. auch Armstrong, *diese Berichte* XII, 1759).

Gabriel.

Die ersten Reductionsstufen der Nitrogruppe, von C. Willgerodt (*Journ. f. prakt. Chemie* 45, 145—153). Der bei der Einwirkung von Jodkalium und Eisessig auf Pikrylchlorid entstehende, früher

(*diese Berichte* XXIV, 592) als Dinitrosonitrophenol angesprochene Körper ist jetzt als 4,6-Dinitro-1,2-phenylenhydroxylamin, $C_6H_2(NO_2)_2(NO_2H)$, erkannt worden; er reducirt Fehling'sche Lösung und wird beim Kochen mit Alkali unter Entwicklung von Ammoniak zersetzt. Dinitrophenylenhydroxylamin bildet mit Basen gut krystallisirte Salze. Versuche zur Reduction anderer Nitroverbindungen mit Jodkalium und Eisessig und mit alkoholischer Zinnchlorürlösung ohne Zusatz von Salzsäure sind noch im Gange. Schotten.

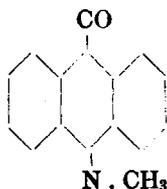
Ueber die Einwirkung von Alkalien auf Jodalkylate der Chinolin- und Acridinreihe, von H. Decker (*Journ. für prakt. Chem.* 45, 161—200). Der bei der Einwirkung von Alkali auf das Jodmethylat des β -Bromchinolins (vergl. *diese Berichte* XXV, Ref. 158) entstehende Körper ist nicht, wie von La Coste (*diese Berichte* XV, 189) angegeben wird, ein Ammoniumoxyd, sondern er entsteht unter der Mitwirkung des Sauerstoffs der Luft und lässt sich noch besser bei Zusatz von Ferricyankalium zum Alkali herstellen. Es bildet sich ferner bei der Einwirkung von Jodmethyl auf β -Bromcarbostyrl-natrium und ist demgemäss als β -Brom-*n*-Methyl- α -Chinolon aufzufassen:



Auf den analogen Wegen wurde auch das β -Brom-*n*-Aethyl- α -Chinolon, Schmp. 116°, dargestellt und ferner durch die Einwirkung von Natronlauge und Ferricyankalium auf die Jodmethyl- bzw. Jodäthyladditionsproducte: *m*-Brommethyl- α -chinolon, Schmp. 173°, *p*-Brommethyl- α -chinolon, Schmp. 145°; *a*-Brommethyl- α -chinolon, Schmp. 146—147°; *a*-Nitromethyl- α -Chinolon, Schmp. 167°; *a*-Nitroäthyl- α -Chinolon, Schmp. 135°; aus Nitrotoluchinolin das *a*-Nitro-*p*-Methyl-*n*-Methyl- α -Chinolon, Schmp. 192°. Die primären Producte der Einwirkung der Alkalien auf die Jodalkylate zu isoliren, ist in keinem der bisher genannten Fälle gelungen; indessen wurde durch Einwirkenlassen von verdünntem Ammoniak auf das Jodmethylat des *a*-Nitro- β -bromchinolins bei niedriger Temperatur das *a*-Nitro- β -bromchinolinmethylumhydroxyd in Krystallen hergestellt und dann durch Oxydation in das *a*-Nitro- β -brommethyl- α -Chinolon, Schmp. 232°, übergeführt. Dasselbe Hydroxyd wird durch Erwärmen mit Alkoholen unter Austritt von Wasser leicht in die Alkoholate umgewandelt. *a*-Nitro- β -bromchinolinmethylummethylat, -äthylat, -propylat, -isopropylat, -isobutylat, -isoamylat und benzylalkoholat sind sämmtlich gut krystallisirte Verbindungen, welche unter der Einwirkung verdünnter

Säuren den betreffenden Alkohol abspalten, unter Bildung der entsprechenden Salze. Das α -Nitro- p -bromchinolinmethylumhydroxyd konnte nicht im krystallisirten Zustand gewonnen werden; wohl aber durch Oxydation desselben das Chinolon.

Für das unter der Einwirkung von Natronlauge und Ferricyanalkalium auf Acridinjodmethylat entstehende n -Methylacridon, Schmp. 190°, wird die folgende Structurformel in Anspruch genommen:



Der von Bernthsen und Anderen als Phenylacridinmethylumoxyd angesprochene, bei 108° schmelzende Körper ist nach den Versuchen des Verfassers das Alkoholat. Man erhält aber das Oxyd, wenn man, statt aus Alkohol aus Benzol umkrystallisirt, in grossen farblosen, bei 140° schmelzenden Krystallen. Das Oxyd setzt sich beim Erwärmen mit Alkoholen leicht in die Alkoholate um. Ausser dem oben erwähnten Aethylalkoholat wurde das Benzylat, Schmp. 133°, dargestellt.

Schotten.

Zur Kenntniss des γ -Bromchinolins, von Ad. Claus (*Journ. f. prakt. Chem.* 45, 222—236). Im Widerspruch mit der Auffassung von Decker's (*diese Berichte* XXV, Ref. 158) hält der Verfasser an der seinigen fest, nach welcher das bisher von ihm und seinen Mitarbeitern als γ -Bromchinolin angesprochene Chinolinderivat thatsächlich das γ - und nicht das β -Derivat ist; denn das von von Decker herangezogene, bei 266° schmelzende Bromcarbostyryl dürfte entgegen der bisherigen Annahme als β -Bromcarbostyryl aufzufassen sein, und weiter werden nach neueren in Gemeinschaft mit Pychlau ausgeführten Untersuchungen die Sulfosäuren des präsumptiven γ -Bromchinolins durch Kaliumpermanganat bis zu 70pCt. der theoretischen Ausbeute zu einer Brompyridindicarbonsäure oxydirt, welche beim Erhitzen unter Abspaltung von Kohlensäure eine bei 183° schmelzende, mit der bei 275° schmelzenden β -Bromnicotinsäure also nicht identische Bromnicotinsäure liefert. Während jene β -Bromnicotinsäure bei der Behandlung mit Brom ein zweites Bromatom nicht aufnimmt, wird die als γ -Bromnicotinsäure angesprochene Säure leicht in β - γ -Dibromnicotinsäure, Schmp. 243°, übergeführt. Schotten.

Ueber die Halogenalkylate der Oxychinoline und über Zersetzung derselben durch Alkali und durch Silberoxyd, von Ad. Claus und H. Howitz (*Journ. f. prakt. Chem.* 45, 237—260).

m-Oxychinolin-Jodmethylat liefert sowohl bei der Behandlung mit Kali, als wie mit Silberoxyd das in Wasser lösliche, in Aether unlösliche *m*-Oxychinolin-methyloxydhydrat. Es bildet nadel förmige, sehr hygroskopische Krystalle. Die im durchfallenden Licht rothgelbe Lösung zeigt schön grüne Fluorescenz. Quaternäre Ammoniumbasen liefern nach den Versuchen von Claus und Raps auch zwei durch Sulfoniren des Isochinolins und Schmelzen der von einander getrennten Sulfosäuren mit Kali dargestellte Oxyisochinoline; dagegen wird das *ana*-Oxy-*p*-chlorchinolin-Jodmethylat von Kali nicht in eine Ammoniumbase, sondern in das in Aether lösliche Methylen-Oxychlorchinolinium übergeführt, wohl aber entsteht die entsprechende Ammoniumbase bei der Behandlung des Jodmethylats mit feuchtem Silberoxyd. Das *ana*-Oxy-*p*-chlorchinolin-methyloxydhydrat bildet granatrothe Prismen, die in Wasser ziemlich schwer löslich sind. — Aus dem Jodmethylat des *o*-Oxychinolins entsteht bei der Behandlung sowohl mit Silberoxyd als mit überschüssigem Kali das quaternäre *o*-Oxychinolinmethyloxydhydrat. Es bildet mit 1 aq. rothe prismatische Krystalle und ist wohl identisch mit dem von Lippmann und Fleissner (*diese Berichte* XXII, Ref. 755) beschriebenen Körper. Bei der Anwendung von nur 1 Mol. Kali auf 2 Mol. Jodmethylat entsteht, wie schon *diese Berichte* XXIII, Ref. 692 erwähnt, ein intermediäres Jodid. Dasselbe intermediäre Jodid entsteht auch bei der Behandlung des Jodides mit überschüssigem Baryt, während bei der Behandlung des Sulfats auch mit unzureichenden Mengen Baryt doch immer nur das Oxydhydrat entsteht.

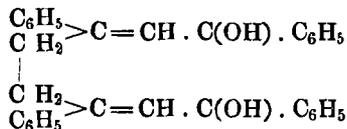
Schotten.

Studien über die Synthese des Benzols durch Einwirkung von Zinkäthyl auf Acetophenon, von Maurice Delacre (*Acad. roy. de Belgique* [3] 22, 470—502). Unter den Reactionen, welche über die Bildung und Constitution der Benzolkette Aufschluss geben, stehen in erster Reihe die Condensationen des Acetons. Verfasser suchte die Vortheile, welche das Acetophenon für das Studium der Condensationsproducte vor dem Aceton darbietet, zu benützen, ausgehend von

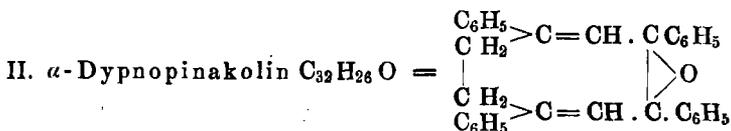
der Ansicht, dass das Dypnon,
$$\begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}_3 \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}_3 \end{array}} \right\} \text{C} = \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5, \text{ als Zwi-}$$

schenglied zwischen Acetophenon und Triphenylbenzol stehe. — I. Dypnopinakon. Dasselbe kann durch Einwirkung von Zinkäthyl auf eine Lösung von Dypnon in absolutem Aether erhalten werden. Zur bequemen Darstellung aber dient folgendes Verfahren: 20 g Zinkäthyl, 30 g Acetophenon und 200 g wasserfreier Aether werden in einer mit Rückflusskühler verbundenen Flasche auf dem Wasserbade sehr gelinde erwärmt. Sobald das erste Aufbrausen er-

folgt, wird die Flamme gelöscht und mehrere Stunden gewartet, ehe man von Neuem erwärmt. Nach zwei bis drei Tagen raucht die Mischung nicht mehr, man destillirt den Aether ab und erhitzt den Rückstand einige Zeit auf dem kochenden Wasserbade. Darauf digerirt man nochmals einige Zeit mit Aether, destillirt wieder ab, erhitzt den Rückstand, behandelt denselben mit angesäuertem Wasser und lässt aus etwa 500 cem Alkohol krystallisiren. Man gewinnt etwa 8 g Dypnopinakon. In der alkoholischen Lösung bleiben in sehr geringer Menge zwei isomere Dypnopinakoline und eine organische Zinkverbindung, aus welcher eine bei 118° schmelzende, noch nicht genauer untersuchte Substanz abgeschieden wurde. — Das Dypnopinakon bildet schöne weisse Nadeln (rhombische Prismen), die bei 160.5—161° schmelzen, in kaltem Aether und Alkohol wenig, in Benzol leichter löslich sind und aus warmem Alkohol leicht krystallisirt werden können. Der alkoholische Charakter der Verbindung ist wenig ausgesprochen, die Darstellung des Acetates wurde vergeblich versucht. Mit besonderer Leichtigkeit geht Dypnopinakon in Pinakolin über; unter dem Einflusse von alkoholischem Kali wird es in eine Säure und einen Kohlenwasserstoff vom Typus des Triphenylmethan gespaltet. Mit Essigsäure erwärmt färbt es sich intensiv gelb, aus der Lösung krystallisirt reines α -Dypnopinakolin. Dasselbe entsteht durch Einwirkung von Chloracetyl oder Phosphortrichlorid auf Dypnopinakon, doch wird daneben noch Pseudodypnopinakolin gebildet. Durch Schmelzen oder durch die Einwirkung von Zinkäthyl wird α -Dypnopinakolin und dessen bei 177° schmelzendes Isomeres erhalten; durch alkoholische Kalilauge wird ein Isopinakolin gewonnen. Destillirt man Dypnopinakon im Vacuum, so gehen unter 250° ein Gemenge von Acetophenon, Dypnon und ein krystallisirter Kohlenwasserstoff (Schmp. 106 — 107°) über; als Rückstand bleibt Triphenylbenzol. Aus der Analyse des Dypnopinakon ergibt sich, nicht wie zu erwarten stand die Formel $C_{32}H_{30}O_2$, sondern $C_{32}H_{28}O_2 =$

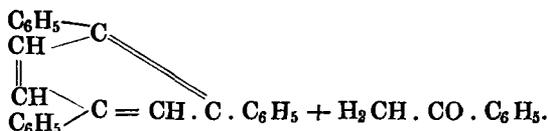


Dieselbe wird durch die Analyse der Derivate bestätigt. —

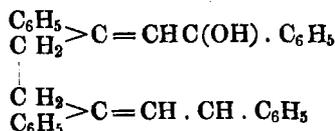


Man gewinnt dasselbe durch Behandlung des Dypnopinakons mit Essigsäure. Vortheilhafter ist es aber, das Pinakon vorsichtig zu schmelzen; nebenbei entsteht noch eine sehr geringe und leicht zu

trennende Menge des bei 177° schmelzenden γ -Pinakolin. Das α -Dygnopinakolin bildet schöne schwefelgelbe, glasglänzende Krystalle, welche bei 133.5—134° schmelzen, in Alkohol, Aether und kaltem Eisessig wenig, in warmem Eisessig sehr reichlich sich lösen. Sie erstarren nach dem Schmelzen zu einer gläsernen gelben Masse, die nicht mehr krystallisch wird, aber doch keine Umwandlung erfahren hat. Durch längere Einwirkung von Dreifachchlorphosphor in der Wärme wird es in β -Dygnopinakolin übergeführt. Gleiches geschieht durch Erwärmen der verdünnten alkoholischen Lösung mit Salzsäure in geschlossenem Gefässe, durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in das geschmolzene Pinakolin, durch Kochen mit 10 procentiger alkoholischer Kalilösung. Eine Lösung von Hydroxylamin in Alkohol ist ohne Einwirkung auf α -Dygnopinakolin. Durch Phosphorpentachlorid wird es in das später zu beschreibende Deshydropinakolin verwandelt, welches ein Derivat des β -Dygnopinakolins ist. Dasselbe bildet sich auch, wenn α -Dygnopinakolin in Essigsäure gelöst mit einigen Tropfen starker Salpetersäure versetzt wird (siehe α -Benzopinakolin, *diese Berichte* XXIV, Ref. 664). Destillirt man α -Dygnopinakolin im Vacuum, so spaltet es sich in Triphenylbenzol (1, 3, 5) und Acetophenon

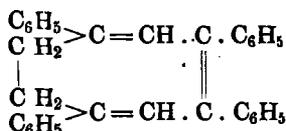


α -Dygnopinalkohol wird durch Einwirkung von Zinkäthyl auf α -Dygnopinakolin erhalten. (Die Reaction geht unter Umständen weiter zur Bildung von Dygnopinalkolen und Triphenylbenzol.) Erhitzt man beide Substanzen im Dampfbade, so wird Aethylen entbunden; nach viertägigem Erhitzen wurde mit angesäuertem Wasser zersetzt und aus warmem Alkohol krystallisirt. Man erhielt dicke weisse Krystalle der Zusammensetzung $\text{C}_{32}\text{H}_{26}\text{O}$. Dieselben schmelzen bei 138.5—139° und reagiren leicht mit Chloracetyl unter Bildung von Dygnopinalkolen. Dabei tritt der Geruch von Benzaldehyd auf. Diese Reaction beweist, dass α -Dygnopinalkohol ein tertiärer und nicht ein secundärer Alkohol ist von der Formel

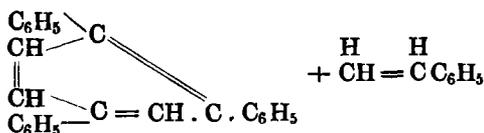


α -Dygnopinalkolen kann durch Wasserentziehung aus dem Alkohol oder durch energischere Einwirkung von Zinkäthyl auf das α -Pinakolin erhalten werden. Doch wählt man besser als Ausgangs-

punkt das Dypnon, welches man mit dem halben Gewichte Zinkäthyl mehrere Tage auf dem Wasserbade erwärmt, bis keine Gasentwicklung mehr bemerkbar ist. Nachdem man die Mischung mit angesäuertem Wasser zersetzt hat, krystallisirt man direct aus Essigsäure. Die Verbindung bildet weisse rhombische perlmutterglänzende Blätter, welche bei 95.5—96° schmelzen und nach dem Erkalten glasig bleiben. Ihre Zusammensetzung ist $C_{32}H_{26} =$



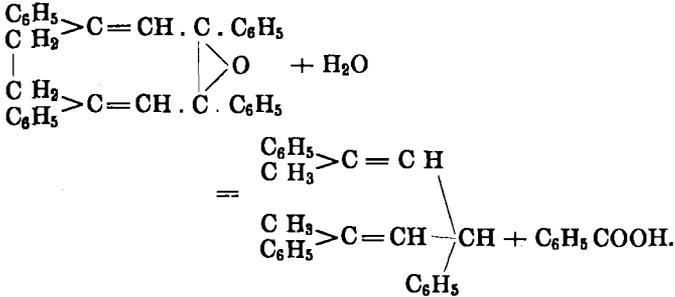
Unter der Einwirkung von Wärme spaltet es sich ähnlich dem Dypnopinakolin nach der Formel



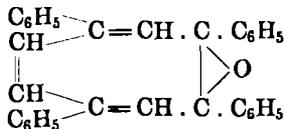
Für die symmetrische Formel des α -Dypnopinakolin sprechen dieselben Gründe, welche für die Constitution des β -Benzopinakolin ausschlaggebend waren (*diese Berichte* XXIII, Ref. 769). Dazu tritt noch folgende Betrachtung. Das α -Dypnopinakolin und das α -Dypnopinakolen haben dieselbe Structur, wie ihre Zersetzung in höherer Temperatur zeigt. Daher muss das Wasserstoffatom, welches bei der Entwässerung des α -Dypnopinakolins als Wasser entweicht, dasselbe sein, welches bei der Bildung dieses Alkohols sich an das Pinakolin anschloss. Damit scheint dem Verfasser der Charakter des Dypnopinakolin als Oxyd und der tertiäre Charakter des Alkohols dargethan.

III. β -Dypnopinakolin $C_{32}H_{26}O$. Die Darstellung aus dem α -Pinakolin ist oben erwähnt. Auch aus den isomeren höher schmelzenden Modificationen γ (Schmp. 177°) und δ (Schmp. 205°) kann es durch Einwirkung verdünnter Salzsäure gewonnen werden. Man erhält es in wohlgebildeten blassgelben Krystallen, welche zwischen 140.5—141° schmelzen. Hydroxylamin und Phenylhydrazin sind ohne Einwirkung auf dasselbe. Es bleibt unverändert, wenn es mit Wasser im geschlossenen Rohre auf 200° erhitzt wird. Durch Destillation im Vacuum zerfällt es in Acetophenon und Triphenylbenzol. — Alkoholische Kalilösung spaltet das β -Dypnopinakolin in Benzoesäure und in ein dreifach substituirtes Methan. Gleiches geschieht den Modificationen α , γ und δ , doch werden sie zuvor in die β -Modification übergeführt. Auch das Dypnopinakolin liefert dieselben Spaltungsproducte, nachdem es in zwei Isodypnopinakoline vom Schmelzpunkte 130—131° und 162—163° verwandelt worden ist. Wird α -

Dypnopinakolin mit einem Ueberschusse von sehr concentrirtem alkoholischen Kali längere Zeit auf 180° erhitzt, so zerfällt es nach der Gleichung:

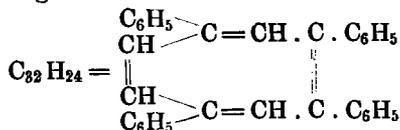


Der Kohlenwasserstoff $\text{C}_{25}\text{H}_{22}$ bildet schöne bei 95.5° schmelzende Krystalle. Lässt man das alkoholische Kali im geschlossenen Rohre bei 200° auf das Pinakolin wirken, so erhält man Benzoëssäure und den Kohlenwasserstoff $\text{C}_{25}\text{H}_{24}$, welcher in glasartigen Prismen auftritt, die bei 145° schmelzen. Natriumamalgam verwandelt den Kohlenwasserstoff $\text{C}_{25}\text{H}_{22}$ in die Verbindung $\text{C}_{25}\text{H}_{24}$; Aufnahme von mehr Wasserstoff findet nicht statt. Verfasser schreibt dem letzteren die Constitution $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{C} = \text{CH} \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{C} = \text{CH} \end{array} > \text{CH} - \text{C}_6\text{H}_5$ zu. — Deshydrodypnopinakolin. Wird β -Dypnopinakolin in essigsaurer Lösung mit nur wenig Salpetersäure versetzt, so entsteht sofort und als einziges Reactionsproduct die wasserstoffärmere Verbindung $\text{C}_{32}\text{H}_{24}\text{O}$, welche in blendend weissen atlasglänzenden Büscheln krystallisirt und bei 186.5 — 187° schmilzt. Ihre Constitution bezeichnet Verfasser durch die Formel



Sie destillirt im Vacuum bei hoher Temperatur unzersetzt und widersteht den Reagentien, welche die Dypnopinakoline angreifen. Mit Phenylhydrazin und Hydroxylamin vereinigt es sich nicht. Durch Jodwasserstoffsäure wird es bei 200° in Dypnopinakolen verwandelt. Dypnopinakolen. Dieser Kohlenwasserstoff entsteht, wenn den Dypnopinakolinen durch eine gesättigte alkoholische Lösung von Chlorwasserstoff Wasser entzogen wird. Die Reaction vollzieht sich während mehrstündiger Erhitzung in geschlossener Röhre. Es bilden sich zwei Schichten, deren obere lichtgelbe Pseudopinakolin enthält, während aus der unteren, braungefärbten, das Dypnopinakolen in kleinen gelblichen glänzenden Krystallen anschießt, die bei 200—200.5° schmelzen.

Dieselben besitzen die procentuale Zusammensetzung des Triphenylbenzols. Verfasser ertheilt der Verbindung die durch weitere Untersuchung noch zu begründende Formel



Ausser den beiden näher beschriebenen Dypnopinakolinen wurden in geringen Mengen noch zwei Isomere erhalten, die leicht in die Modification β übergehen. Das Gemenge derselben liefert durch Einwirkung von Zinkäthyl einen Alkohol, welcher mit Aethylchlorid sich tiefroth färbt und ein bei 115° schmelzendes Product ergibt. Es ist verschieden vom α -Dypnopinakol. Ueber die Ursachen der Isomerien wird weitere Untersuchung vom Verfasser in Aussicht gestellt. Alle wahren Dypnopinakoline spalten sich bei der Destillation in Acetophenon und Triphenylbenzol (1, 3, 5). Zwei gleichfalls beobachtete Isodypnopinakoline geben dieses Triphenylbenzol nicht. Das Pseudodypnopinakolin wird durch Destillation nicht zersetzt und stellt eine von den vorhergehenden völlig verschiedene Körperklasse dar.

Schertel.

Ueber einige Derivate des Cyanacetophenons, von F. Garelli (*Gazz. chim.* XXII, 1, 140—146). Cyanacetophenon entsteht, wie Salvatori (*diese Berichte* XXIV, Ref. 954) gefunden hat, beim Erhitzen von Phenylisoxazolcarbonsäure; wendet man jedesmal nur etwa 1 g der Säure an und hört mit dem Erhitzen auf, sobald weisse Dämpfe erscheinen, und krystallisirt dann den zurückbleibenden Körper nebst den kleinen überdestillirten Antheilen, nach vorausgegangenem Lösen in Natronlauge und Fällen mit Salzsäure, aus Wasser um, so erhält man die Hälfte der angewandten Säure an reinem Cyanacetophenon. Die schlechte Ausbeute, welche Claisen (*diese Berichte* XXIV, 3909) bei dieser Reaction erhielt, dürfte darauf zurückzuführen sein, dass er von obigen Vorschriften abwich. Mit salzsaurem Hydroxylamin giebt Cyanacetophenon kein Oxim, sondern, wie auch Obrégia (*diese Berichte* XXV, Ref. 32) gleichzeitig gefunden hat, Phenylisoxazon. Durch Reduction mit Natrium und Alkohol geht Cyanacetophenon, wie zu erwarten, in Phenylpropylamin über, welches Tafel (*diese Berichte* XXII, 1857) schon dargestellt hat. Den Schmelzpunkt des reinen, von saurem Salze freien Oxalats fand Verfasser bei 190° , das Pikrat der Base fällt anfangs ölig aus, erstarrt aber bald zu Nadeln, welche, aus Wasser umkrystallisirt, bei 152 — 153° schmelzen. Neben der Reduction des Cyanacetophenons zu Phenylpropylamin liess sich auch in geringem Maasse eine Spaltung des Ketonitrols in Benzoësäure und Essigsäure beobachten.

Foerster.

Beitrag zur Kenntniss des »Pillijau« (*Lycopodium Saururus* Lam.), von P. N. Arata und F. Canzoneri (*Gazz. chim.* XXII, 1, 146—157). »Pillijau« ist ein Name für das im tropischen Südamerika vorkommende *Lycopodium Saururus*. Aus demselben ist von Adrian (*diese Berichte* XIX, Ref. 493) ein Alkaloïd dargestellt worden, ohne dass es damals gelang, dasselbe analysenrein zu erhalten. Dies haben die Verfasser auf die folgende Weise erreicht: Die Pflanze wird mit Wasser ausgekocht, bis schleimige Substanzen erscheinen; die filtrirte Lösung wird, schliesslich unter Zusatz von gelöschtem Kalk, zur Trockne verdampft und der Rückstand für sich andauernd mit Alkohol ausgekocht, schliesslich mit Petroleumäther und mit Amylalkohol erschöpft. Die aus diesen Lösungen verbleibenden Rückstände werden mit Essigsäure aufgenommen, aus der Lösung werden harzige Substanzen durch Bleiacetat und aus dem Filtrat das Blei durch Schwefelwasserstoff gefällt. Man dampft ein, nimmt mit Wasser auf, schüttelt mit Aether aus, macht mit Soda alkalisch und schüttelt mit Chloroform aus. Es hinterbleibt nach dem Abdestilliren des Chloroforms unkrystallisirtes Pillijanin, 15—20 g aus 25 kg Pflanzen. Führt man dasselbe in sein Sulfat über, macht mit Soda alkalisch und schüttelt mit Ligroïn aus, so hinterbleibt nach dem Verdunsten desselben die Base in federartig angeordneten Nadelchen vom Schmp. 64—65°; ihr Geruch erinnert an den des Coniins. Die Lösung des Alkaloïds wird durch Goldchlorid, Kaliumchromat, das Meyer'sche Reagenz, durch Jodjodkalium und Bromwasser krystallinisch gefällt, auch Eisenchlorid, rothes Blutlaugensalz und Gerbsäure erzeugen Niederschläge. Das Sulfat erhält man, wenn man die rohe Base genau mit Schwefelsäure neutralisirt, eindampft und den Rückstand mit kochendem absolutem Alkohol aufnimmt, aus letzterem in mikroskopischen Krystallen oder bei langsamem Verdunsten des Alkohols in rhombischen Prismen, welche $2\frac{1}{2}$ Mol. Wasser enthalten und zerfliesslich sind. Das Chlorhydrat zeigt letztere Eigenschaft in noch höherem Maasse; das Platinsalz ist in Wasser und Alkohol leicht löslich und krystallisirt aus letzterem in glänzenden gelben Blättchen. Das Goldsalz krystallisirt man aus Alkohol um; es ist an der Luft und am Lichte leicht veränderlich. Aus der Analyse ergibt sich für das Pillijanin die Formel $C_{15}H_{24}N_2O$ als die wahrscheinlichste: das Alkaloïd erscheint als ein Derivat des Nicotins, da es, im Wasserstoffstrom destillirt, eine Base von den Eigenschaften der letzteren giebt, doch ist dies noch genauer zu untersuchen.

Foerster.

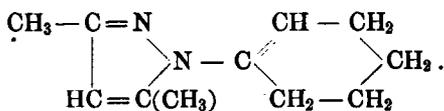
Ueber das Pyrrodiazol, von A. Andreocci (*Atti d. R. Acc. d. Lincei. Rend.* 1892, I. Sem., 16—18). Die Synthese des Pyrrodiazols ist bereits in ihren Grundzügen beschrieben worden (*diese Berichte* XXV, 228); Verfasser fügt die Einzelheiten zu den dort

aufgeführten Reactionen hinzu. Das 1-Phenyl-3-methylpyrrodiazol wird behufs Oxydation zu je 5 g in 50 g concentrirter Schwefelsäure und 200 g Wasser gelöst und die Lösung auf 13° abgekühlt und mit 50 g Permanganat in 800 g Wasser bei gewöhnlicher Temperatur oxydirt, wozu drei Tage erforderlich sind. Die Lösungen von einer Reihe von Einzeloperationen werden nach der Filtration mit Pottasche alkalisch gemacht, mit Essigsäure angesäuert und in eine neutrale Kupferacetatlösung gegossen; der ausfallende hellblaue Niederschlag wird decantirt, mit Schwefelwasserstoff zersetzt und die Schwefelsäure aus der Lösung mit Baryt gefällt. Die Lösung wird eingedampft und der Rückstand zweimal fractionirt destillirt; der bei 265° siedende Antheil (10 g aus 85 g Phenylmethylpyrrodiazol) ist reines 3-Methylpyrrodiazol. Dieses oxydirt man, indem man 1 g in 100 ccm Wasser löst und 3.8 g Permanganat in 100 ccm Wasser hinzufügt, 36 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, filtrirt, unter vermindertem Druck auf 25 ccm eindampft und mit Schwefelsäure fällt. Die so dargestellte Pyrrodiazolcarbonsäure geht bei 120° in Pyrrodiazol über. Dasselbe kann auch aus 1-Phenylpyrrodiazol erhalten werden, indem man 4 g desselben in 43 g Schwefelsäure und 200 ccm Wasser löst, auf 13° abkühlt, 43 g Permanganat in 700 ccm Wasser hinzufügt, drei Tage stehen lässt und aus der Lösung die entstandene Base ebenso abscheidet, wie es oben für das Methylpyrrodiazol beschrieben ist. Das nach dem Abdampfen der Lösung zurückbleibende freie Pyrrodiazol wird durch Sublimation gereinigt.

Feerster.

Ueber die Hydrirung des 1-Phenyl-3,5-dimethylpyrazols, von G. Marchetti (*Atti d. R. Acc. d. Lincei. Rendct.* 1892, I. Sem., 86—92). Bei Versuchen in etwas grösserem Maassstabe hat sich ergeben, dass bei der Hydrirung von 1-Phenyl-3,5-dimethylpyrazol (vergl. *diese Berichte* XXV, Ref. 163) neben Dimethylpyrazol eine Base von der Formel $C_{11}H_{16}N_2$ entsteht. Dieselbe, welche ihrer Menge nach das Hauptproduct der Reaction bildet, wird vom Dimethylpyrazol, dem Ausgangsmaterial und dem aus diesem in kleiner Menge entstandenen Pyrazolin dadurch getrennt, dass man das rohe Basengemenge in Salzsäure löst und diese Lösung mit Aether ausschüttelt. Es bleibt dann allein die erwähnte Base $C_{11}H_{16}N_2$ in der salzsauren Lösung und kann dieser leicht entzogen werden; sie siedet unter 758.5 mm Druck bei 259° — 260.5° und besitzt einen durchdringenden Geruch; ihre Salze krystallisiren gut und sind nicht zerfliesslich. Das Platinsalz bildet gelbe Nadelchen, welche in kaltem Wasser etwas löslich sind. Der Zusammensetzung nach ist die Base um 4 Wasserstoffatome reicher als das Phenylmethylpyrazol; auf Grund hiervon könnte sie als zur Klasse der Pyrazolidine gehörig betrachtet werden, von denen Michaelis (*diese Berichte* XXIV, 3738) kürzlich die erste

Verbindung dargestellt hat, doch sprechen die Eigenschaften der Base durchaus nicht für diese Auffassung, denn die vorliegende Verbindung erweist sich als sehr beständig an der Luft und giebt keine Nitrosoverbindung. Oxydirt man sie mit Permanganat, so geht sie quantitativ in Dimethylpyrazol und Adipinsäure über. Hieraus ergibt sich, dass die Hydrirung im Benzolkern stattgefunden hat, dass also in der Base ein Tetrahydrophenyldimethylpyrazol vorliegt; bestätigt wird dies durch das ähnliche Verhalten anderer hydrirter Benzolderivate, z. B. der Δ_2 -Tetrahydroterephthalsäure, bei der Oxydation mit Permanganat. Die folgende dürfte, nach Analogie zu schliessen, als die wahrscheinlichste Formel für die Verbindung gelten:



Foerster.

Ueber die Darstellung von Cyaniden, von D. J. Playfair (*Soc. Chem. Ind.* 11, 14—16). Rhodankalium wurde in einer Verbrennungsröhre im Wasserstoffstrome erhitzt. Sobald Rothglut erreicht war, begann die Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas, welche etwa eine halbe Stunde anhielt, obwohl nur einige Gramme des Salzes angewandt wurden. Die Untersuchung des Rückstandes ergab, dass etwa gleiche Mengen Sulfid und Cyanid gebildet waren, oder ungefähr 20 pCt. weniger Cyanid, als die Zersetzungsgleichung: $4 \text{KCNS} + 6 \text{H} = \text{K}_2\text{S} + 2 \text{KCy} + 3 \text{H}_2\text{S} + 2 \text{C} + \text{N}_2$ erheischt. Das Cyanid wurde in einem sehr unreinen Zustande, gemengt mit Sulfid erhalten. Als an Stelle des Wasserstoffes Kohlenwasserstoffgas verwendet wurde, trat auch reichlich Schwefelwasserstoff auf, aber kein Cyanid ward gefunden. — Es wurde dann in einem wannenartigen Gefässe aus Graphit Zink zum Schmelzen gebracht, durch leichtes Bestreuen mit Holzkohlenpulver die Oxydation vermieden und Rhodannatrium fest oder geschmolzen auf das flüssige Zink gegeben. Das Salz bildete eine leicht flüssige Schicht auf dem Metalle und bei gesteigerter Temperatur wurde die Beschickung, welche man durcheinander rührte, plötzlich dick unter Aufglühen. Ist ein Ueberschuss von Zink vorhanden, so verdampft ein Theil desselben durch die plötzlich auftretende Reactionswärme. Sobald das Aufleuchten eintrat, wurde die Wanne bedeckt und vom Feuer gehoben. Die erkaltete Schmelze trennt sich leicht vom Gefässe und ist durch die ganze Masse hindurch perlgrau. Die Reaction vollzieht sich nach der Gleichung $\text{NaCNS} + \text{Zn} = \text{NaCN} + \text{ZnS}$. Die Schmelze lässt sich leicht auslaugen. Die Ausbeute an Natriumcyanid betrug in den Versuchen etwa 70 pCt. der theoretischen Menge. An Stelle des Zinks lässt sich auch Blei verwenden, welches kein lösliches Doppelcyanid bildet, aber des höheren Atomgewichtes wegen grösseren Metallaufwand erfordert.

Schertel.

Ueber die Constitution der organischen Verbindungen, welche in der Photographie als Entwickler dienen, von M. Andresen (*Soc. Chem. Ind.* 10, 982—984). Gegenüber einer im *Moniteur de la Photographie* (August 1891) erschienenen Abhandlung von Auguste und Louis Lumière weist Verfasser darauf hin, dass er bereits vorher (*Photogr. Mittheilungen*, Heft 8, 1891) ausgesprochen habe, dass die aromatischen Verbindungen, welche Entwickler sind, mindestens zwei Hydroxyl- oder zwei Amidogruppen oder eine Hydroxyl- und eine Amidogruppe im Benzolkern enthalten. Diese Gruppen müssen untereinander in der Ortho- oder Parastellung sein. Die Metaverbindungen sind keine Entwickler. Die Fähigkeit zu entwickeln scheint einer Verbindung, welche nur ein Paar »entwickelnder Gruppen« enthält, gänzlich verloren zu gehen, wenn der Wasserstoff eines Hydroxyls im Moleküle substituiert ist. (*p*-Amidophenetol entwickelt nicht, wohl aber Dimethylparaamidophenol). Schertel.

Zersetzung der Diazoabkömmlinge einiger Nitronaphtylamine mit Alkohol, von W. R. Orndorff und M. Cauffmann (*Americ. Chem. Journ.* 14, 45—57). In einer früheren Arbeit (*diese Berichte* XXIV, Ref. 357) wurde gezeigt, dass bei der Zersetzung der Diazonaphtaline durch Alkohol der Verlauf der Reaction durch die Stellung der Diazogruppe im Naphtalinmolekül beeinflusst werde. Nach Remsen liefern die Salze des Diazobenzols mit Alkohol vorzugsweise Phenoläther, die Nitrodiazobenzole nur Nitrobenzol. Die Diazoderivate der Nitronaphtylamine zeigen folgendes Verhalten: β_2 -Nitro- α_2 -diazonaphtalinsulfat (siehe Lellmann, *diese Berichte* XIXa, 236) liefert bei Zersetzung mit Alkohol als einziges Product β -Nitronaphtalin. α_2 -Nitro- β_2 -diazonaphtalinsulfat giebt unter gleichen Umständen α -Nitronaphtalin. — α_2 -Nitro- β_2 -diazonaphtalinnitrat erleidet dieselbe Zersetzung wie das Sulfat; α_1 -Nitro- α_2 -diazonaphtalinnitrat liefert ebenfalls nur Nitronaphtalin. Schertel.

Die »Alde«-Säuren, von J. Alfred Wanklyn und William Johnson (*Chem. News* 65, 75). Mit »Alde«säuren bezeichnet Wanklyn ungesättigte Fettsäuren (siehe *diese Berichte* XXIV, Ref. 395). Die Verfasser glauben, einigen Fettsäuren durch Oxydation mit alkaalischem Permanganat je zwei Wasserstoffatome entzogen und so z. B. aus Valeriansäure Angelicasäure dargestellt zu haben. Nähere Angaben fehlen noch. Schertel.

Beiträge zur Chemie der Cellulose, von C. F. Cross und E. J. Bevan (*Chem. News* 65, 77—78). Als Ergebnisse ihrer Untersuchungen nennen die Verfasser vorläufig folgende: Die Hydrate der Cellulose, welche aus ammoniakalischer Kupferlösung gefällt werden, sind löslich in Alkalihydraten. Werden diese Lösungen mit Chlor-

benzoyl geschüttelt, so erhält man einen flockigen Niederschlag von der Zusammensetzung eines Dibenzoates $C_6H_5O_3(C_7H_5O_2)_2$. Dasselbe ist löslich in Essigsäureanhydrid. Wird diese Lösung unter Zusatz von geschmolzenem Natriumacetat gekocht, so erhält man eine Verbindung, in welcher die Verfasser ein Triacetylmonobenzoat vermuthen. Wird Cellulose mit einer 15procent. Natronlauge behandelt, und die Mischung mit Chlorbenzoyl geschüttelt, so erscheint das gereinigte Reactionsproduct mit der Formel eines Monobenzoates. Die Verfasser glauben, dass das Molekül der Baumwollcellulose 12 Atome Kohlenstoff enthalte und dass von den zehn Sauerstoffatomen acht als Hydroxyle vorhanden sind. In der Lignocellulose (Jutefaser) unterscheiden sie drei Bestandtheile, deren Anhydroaggregat die Faser bildet: eine der Baumwollcellulose nahe verwandte Verbindung, eine Pentacellulose, welche bei der Hydrolyse Furfurol und Essigsäure liefert und den Chinon liefernden Bestandtheil.

Schertel.

Zur Festmachung und Verseifung des Erdöls, von Ed. Donath (*Chem. Ztg.*, 1892, No. 35, S. 590). Zusammenstellung und Kritik der zu vorgenanntem Zweck gemachten Vorschläge.

Will.

Physiologische Chemie.

Zur Kenntniss des Verhaltens der Gallus- und Gerbsäure im Organismus, von Carl Th. Mörner (*Zeitschr. f. physiol. Chem.* 16, 255—267). Die vom Verfasser an Menschen und Hunden ausgeführten Versuche führten zu folgenden Resultaten: Nach Eingabe von Gallussäure erscheint im Harn ein Theil der Säure unverändert wieder (übereinstimmend mit früheren Befunden). Die Menge der ausgeschiedenen Säure beträgt bei Gaben von 2 g 20 pCt. der eingegebenen Menge, bei Gaben von 4 g 30 pCt.; mit steigenden Gaben nimmt die Menge der ausgeschiedenen Gallussäure ab, so dass nach Einführung von 12 g keine Säure mehr im Harn nachgewiesen werden kann. Gerbsäure, per os gegeben, erscheint nur zum geringen Theil, im Maximum zu 1 pCt. der verabreichten Menge bei Gaben von 6—8 g, als Gallussäure im Harn wieder. Da die Faeces niemals weder Gallussäure noch Gerbsäure enthielten, so müssen die verschwundenen Mengen der Säuren der Verbrennung im Organismus anheimgefallen