

Organische Chemie.

Ueber eine neue Bildungsweise gewisser substituierter Imide, von A. Haller (*Compt. rend.* 114, 1326—1329). Wenn man Phenylisocyanat mit Phtalsäure resp. Bernsteinsäure (bezw. deren Anhydriden) erhitzt, so entsteht neben Kohlensäure das Phenylphtalimid resp. Phenylsuccinimid. Dass sich bei dieser Reaction intermediär Diphenylharnstoff bildet und sich alsdann mit dem gleichfalls intermediär entstandenen Säureanhydrid umsetzt, wurde durch directe Versuche erwiesen. Dagegen wirkt Tetraphenylharnstoff auf Phtalsäureanhydrid selbst nicht bei 350° ein. Auf Phtalsäuremonomethylester (wasserunlösliche Blättchen vom Schmp. 85°) und Bernsteinsäuremonomethylester (quadratische Tafeln) reagirte Phenylisocyanat ebenfalls unter Bildung von Phenylphtalimid resp. -succinimid.

Gabriel.

Ueber die Bindung des Jodes durch die Stärke, von Gaston Rouvier (*Compt. rend.* 114, 1366—1367). Die Verbindung von Jod und Stärke, welche bei Anwesenheit eines Ueberschusses von Stärke (vergl. diese Berichte XXV, Ref. 501) entsteht, hat die Formel $(C_6H_{10}O_5)_8J$. Vergl. hierzu Mylius (diese Berichte XX, 693).

Gabriel.

Ueber ein Oxydationsproduct der Stärke, von P. Petit (*Compt. rend.* 114, 1375—1377). Wenn man 4 Th. Stärke (20 pCt. Wasser enthaltend) mit 5 Th. käuflicher Salpetersäure verreibt und die entstandene gummiartige Masse einige Tage lang bei 40° erhält, so entsteht schliesslich eine sehr voluminöse, poröse, weisse Masse. Letztere enthält etwa 6 pCt. Stickstoff, färbt sich bei 100° rothgelb und löst sich zu etwa $\frac{1}{3}$ in kaltem Alkohol auf; aus dieser Lösung wird durch Aether eine gummiartige Substanz gefällt, welche allmählich ihre Löslichkeit in Alkohol einbüsst, durch wiederholtes Lösen in Wasser und Fällen mit Alkohol sich reinigen lässt, der Analyse zufolge die Formel $C_5H_6O_5$ besitzt, in wässriger Lösung $\alpha_D = +152.08$ und ein Reduktionsvermögen = 24.2 pCt. Glucose besitzt, ein Hydrazon $C_5H_6O_4(N_2HC_6H_5)$ (aus Wasser in Nadeln) liefert und Säurecharakter besitzt: ihr Barytsalz ist nämlich der Titration zufolge $(C_5H_5O_5)_2Ba$, das Ammoniumsalz $C_5H_5O_5NH_4$ ist gelblich, amorph. Mittelst alkoholischem Kali oder Cadmiumcarbonat wurden Salze einer um H_2O reicheren Säure $C_5H_8O_6$ erhalten.

Gabriel.

Verbindungen aromatischer Ketone mit Metallchloriden werden nach E. Louise und Perrier (*Compt. rend.* 114, 1377—1379) erhalten, wenn man das betr. Keton in Schwefelkohlenstoff löst und

bei etwa 40° allmählich mit 1 Mol. Aluminiumchlorid oder Eisenchlorid versetzt. Die Producte sind gefärbt, amorph oder krystallinisch und zersetzen sich an feuchter Luft; sie bilden sich im Allgemeinen besser, wenn sich das betreffende Keton im Entstehungszustande befindet, also bei der Friedel-Crafts'schen Ketondarstellung: so haben die Verfasser z. B. Benzoylmesitylen bereitet. Ferner konnten sie ein Benzoylreten vom Schmp. 114° aus seiner in rothen Krystallen anschliessenden Aluminiumchloridverbindung, welche neben amorphen, offenbar isomeren Producten bei der Friedel-Crafts'schen Reaction entstanden war, durch Zerlegung mit Wasser gewinnen.

Gabriel.

Chlorirte Derivate der *i*-Butylamine hat A. Berg (*Compt. rend.* 114, 1379 — 1382) nach seinem früher (*diese Berichte* XXIII, Ref. 386) beschriebenen Verfahren bereitet. Chlor-*i*-butylamin, $C_4H_9 \cdot NHCl$, aus *i*-Butylaminchlorhydrat und Natriumhypochlorit, riecht und schmeckt scharf, hat $d_0^\circ = 0.986$, verwandelt sich nach einigen Stunden in eine Krystallmasse und setzt sich in ätherischer Lösung mit Chlorwasserstoff zu $Cl_2 + C_4H_9 \cdot NH_2$ um. $C_4H_9 \cdot NCl_2$ entsteht beim Destilliren von *i*-Butylamin mit 10 Th. Chlorkalk, zeigt starken, angreifenden, chlorähnlichen Geruch, hat $d_0^\circ = 1.093$, siedet bei 37° [24 mm], ist goldgelb und setzt sich in ätherischer Lösung mit Salzsäure zu $Cl_2 + C_4H_9NH_2$ um. $(C_4H_9)_2NCl$ riecht schwach, schmeckt fade, ist zähflüssig, hat $d_0^\circ = 0.891$, kocht bei 61° [19 mm], siedet bei gewöhnlichem Druck gegen 163° unter Zerfall, und geht durch alkoholisches Kali in *i*-Butyl-*i*-butylidenamin, $C_4H_9 \cdot N : C_4H_9$, über, welches bei 130—135° [760 mm] destillirt und durch Salzsäure in *i*-Butylamin und *i*-Butyraldehyd gespalten wird. Aus $(C_4H_9)_2NCl$ und KCy erhält man Di-*i*-butylcyanamid, $(C_4H_9)_2 \cdot N \cdot CN$, ein bei 116—117° im Vacuum destillirendes Oel.

Gabriel.

Beitrag zur Frage nach der Constitution der Camphersäure, von A. Haller (*Compt. rend.* 115, 19 — 21). Erhitzt man den durch Aetherification erhältlichen sauren Camphersäuremethylester (vergl. *diese Berichte* XXV, Ref. 665) mit Phenylcyanat, so entsteht nach der Gleichung: $2C_{11}H_{18}O_4 + 2C_6H_5NCO = CO \cdot (NHC_6H_5)_2 + CO_2 + C_{22}H_{34}O_7$ eine anhydridartige Verbindung $C_{22}H_{34}O_7$, welche in feinen Nadeln vom Schmp. 78—79° anschießt und $[\alpha]_D = +49^\circ 20'$ zeigt. Aus dem durch Verseifung erhältlichen sauren Camphersäuremethylester entsteht unter analogen Bedingungen eine isomere Verbindung $C_{22}H_{34}O_7$, welche bei 62° schmilzt und $[\alpha]_D = 81^\circ 27'$ besitzt. Da also die Reaction in beiden Fällen analog verläuft, ist man nicht berechtigt, in dem einen sauren Ester die Gruppe COH, in dem anderen die Carboxylgruppe anzunehmen.

Gabriel.

Ueber Aceton-Resorcin, von H. Causse (*Compt. rend.* 115, 49 — 51). Aehnlich wie mit Aldehyden (*diese Berichte* XX, Ref. 326) verbinden sich mehratomige Phenole mit dem Aceton. So erhält man, aus 50 g Resorcin und 100 g Aceton auf Zusatz von 50 ccm rauchender Salzsäure eine ölige Masse, welche in Alkohol gelöst und dann in heisses Wasser gegossen wird. Dabei scheiden sich unter vorangehender Trübung Prismen von Aceton-Resorcin, $(\text{CH}_3)_2:\text{C}:(\text{OC}_6\text{H}_4\text{OH})_2$, ab, welche bei $212 - 213^\circ$ schmelzen, bei der Zinkstaubdestillation in ihre Componenten zerfallen, mit $1 \text{ H}_2\text{O}$ ein Hydrat bilden, ein Diacetylproduct (Schmp. 126°), ein Dibenzoylproduct (Schmp. 115°) und einen Phosphorsäureäther, $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_4(\text{PO}_3\text{H}_2)_2$, liefern.

Gabriel.

Ueber Alkylcyanampher und Benzolazocamphercarbonsäureester, von A. Haller (*Compt. rend.* 115, 97—100). Verfasser und Minguin haben früher (*diese Berichte* XXIV, Ref. 595, 733) den Alkylcyanamphern und den Alkylcamphercarbonsäureestern die Constitution $\text{C}_8\text{H}_{14} < \begin{smallmatrix} \text{C} \text{R} \text{C} \text{N} \\ \text{CO} \end{smallmatrix}$ resp. $\text{C}_8\text{H}_{14} < \begin{smallmatrix} \text{C} \text{R} \text{C} \text{O}_2 \text{R} \\ \text{CO} \end{smallmatrix}$, zugeschrieben.

Nunmehr zeigt es sich, dass zwar die Formel der Ester richtig ist (vergl. das folgende Referat), während den Cyanverbindungen vielmehr

die Constitution $\text{C}_8\text{H}_{14} < \begin{smallmatrix} \text{C} : \text{C} \text{N} \text{R} \\ \text{CO} \end{smallmatrix}$ oder $\text{C}_8\text{H}_{14} < \begin{smallmatrix} \text{C} \cdot \text{CN} \\ \text{C} \cdot \text{OR} \end{smallmatrix}$ zu-

kommt. Letztere werden nämlich — im Gegensatz zu den Estern — durch Salzsäure oder Schwefelsäure unter Abspaltung von Alkyl zerlegt. — Durch Zusammenbringen von Camphercarbonsäuremethyl- (resp. äthyl-)ester mit Natriumalkoholat und Diazobenzolchlorid erhält man die gelben krystallisirten Azoverbindungen $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O} \cdot \text{C}(\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{CO}_2\text{CH}_3$ vom Schmp. 78° resp. $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O} \cdot \text{C}(\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ vom Schmp. $65,5^\circ$.

Gabriel.

Ueber Methylcamphercarbonsäureester, Methylcampher und einige Azoderivate des Cyanamphers, von J. Minguin (*Compt. rend.* 115, 120 — 122). Aus dem genannten Ester (s. Formel im vorangeh. Ref.) und aus Methylcampher wird durch Salzsäure bei 150° das Methyl nicht abgespalten, es haftet also am Kohlenstoff, nicht am Carbonyl (vergl. dagegen Brühl, *diese Berichte* XXIV, 3392). — Aus Cyanampher und Diazosalzen wurden unter Zusatz von alkoholischem Kali gelbe, krystallisirte Azoverbindungen der Formel $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O} \cdot \text{C}(\text{CN})\text{N}_2\text{R}$ hergestellt: $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$: Schmelzpunkt 155° , $\text{R} = o\text{-C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$: Schmp. 140° , $\text{R} = p\text{-C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$: Schmp. 137° . Diese Azokörper geben bei der Behandlung mit Alkali alkalilösliche, amorphe Verbindungen: das aus dem Benzolderivat gewonnene Product hatte die Formel $\text{C}_{20}\text{H}_{25}\text{O}_3\text{N}_3$ und lieferte krystallisirte Salze mit 1 Atom Na resp. Ag.

Gabriel.

Ueber die Jodmethylate des Chinins, von E. Grimaux (*Compt. rend.* 115, 117 — 120). Indem Verfasser die Einwirkung der Alkalien in der Kälte auf die Jodmethylate des Chinins — welches gegenwärtig als $C_{10}H_7(OCH_3)N \cdot C_9H_{14}NO$ aufgefasst werden kann — untersuchte, gelang es ihm festzustellen, an welches der beiden Stickstoffatome sich das erste Molekül Jodmethyl resp. Säure anlagert. Wird Chinindijodmethylat (6 g) in 50 ccm Wasser mit 0.8 g Natron versetzt, so entsteht eine rothe Lösung, aus welcher sich ein Harz abscheidet, das man nach 24 Stunden abfiltrirt und mit Holzgeist wäscht, wobei ein gelbes, krystallinisches Pulver verbleibt. Letzteres löst sich in ca. 1000 Tb. Holzgeist, leicht in Säuren, schmilzt erst gegen 280° unter Zerfall, fluorescirt in alkoholischer Lösung ähnlich, aber stärker wie das Fluoresceïn und giebt lichtunbeständige Färbungen. — Da nun das Jodmethylat des Methoxychinolins, $C_9H_5(OCH_3)N$, in wässriger Lösung auf Zusatz von kalter Kalilauge unter ähnlichen Bedingungen, wie sie oben angegeben sind, ein gelbes, schwerlösliches, in Lösung stark grün fluorescirendes Product ergab, da ferner Chininmonoiodmethylat durch kaltes Alkali nicht angegriffen wird, so kann man annehmen, dass Chininmonoiodmethylat die Formel $C_{10}H_7(OCH_3)NO$. $C_9H_{14}O \cdot N < \underset{J}{C}H_3$ besitzt, d. h. dass das erste Molekül Jodmethyl nicht am Chinolinstickstoff des Chinins haftet. Auch in den basischen Salzen des Chinins dürfte also die Säure nicht am Chinolinstickstoff, sondern an dem zweiten Stickstoffatom haften. Bei einem Versuche, durch Einwirkung von Jodmethyl auf basisches Chininsulfat ein isomeres Monoiodmethylat zu erhalten, in welchem das Jodalkyl an Chinolinstickstoff haften sollte, wurde jedoch nur das Dijodmethylat erhalten.

Gabriel.

Wirkung der Stickstoff- und Stickstoffwasserstoffverbindungen der Metalloide auf Alkohole und Phenole, von R. Vidal (*Compt. rend.* 115, 123—124). Verfasser hat früher (*diese Berichte* XXIV, Ref. 556) die Reaction zwischen Phospham und Methyl- resp. Aethylalkohol wie folgt formulirt: $PN_2H + 4 ROH = PO_4(NH_2R_2)_2H$, $PO_4(NH_2R_2)_2H - ROH = PO_3NH_3R + NHR_2$. Ein analoges Verhalten findet er nunmehr beim Phenol, da es durch Phospham bei 300° in Diphenylamin verwandelt wird. — Aehnlich dem Phospham wirkt Borstickstoff auf Holzgeist sowie auf Phenol ein. Aus β -Naphтол wurde eine mit Dinaphtylamin isomere Substanz vom Schmp. 225° erhalten.

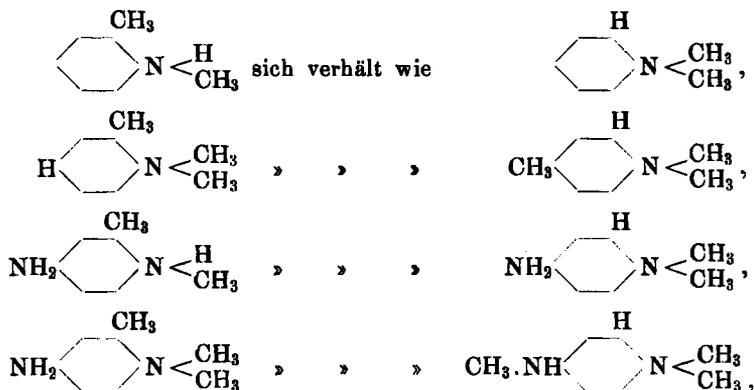
Gabriel.

Darstellung und Eigenschaften des Tetraiodäthylens, von Henri Moissan (*Compt. rend.* 115, 152—155). Zur Darstellung von C_2J_4 wird CJ_4 entweder für sich schwach (120°) erhitzt oder in Schwefelkohlenstofflösung mit Silberpulver erwärmt. Das Tetraiod-

äthylen bildet hellgelbe Krystalle von der Dichte 4.38 und dem Schmp. 185° , verflüchtigt sich über seinem Schmelzpunkte und wird durch Sublimation im Vacuum zwischen $100 - 120^{\circ}$ in hexagonalen Tafeln erhalten. Es löst sich in Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff, Aether und heissem Alkohol.

Gabriel.

Einfluss des am Benzolring haftenden Methyls auf die Eigenschaften des *o*-Toluidins, von A. Rosenstiehl (*Compt. rend.* 115, 180—182). Angeregt durch die Beobachtungen von Weinberg (*diese Berichte* XXV, 1610) über die Analogie zwischen Dimethylanilin und Mono- (nicht Di-)methyl-*o*-toluidin etc. gelangt Verfasser zu folgenden Schlüssen. Da in gewissen Reactionen



so kann man die folgende Regel aufstellen: Die in *o*-Stellung zum Stickstoff befindliche Methylgruppe verleiht einem secundären Amin gewisse Eigenschaften der tertiären, einem tertiären Amin mit freier *p*-Stellung die Eigenschaften eines *p*-substituirten Amins, einem *p*-amidirten tertiären Amin die Eigenschaften eines asymmetrischen, alkylirten Diamins.

Gabriel.

Ueber die Beweglichkeit des Carboxyls in Phenolsäuren, von P. Cazeneuve (*Compt. rend.* 115, 182—185). Aus dem Verhalten der Oxyssäuren beim Erhitzen mit Anilin (vergl. auch *diese Berichte* XXV, Ref. 665) schliesst der Verfasser, dass die Beweglichkeit (Leichtigkeit der Abspaltung) des Carboxyls mit der Zahl der im Molekül vorhandenen Hydroxyle und anscheinend auch mit der Zahl der am Benzolring haftenden Halogenatome oder anderer Substituirten zunimmt, und wahrscheinlich auch von der Stellung der Hydroxyle abhängt.

Gabriel.

Untersuchungen über die Constitution der Peptone, von P. Schützenberger (*Compt. rend.* 115, 208—213). Wie früher die Ei-

weissstoffe selber, so hat Verfasser nunmehr auch deren Umwandlungsproducte, die Peptone, auf ihr Verhalten gegen Barythydrat bei 150—200° geprüft. Die vorliegende Untersuchung beschäftigt sich mit dem Fibrin des Pferdeblutes und dem daraus durch käufliches Pepsin und Salzsäure erhältlichen Pepton (Fibrinopepton). Letzteres bildet im getrockneten Zustande ein gelbliches Pulver, enthält (abzüglich der Asche) C = 49.18, H = 7.09, N = 16.33, O + S = 27.40 pCt., ist also ähnlich dem Amphopepton von Kühne und Chittenden zusammengesetzt. Beim Uebergang in das Fibrinopepton hat das Fibrin 3.97 pCt. Wasser fixirt, während sich nach der Gleichung: $C_{50}H_{92}N_{16}O_{20} + 3H_2O = C_{56}H_{98}N_{16}O_{23}$ (Fibrinopepton) 4.1 pCt. Wasser berechnen. Durch 6 stündiges Erhitzen mit Barythydrat auf 150—180° erhält man aus dem Fibrinopepton 4.1—3.95 pCt. Ammoniakstickstoff, 5.92 pCt. Kohlensäure, 3.16 pCt. Essigsäure und 87.82 pCt. festen Rückstand; letzteres enthielt C = 47.52, H = 7.61, N = 12.93, O = 31.94 pCt. Berechnet man hiernach den Kohlenstoff und Stickstoff, so ergibt sich auf 100 Th. Fibrinopepton ein Fehlbetrag von etwa C₅ und N₁, welcher anscheinend darauf zurückzuführen ist, dass flüchtige Producte der Bestimmung entgangen sind. Da nun Verfasser früher bei der Spaltung von Eiweisskörpern mit Baryt in der That flüchtige, der Pyrrol- oder Pyridinreihe angehörende Körper beobachtet hat, glaubt er den Zerfall des Fibrinopeptons etwa durch folgende Gleichung ausdrücken zu können: $C_{56}H_{98}N_{16}O_{23} + 6H_2O = 2CO_2 + 4NH_3 + \frac{1}{2}C_2H_4O_2 + C_6H_7N + C_{47}H_{89}N_{11}O_{24}$ (Rückstand).

Gabriel.

Ueber Homobrenzcatechin und zwei Nitroderivate desselben, von H. Cousin (*Compt. rend.* 115, 234—236). Homobrenzcatechin (Schmp. 49—50°) wird aus dem durch Erhitzen von Kreosot mit Jodwasserstoff auf 180° erhaltenen Producte in der Weise bereitet, dass man den bei 230—265° siedenden Antheil mit heissem Wasser auszieht, den Auszug eindampft und nun unter vermindertem Druck destillirt, wobei die gewünschte Verbindung zwischen 210—215° [19 mm] übergeht. Sie liefert, in ätherischer Lösung mit rauchender Salpetersäure nitriert, ein Nitroproduct C₇H₇NO₄ in goldgelben Blättern vom Schmp. 79—80°, und, in wässriger Lösung mit Natriumnitrit und Salzsäure versetzt, eine Verbindung C₇H₇NO₄ in schwefelgelben Nadelchen, welche gegen 180° unter beginnendem Zerfall schmelzen, mit Kali ein Salz C₇H₆KNO₄ + H₂O (Nadeln) liefern und sich mit überschüssigem Alkali purpurn färben.

Gabriel.

Propyl- und Dipropylharnstoff hat F. Chancel (*Compt. rend.* 115, 242—243) in der üblichen Weise bereitet: NH₂.CO.NH.C₃H₇ schmilzt bei 107°, NH₂.CO.N(C₃H₇)₂ bei 57°.

Gabriel.

Ueber Cascarin, von Leprince (*Compt. rend.* 115, 286—288). Die Rinde von *Cascara sagrada* (*Rhamnus Purshiana*) wird mit Soda-lösung heiss ausgezogen, der Auszug mit Schwefelsäure neutralisirt, filtrirt und im Vacuum eingedampft, wobei ein Niederschlag entsteht, den man von Neuem mit siedender Sodalösung aufnimmt und mit Schwefelsäure fällt. Beim Einengen der schwach sauren Lösungen bleibt ein Rückstand, den man bei 50° trocknet und mit Aceton auszieht. Der Auszug wird mit Schwefelsäure versetzt und in viel kochendes Wasser gegossen, worauf sich eine Fällung abscheidet, die nach wiederholter Reinigung Cascarin $C_{12}H_{10}O_5$ darstellt. Letzteres bildet Prismen und zeigt eine mit dem Wassergehalt wechselnde Gelbfärbung. Bei der Kalischmelze liefert es Phenol. Ist es mit Rhamnetin identisch?

Gabriel.

Ueber Euxanthonsäure und Euxanthon, von J. Herzig (*Monatsh. f. Chem.* 13, 411—421). Verfasser hat früher (*diese Berichte* XXIV, Ref. 824) auf die Aehnlichkeit zwischen Euxanthon und Quercetin hingewiesen, welche darin besteht, dass beide gelbe, in Kali unlösliche Alkylderivate liefern, welche in farblose Acetylproducte übergehen; andererseits unterscheiden sich beide Körperklassen wesentlich von einander, insofern durch Kali das Quercetin und Derivate sehr leicht zersetzt werden, während Euxanthon und sein Aethylderivat sehr resistent sind. In der Voraussetzung, dass sich Euxanthonsäure in dieser Richtung dem Quercetin ähnlicher verhalten würde, hat Verfasser diese Säure und ihre Derivate studirt. Die Entstehung einer Acetylexanthonsäure $C_{13}H_6(OC_2H_3O)_4O$ (weisse Blättchen vom Schmp. 118—119°) bestätigt die übliche Annahme, dass in der Säure 4 Hydroxyle enthalten sind; das Acetylproduct geht bei der Verseifung mit Schwefelsäure in Euxanthon über. Bei der Aethylierung mit Kali und Jodäthyl wird Tetraäthyleuxanthonsäure $C_{13}H_6(C_2H_5O)_4O$ in farblosen, alkalilöslichen Krystallen vom Schmp. 93—95° (neben geringen Mengen eines gelben, alkalilöslichen Aethers?) erhalten, welche (im Gegensatz zu den Quercetinderivaten) gegen alkoholisches Kali bei 100° beständig ist. Bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf Euxanthonsäure treten 2 Mol. Wasser aus, es bildet sich also ein Euxanthonderivat $C_{13}H_9NO_4$ (weisse Nadeln vom Schmp. 233—235°); ob das aus Phenylhydrazin und Euxanthonsäure erhältliche Product (Schmp. 203—205°) ebenfalls ein Euxanthonderivat darstellt, ist noch ungewiss. — Durch die Ueberführung des weissen Monoäthyleuxanthons in Acetyläthyleuxanthon (weisse Nadeln vom Schmp. 164—166°) ist die Anwesenheit von Hydroxyl in ersterer Verbindung nachgewiesen.

Gabriel.

Notiz über Fluorescin, Gallein und Aurin, von J. Herzig (*Monatsh. f. Chem.* 13, 422—428). Fluorescin, nach v. Baeyer ein

Syrup, erstarrt beim Anrühren mit Eisessig zu weissen Nadeln vom Schmp. 125—127°, welche durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat in Acetylfluorescin (Schmp. 200—202°) übergehen. Letzteres ist von dem Acetylfluoresceïn trotz des annähernd gleichen Schmelzpunktes (200—201°) verschieden. — Phenolphthalinäthylester (Nadeln vom Schmp. 150—152°) und Fluoresceïnäthylester (Nadeln vom Schmp. 195—196°) wurden in der üblichen Weise mit Alkohol und Salzsäure bereitet. — Verfasser hat aus Galleïn, welches aus Acetylgalleïn bereitet war, durch Reduction mit Zinkstaub und Kalilauge ein Product vom Aussehen des Hydrogalleïns erhalten, welches aber beim Acetyliren kein Acetylgalleïn (Buchka), sondern ein Tetraacetylgalleïn (Schmp. 210—213°) ergab. — Acetyllaurin scheint die ihm bisher zugeschriebene Formel $(C_{19}H_{14}O_3 + (C_2H_3O)_2O)$ nicht zu besitzen.

Gabriel.

Ueber Hydrojodverbindungen einiger Chinaalkaloide, von Ed. Lippmann und F. Fleissner (*Monatsh. f. Chem.* 18, 429—439). Wie Verfasser bereits früher gefunden (*diese Berichte* XXV, Ref. 196), werden aus den Trijodhydraten der Alkaloide 2 HJ durch Ammon leicht, das dritte HJ erst durch alkoholisches Kali abgespalten: Verfasser bezeichnen die Monohydrojodverbindungen als Basen, die Dibydrojodide als neutrale, die Trihydrojodide als saure Salze. — Hydrojodeinchoninjodhydrat $C_{19}H_{22}N_2O \cdot 2HJ$ (vom Schmp. 187—190°) entsteht auch aus dem Monojodhydrat und verdünnter Jodwasserstoffsäure; nimmt man statt letzterer Salz- resp. Salpetersäure, so bildet sich $C_{19}H_{22}N_2HJO \cdot 2HCl$ resp. $C_{19}H_{22}N_2HJO \cdot 2HNO_3$. — Trihydrojodchinidin $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot 3HJ$ (Schmp. 230°) giebt mit Ammoniak behandelt Hydrojodchinidin $C_{20}H_{24}N_2O_2HJ$ in Prismen vom Schmp. 205—206°, aus welchem folgende Salze ($X = C_{20}H_{24}N_2O_2HJ$) bereitet wurden: $X \cdot H_2PtCl_6 + H_2O$ (Blättchen), $X \cdot H_2SO_4 + 3H_2O$ (Nadeln), $X \cdot HNO_3$ und $X \cdot 2HNO_3$ (beide schwerlöslich), $X \cdot 2HCl + 5H_2O$ (Nadeln), $X \cdot HJ$ (Nädelchen vom Schmp. 217°) (vergl. auch Skraup und Schubert, *diese Berichte* XXV, Ref. 196). — Hydrojodchinin: dass Skraup und Schubert (l. c.) aus Trihydrojodchinin durch alkoholisches Ammoniak ein Gemenge von $C_{20}H_{25}N_2O_2J$ und $C_{20}H_{26}N_2O_2J_2$ erhalten haben, ist nach L. und F. wahrscheinlich auf eine unvollständige Umsetzung des Trihydrojodids zurückzuführen; sie haben daher letzteres mit wässrigem Ammoniak zerlegt, dann mit wenig Aether ausgezogen und letzteren stehen lassen: dabei schieden sich rhomboëderähnliche trikline Krystalle von $C_{20}H_{24}N_2O_2HJ + (C_2H_5)_2O$ ab, welche im Vacuum $\frac{1}{2}$ Mol. Aether abgeben und bei 60° im Wasserstoffstrome in Hydrojodchinin $C_{20}H_{24}N_2O_2HJ$ (weisses, voluminöses Pulver) übergehen. Letzteres erhält man bequemer, wenn man die ursprüngliche, aus dem Trihydro-

jodchinin durch Fällung gewonnene Substanz im Vacuum oder im Wasserstoffstrom bei 50° trocknet. Das Hydrojodchinin erweicht bei 100°, schwärzt sich alsdann und schmilzt bei 150—155° (nicht 95°, wie Verff. früher angegeben haben).

Gabriel.

Ueber pyridinartige Basen im Erdöl, von Roman Zaloziecki (*Monatsh. f. Chem.* 13, 498—503). Verfasser hat aus dem Säuretheer des Oels von Boryslaw und Umgebung eine Base in Form ihres Platosodoppelsalzes isolirt: letzteres hat die Formel $(C_{10}H_{15-21}NCl)_2PtCl_2$; es liegt also ein Coridin oder wahrscheinlicher ein Tetra- oder Hexahydrocoridin vor.

Gabriel.

Ueber die Darstellung von Aldol und Crotonaldehyd, von W. R. Orndorff und S. B. Newbury (*Monatsh. f. Chem.* 13, 516 bis 518). Verfasser hat durch Eintragen von Kaliumcarbonat (10 g) in eine auf 0° erhaltene Lösung von 200 g paraldehydfreiem Acetaldehyd in 200 g Wasser und 12—18 stündiges Stehenlassen des Gemisches bei 10° 100 g Aldol vom Sdp. 90—110° bei 40 mm Druck oder 48—50 g Crotonaldehyd (= 30 pCt. der Theorie), Sdp. 104 bis 105°, erhalten. (Vgl. d. folg. Ref.)

Gabriel.

Ueber die Darstellung von Crotonaldehyd, von Ad. Lieben (*Monatsh. f. Chem.* 13, 519—521). Durch 36 stündiges Erhitzen von 50 ccm Acetaldehyd mit 10 ccm 28 procentiger Natriumacetatlösung auf 97° (95—100°) wurden 37 pCt. von der theoretischen Ausbeute an Crotonaldehyd gewonnen. (Vgl. d. vorangeh. Ref.)

Gabriel.

Untersuchungen über Nitro-β-naphtochinon [Erste Mittheilung], von Th. Zincke (*Lieb. Ann.* 268, 257—305). I. Die Einwirkung von Chlor auf Nitro-β-naphtochinon in Eisessiglösung führt nach Zincke und M. Latten (S. 260—297) zu dem Product $C_{10}H_7NCl_2O_5$ [= $C_{10}H_5(NO_2)O_2 + H_2O + Cl_2$], welches aber nicht analog der aus Chlor-β-naphtochinon erhältlichen Verbindung (*diese Berichte* XX, 2890) als das Hydrat eines Dichlordiketons, sondern als o-Dichlornitroäthylbenzoylcarbonsäure, $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CO} \cdot \text{CO}_2\text{H} \\ \text{CHCl} \cdot \text{CCl} \cdot \text{NOOH} \end{matrix} = C_{10}H_7NCl_2O_5$ aufzufassen ist. Sie krystallisirt aus Eisessig oder Benzol in farblosen Nadeln oder Prismen, zeigt bei 163—165° Gelbfärbung und Tropfenbildung, schmilzt bei 174° unter Zersetzung, giebt mit Ammoniak sowie Hydroxylaminchlorhydrat dunkelblaue Niederschläge, verliert bei 105—110° ein Molekül Wasser, (welches beim Umkrystallisiren des Productes leicht wieder aufgenommen wird), liefert eine säureunlösliche (!) Monacetylverbindung $C_{10}H_8(C_2H_3O)NCl_2O_5$ (aus Benzol in quadratischen Tafeln vom Schmp. 154°) und giebt einen Methylester $C_{10}H_8(CH_3)NCl_2O_5$ (aus Benzin-Benzol in Nadeln vom Schmp. 139°),

dessen Acetylderivat $C_{13}H_{11}O_6Cl_2N$ in Tafeln vom Schmp. 130—131° anschießt. — Die Ketonsäure $C_{10}H_7NCl_2O_3$ verwandelt sich, wenn man sie mit Natriumcarbonat oder -acetat zusammenbringt, unter Aus-

tritt von HCl in das Lacton, $C_6H_4 \begin{cases} \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \\ \text{CH} \cdot \text{CCl} : \text{NOOH} \end{cases}$, welches

aus Benzol in Nadeln vom Schmp. 139° anschießt. Das Lacton, namentlich frisch gefälltes, geht beim Behandeln mit Wasser langsam in Lösung; dieselbe reagirt sauer und giebt an Aether eine Säure ab, welche nicht krystallisirt, einen Syrup darstellt, zu einem Harz eintrocknet, nicht wieder in das Lacton zurückgeht, also wohl nicht die dem Lacton entsprechende Oxysäure $CO_2H \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CHClNO_2$ darstellt; ihr Methylester $C_{10}H_6ClNO_6(CH_3)_2$ krystallisirt aus Holzgeist und schmilzt bei 125—129° (völlig bei 130—131°). — Oxydirt man Dichlornitroäthylbenzoylcarbonsäure oder das Lacton oder die aus diesem erhaltliche Säure (s. vorher) mit Chromsäure, so entsteht das Lacton der Chlornitrooxäthylbenzoësäure,

$C_6H_4 \begin{cases} \text{CO} \cdot \text{O} \\ \text{CH} \cdot \text{CCl} : \text{NOOH} \end{cases}$, welches aus verdünntem Alkohol in Blät-

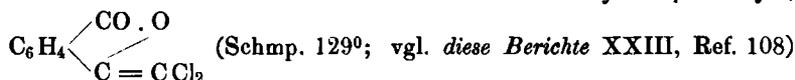
chen bzw. Nadeln anschießt, bei 115° erweicht, bei 127° schmilzt, aus seiner Lösung in Alkali durch Säuren unverändert wieder abgetrennt wird, dagegen aus seiner Lösung in methylalkoholischem Kali auf Säurezusatz als *o*-Chlornitromethoxyäthylbenzoësäure $CO_2H \cdot C_6H_4 \cdot CH(OCH_3) \cdot CCl : NOOH$ (aus Benzol in quadratischen Täfelchen vom Schmp. 171°) ausfällt, welche einen Methylester, $C_{11}H_{12}NO_5Cl$ vom Schmp. 111° liefert und in Sodalösung durch Chlor übergeführt wird in $CO_2H \cdot C_6H_4 \cdot CH(OCH_3) \cdot CCl_2NO_2$ (aus Benzol in Prismen vom Schmp. 189°). — Beim Chloriren des Nitro- β -naphthochinons in Eisessig entsteht neben der Chlornitroäthylbenzoylcarbonsäure (s. oben) ein öliges Nebenproduct, in welchem neben jener Säure noch ein anderer Körper enthalten ist, da es, mit Chromsäure oxydirt, neben dem Lacton $C_9H_6ClNO_4$ Nitromethyl-

phthalyl, $C_6H_4 \begin{cases} \text{CO} \cdot \text{O} \\ \text{C} = \text{CHNO}_2 \end{cases}$ (aus Eisessig in Blättern oder

Nadeln vom Schmp. 194°) liefert. Letzteres wird durch methylalkoholisches Kali in die Säure $C_{10}H_{10}O_4$ ($= CO_2H \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2OCH_3$?) vom Schmp. 147° verwandelt. — Einwirkung von Chlor und Wasser auf Nitro- β -naphthochinon. Wenn man die Lösung des Chinons in Eisessig mit Chlor sättigt, nach 2—3 stündigem Stehen filtrirt und das Filtrat in Wasser gießt, so scheidet sich beim Stehen unter Kohlensäureentwicklung Dichlornitromethylphthalid

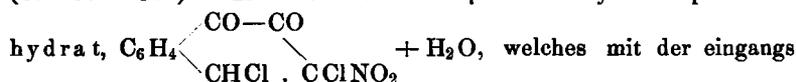
$C_6H_4 \begin{cases} \text{CO} \cdot \text{O} \\ \text{CH} \cdot \text{CCl}_2NO_2 \end{cases} = C_9H_5Cl_2NO_4$ (aus verdünnter Essigsäure in

Nadeln vom Schmp. 94⁰) ab; dieselbe Verbindung kann auch aus Chlornitrobenzoylcarbonsäure resp. aus den Lactonen $C_{10}H_8ClNO_5$ und $C_9H_6ClNO_4$ durch Chlorkalk bereitet werden; sie wird 1. durch alkoholisches Kaliumacetat in Dichlormethylenphtalyl,



und 2. durch alkoholisches Kali in Dichloracetophenoncarbonsäure $CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CHCl_2$ vom Schmp. 126⁰ (vgl. *diese Berichte* XXI, 2396) übergeführt.

II. Die Einwirkung von Chlor auf Nitro- β -naphtochinon in Chloroformlösung führt nach Zincke und O. Scharfenberg (S. 297 — 305) zum Dichlornitro- $\alpha\beta$ -diketohydronaphtalin-



beschriebenen Säure isomer ist, aus Benzol-Benzin in Nadeln vom Schmp. 115—116⁰ (Aufschäumen) anschießt, sehr leicht (z. B. durch Lösen in Eisessig) in die isomere Säure übergeht und in der That noch ein Naphtalinderivat ist, da es durch Zinnchlorür zu Nitro- β -naphtochinon und durch Acetylchlorid in Dichlor- β -naphtochinon verwandelt wird. — Durch Einwirkung von Chlorkalk auf Nitro- β -naphtochinon wird das Lacton $C_9H_5Cl_2NO_4$ (s. oben) erhalten.

Gabriel.

Ueber Amido- und Urethano-Tolyloxamsäuren, von Hugo Schiff und A. Vanni (*Lieb. Ann.* 268, 305—349). Vgl. die vorläufigen Mittheilungen in *diesen Berichten* XXIII, 1817 und XXIV, 687, 870, 1315.

Gabriel.

Ueber Nitro- und Amidoguanidin, von Johannes Thiele (*Lieb. Ann.* 270, 1 — 63). Die Hauptergebnisse der umfangreichen, wichtigen Arbeit, sind folgende.

I. *Nitroguanidin*. Jousselein's angebliches Nitrosoguanidin (*Compt. rend.* 85, 88) ist, wie inzwischen auch Pellizzari (*diese Berichte* XXV, Ref. 118) gefunden hat, Nitroguanidin, und zwar besitzt es wahrscheinlich die asymmetrische Constitution $NH:C(NH_2) \cdot NHNO_2$; es zeigt sowohl saure wie basische Eigenschaften. Zu seiner Darstellung wird rohes Guanidinderhodanat (300 g), wie man es nach Volhard durch Schmelzen von Rhodanammonium erhält, in concentrirtester Schwefelsäure (300 ccm) gelöst, dann mit rauchender Schwefelsäure (250 ccm, 10 pCt. Anhydrid enthaltend) versetzt, auf Zimmertemperatur abgekühlt, nun mit 200 ccm rauchender Salpetersäure ($d = 1.5$) versetzt, und, sobald Gasbläschen emporsteigen, in 4 Ltr. Wasser gegossen, wobei Nitroguanidin in Nadelchen sich ab-

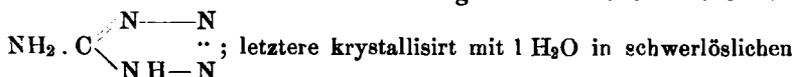
scheidet. (Ausbeute 40—50 pCt. der Rohschmelze). Es löst sich in 372—375 [ca. 11] Thln. Wasser von 19.3° [100°], schmilzt bei 230° unter Ammoniakabgabe (bei 222° nach Franchimont *Rec. trav. chim.* 10, 231), wird aus alkalischer Lösung durch Kohlensäure wieder gefällt und liefert die Salze $\text{CN}_4\text{H}_3\text{AgO}_2$ (Nädelchen, alkalisch reagierend) $\text{CN}_4\text{H}_2\text{Ag}_2\text{O}_2$ (?) (gelbe Flocken). $\text{CN}_4\text{H}_4\text{O}_2 \cdot \text{HNO}_3$ in Blättern vom Schmp. 147° , $\text{CH}_4\text{N}_4\text{O}_2 \cdot \text{HCl}$ in Tafeln oder Prismen.

II. Amidoguanidin und Derivate. 208 g Nitroguanidin werden mit 700 g Zinkstaub und soviel Wasser und Eis, dass ein dicker Brei entsteht, versetzt, dann 124 g Eisessig (welcher mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt ist), in 2—3 Minuten eingetragen, wobei 0° nicht überschritten werden darf. Darauf lässt man das Ganze freiwillig langsam auf 40° sich erwärmen, erhält auf $40\text{--}45^{\circ}$, bis eine filtrirte Probe mit Ferrosalz und Natronlauge keine Rothfärbung mehr zeigt, filtrirt und dampft die Filtrate mit der zur Austreibung der Essigsäure eben nöthigen Menge Mineralsäure ein. Die Amidoguanidinsalze reduciren Au-, Pt- und Ag-Lösungen. Dargestellt wurden folgende Salze ($\text{X} = \text{CH}_5\text{N}_4$) $\text{X} \cdot \text{HCl}$, aus verdünntem Alkohol in Prismen vom Schmp. 163° (Muskelgift), $\text{X}_2\text{H}_2\text{PtCl}_6$ Schmp. $145\text{--}146^{\circ}$ (zers.), $\text{X} \cdot \text{HNO}_3$ Schmp. 144° , $\text{X}_2\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$, Schmp. $207\text{--}208^{\circ}$ (zers.), $\text{X}_2\text{H}_2\text{SO}_4$ Schmp. 161° , $\text{X} \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$. Die Lösung des freien Amidoguanidins zersetzt sich beim Eindampfen in höherer Temperatur unter Ammoniakabgabe und hinterlässt im Vacuum verdunstet eine röthliche krystallinische Masse. $(\text{CH}_5\text{N}_4)_2\text{Cu}(\text{HNO}_3)_2$ und $(\text{CH}_5\text{N}_4)_2\text{CuH}_2\text{SO}_4$, schwerlösliche, violette Krystallpulver, werden mittelst Kupferacetat bereitet. Amidoguanidinnitrat wird durch Erhitzen mit Eisessig in Acetylamidoguanidinnitrat $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_2\text{O} \cdot \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ verwandelt, welches nach dem Entwässern ($55\text{--}60^{\circ}$) bei $142\text{--}143^{\circ}$ unter Gasabgabe schmilzt. Benzalamidoguanidin $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}(\text{NH})\text{NH}_2$ (Blättchen vom Schmp. 178°) wird aus Amidoguanidinsalz, Benzaldehyd und Natronlauge erhalten und liefert die Salze ($\text{R} = \text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4$): $\text{RHCl} + 3\text{H}_2\text{O}$ (Schmp. ca. 50°), RHAuCl_4 (194°), $\text{R}_2\text{H}_2\text{PtCl}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{R} \cdot \text{HNO}_3$ (158°), $\text{R} \cdot \text{HNO}_2$ (137°). — Durch Hydrolyse (Kochen mit verdünnten Säuren oder Alkalien) wird das Amidoguanidin unter vorübergehender Bildung von Semicarbazid in Kohlensäure, Ammoniak und Hydrazin (welches sich auf diesem Wege ergiebig bereiten lässt) gespalten. Das Semicarbazid wurde nicht als solches, sondern als Benzalsemicarbazid $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH} : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ (Blättchen vom Schmp. 214° [zers.]) isolirt.

III. Azo- und Hydrazoverbindungen aus Amidoguanidin. Amidoguanidinnitrat wird in saurer Lösung durch Oxydationsmittel (Chamäleon) zu Azodicarbonamidinnitrat $\text{NH}_2 \cdot \text{C}(\text{NH}) \cdot \text{N} : \text{N}$.

$C(NH)NH_2$, $2 HNO_3$ oxydirt. Letzteres fällt als lockeres, gelbes Krystallpulver aus, ist schwer in Wasser, noch schwerer in Salpetersäure löslich, bildet, schnell aus lauem Wasser umkrystallisirt, Täfelchen, welche bei $180-184^{\circ}$ verpuffen, liefert ein orangerotes Pikrat (Schmp. $179-180^{\circ}$ u. Zers.) und wird durch Reduction mit Schwefelwasserstoff übergeführt in Hydrazodicarbonamidniträt $NH_2(NH) \cdot C : NH \cdot NH : C(NH)NH_2 \cdot 2 HNO_3 + H_2O$. Letzteres krystallisirt aus Wasser, schmilzt wasserhaltig bei 138° unter Gasentwicklung, wasserfrei bei 132° . Azodicarbonamidniträt zerfällt durch Kochen mit Wasser in Ammoniumniträt und Azodicarbonamid $NH_2 \cdot CO \cdot N : N \cdot CO \cdot NH_2$, ein orangerotes, schwer lösliches Krystallpulver, welches sich bei $180-200^{\circ}$ unter Bildung von Ammoniak und wesentlich Cyanursäure entfärbt. Azodicarbonamid wird durch Reduction mit Schwefelwasserstoff oder durch Kochen mit Salzsäure verwandelt in Hydrazodicarbonamid $NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ (schwerlösliche, mikroskopische Täfelchen vom Schmp. $244-245^{\circ}$ [unter Zers.]), welches sich aus Hydrazin und Kaliumcyanat bereiten lässt: dadurch ist die Constitution der Verbindung aufgeklärt und daraus folgt mit grosser Wahrscheinlichkeit die unsymm. Formel des Nitroguanidins.

IV. *Diazoguanidin und Derivate.* Salpetrigsäure verwandelt die Amidoguanidinsalze in Diazoguanidinsalze: so erhält man $NH_2C(NH) \cdot NH \cdot N : N \cdot NO_3$ in Tafeln oder Prismen vom Schmp. 129° , welche sich sehr leicht in Wasser, leicht in Alkohol, nicht in Aether lösen, und beim Erhitzen schwach verpuffen. Diazotirt man in essigsaurer (nicht mineralsaurer) Lösung, so entsteht dagegen ein gelber, amorpher Körper $C_2N_{10}H_8O$ unbekannter Constitution. Die Diazoguanidinsalze zerfallen 1) durch Aetzkalkalien in Cyanamid und Stickstoffwasserstoffsäure ($CH_2N_5 \cdot NO_3 = CN \cdot NH_2 + N_3H + HNO_3$), welche auf diesem Wege bequem zu bereiten ist, 2) durch Einwirkung von Carbonaten oder Acetaten unter Bildung von Amidotetrazotsäure



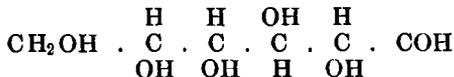
Blättern oder Prismen, schmilzt bei 203° (corr.), löst sich in 85.25 Thl. Wasser von 18.4° , giebt nach Kjeldahl's Methode analysirt nur $\frac{1}{5}$ ihres Stickstoffs ¹⁾ als Ammoniak ab und liefert die Salze: $CH_2N_5Na + 3 H_2O$, $(CH_2N_5)_2Ba + 5 H_2O(?)$, CH_2N_5Ag , $CH_3N_5 \cdot HCl + H_2O$. Sie wird durch Salpetrigsäure in eine Diazoverbindung verwandelt, welche wegen ihrer beispiellosen Explosivität (sie explodirt nach kurzer Zeit

¹⁾ Auch andere Guanidinderivate lassen bei der Kjeldahl'schen Bestimmung nur diejenigen Stickstoffatome als Ammoniak austreten, welche nicht untereinander gebunden sind. (Vergl. d. Note auf S. 56 d. Orig.).

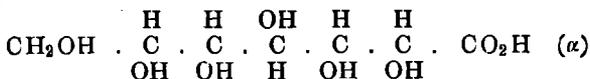
selbst in wässriger Lösung bei 0°) nicht isolirt werden konnte und mit Dimethylanilin resp. β -Naphthylamin die Azofarbstoffe Tetrazolazonaphthylamin $\text{CN}_4\text{H} \cdot \text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$ (pürsichrothe Blätter) resp. Tetrazolazo- β -naphthylamin $\text{CN}_4\text{H} \cdot \text{N}_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_6 \cdot \text{NH}_2$ (grün-glänzendes Pulver) erzeugt. Körper, welche ebenfalls den Ring CN_4 enthalten, sind die von Bladin (*diese Berichte* XIX, 2704) und von Lossen (*ebend.* XXIV, Ref. 392) beschriebenen Tetrazole resp. Tetrazotsäuren.

Gabriel.

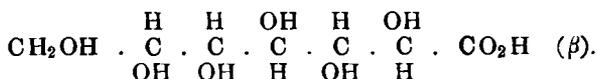
Ueber kohlenstoffreichere Zuckerarten aus Glucose, von Emil Fischer (*Lieb. Ann.* 270, 64—107). Die Synthese der kohlenstoffreicheren Zuckerarten, welche darauf beruht, dass man Blausäure an Zuckerarten addirt¹⁾ und die aus den entstandenen Oxysäuren hervorgegangenen Lactone mit Natriumamalgam reducirt, ist zuerst an der Mannose (*diese Berichte* XXIII, 2226) demonstrirt worden, wo sie über Heptose und Octose zur Nonose führte. Für die vorliegende Untersuchung hat der wichtigste Zucker, die d-Glucose, als Ausgangspunkt der Synthesen gedient, welche Verfasser gemeinsam mit Werner Kleberg, Wilhelm Fischer, Jacob Langenwaller, Lorenz Ach und Dr. Gustav Heller ausgeführt hat. Die Anlagerung der Blausäure an Glucose, deren Constitution



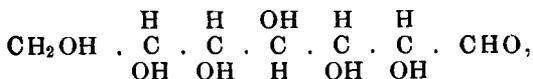
ist (*diese Berichte* XXIV, 2685), führt zu den beiden Glucoheptonsäuren:



und

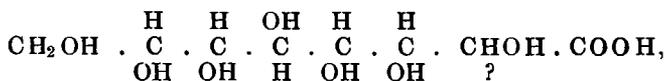


Um die Configuration dieser beiden Säuren festzustellen, genügte es, dieselben zu den entsprechenden zweibasischen Säuren (d. h. CH_2OH zu COOH) zu oxydiren und letztere (Pentoxypimelinsäuren) optisch zu prüfen. Die aus α gewonnene musste inactiv, die aus β gewonnene activ sein. Die aus der α -Glucoheptonsäure (Kiliani's Dextrose-carbonsäure) erhaltliche α -Glucoheptose,



¹⁾ Hierbei entstehen zwei stereoisomere Producte; vergl. diese Berichte XXIII, 2611, 2623.

liefert durch Anlagerung von Blausäure wieder zwei stereoisomere Säuren, nämlich α - und β -Glucococtonsäure,



welche sich durch Anordnung der über dem ? stehenden Atome von einander unterscheiden; doch liess sich nicht feststellen, welche Formel speciell der α - resp. der β -Säure gehört. Bezüglich des Mengenverhältnisses, in welchem die beiden Stereoisomeren, die durch Bildung eines neuen asymmetrischen Kohlenstoffatoms bedingt sind, entstehen, ergab sich Folgendes: während in einfacheren Fällen, wo optisch inactives Ausgangsmaterial benutzt wurde, die zwei Stereoisomeren bisher nur in gleichen Mengen (d. h. racemische Producte) gebildet worden sind, gilt bei den vorliegenden Synthesen, wo die als Ausgangsmaterial dienenden Zuckerarten schon asymmetrische Systeme sind, diese Regel nicht mehr; so entsteht z. B. die α -Glucococtonsäure viel reichlicher als die β -Säure; überdies ist das Mengenverhältniss zweifellos eine Function der Temperatur: fand nämlich die Addition der Blausäure bei $20 - 25^\circ$ statt, so wurden nur Spuren, fand sie bei 40° statt, so wurden 13 pCt. β -Glucococtonsäure erhalten. Ueber die Eigenschaften der in vorliegender Abhandlung neu beschriebenen Verbindungen sei Folgendes angeführt. α -Glucuheptose, $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_7$, krystallisirt in sehr schönen, rhombischen Krystallen, schmilzt nicht constant zwischen $180 - 190^\circ$ unter Zerfall, schmeckt schwach süss, löst sich in 10.5 Theilen Wasser von 14° , zeigt $[\alpha]_D^{20} = -19.7^\circ$ und schwache Birotation, vergäht nicht durch Bierhefe, wird durch Brom zu α -Glucuheptonsäure oxydirt, und liefert folgende Derivate: das Hydrazon, $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_6 \cdot \text{N}_2\text{HC}_6\text{H}_5$ (Schmp. ca. 170° unter Zerfall), Osazon, $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_5 (\text{N}_2\text{HC}_6\text{H}_5)_2$ (gelbe Nadeln, schmilzt bei 195° unter Zerfall), Hexa- resp. Decaacetylglucuheptose vom Schmp. 156° resp. $131 - 132^\circ$. Durch weitere Reduction mit Natriumamalgam wird die α -Heptose zu α -Glucuheptit, $\text{C}_7\text{H}_{16}\text{O}_7$, welches in Prismen vom Schmp. $127 - 128^\circ$ anschiesst, optisch inactiv ist, ein Heptacetylproduct (Schmp. 113 bis 115°) und ein Benzalderivat, $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_7 : \text{CHC}_6\text{H}_5$ (Schmp. 214°), giebt. β -Glucuheptonsäure wird als Brucinsalz (Schmp. 126°) aus der syrupösen Mutterlauge des α -Glucuheptonsäurelactons isolirt und bildet ein Lacton, $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_7$, in Nadeln vom Schmp. $151 - 152^\circ$. Letzteres zeigt $[\alpha]_D^{20} = -67.7^\circ$ und schwache Birotation, giebt ein Hydrazid, $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_7 \cdot \text{N}_2\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_5$, vom Schmp. $150 - 152^\circ$, und lässt sich durch Erhitzen mit Pyridin (140°) in die α -Verbindung verwandeln. β -Glucuheptose (schwachgelber Syrup) liefert ein Hydrazon, $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_6 \cdot \text{N}_2\text{HC}_6\text{H}_5$, vom Schmp. 192° (unter Zerfall) und

ein Osazon, $C_{19}H_{24}N_4O_8$ (identisch mit dem aus der α -Verbindung gewonnenen). Salpetersäure oxydirt die β -Heptonsäure zu einer Pentoxypimelinsäure, deren Monolacton, $C_7H_{10}O_8$, in Nadeln anschießt, bei etwa 177° unter Gasentwicklung schmilzt und $[\alpha]_D^{20} = +68.5^\circ$ zeigt. Dagegen ist das aus α -Glucocheptonsäure erhaltliche Pentoxypimelinsäurelacton, $C_7H_{10}O_8$ (Kiliani), inactiv (vergl. Einleitung). — Glucooctonsäuren (α - und β -), aus α -Glucocheptose und Blausäure etc., werden durch ihre Barytsalze getrennt, von denen dasjenige der α -Säure schwerer löslich ist. Das Lacton der α -Säure, $C_8H_{14}O_8$, schmilzt bei etwa 145 – 147° , zeigt $[\alpha]_D^{20} = +45.9^\circ$, giebt ein Salz $(C_8H_{15}O_9)_2Ba$ in Nadeln und ein Phenylhydrazid vom Schmp. 215° (u. Zers.) und wird durch Natriumamalgam reducirt zu α -Glucocotose, $C_8H_{16}O_8$. Diese krystallisirt mit $2H_2O$ in Nadeln vom Schmp. 93° , zeigt $[\alpha]_D^{20} = -50.5^\circ$ (auf wasserfreien Zucker bezogen), besitzt Birotation, schmeckt süß, giebt ein Hydrazon vom Schmp. ca. 190° (u. Zers.) und ein Osazon vom Schmp. 210 – 212° (u. Zers.) und wird reducirt zu α -Glucocotit, $C_8H_{18}O_8$, welches in Nadeln vom Schmp. 141° anschießt, $[\alpha]_D^{20} = +2.0^\circ$ zeigt und ein Benzalderivat vom Schmp. 185 – 187° liefert. — Das Lacton der β -Glucocotonsäure schmilzt bei etwa 186 – 188° , hat $[\alpha]_D^{20} = +23.6^\circ$, giebt ein Hydrazid vom Schmp. 170 – 172° (u. Zers.) und wird durch Pyridin bei 140° in die α -Verbindung umgelagert. — Gluconononsäure entsteht, wahrscheinlich neben einer Isomeren, durch Behandlung von α -Octose mit Blausäure u. s. w. Die neue Säure bildet ein in heissem Wasser ziemlich leicht lösliches Salz $(C_9H_{17}O_{10})_2Ba$ in Nadeln, ein Phenylhydrazid vom nicht ganz constanten Schmp. 234° (u. Zers.) und giebt mit Natriumamalgam Glucononose (Syrup). Letztere liefert ein Phenylhydrazon vom Schmp. 195 – 200° (u. Zers.), ein Phenylsazon, $C_{21}H_{28}N_4O_7$, vom Schmp. 220 – 223° (u. Zers.), vergäht nicht mit Bierhefe und wird reducirt zu Glucononit, $C_9H_{20}O_9$, welcher in langen Tafeln oder Prismen anschießt, bei 190° sintert, bei 194° schmilzt und Fehling's Lösung nicht reducirt.

Gabriel.

Ueber anorganische Derivate des Phenylhydrazins, von A. Michaelis (*Lieb. Ann.* 270, 108–113). Phenylhydrazin setzt sich um 1) mit *Thionylchlorid* zu Thionylhydrazon, $RHN.N:SO$ (*diese Berichte* XXII, 2228; s. a. XXIII, 474 und XXIV, 751); 2) mit *Phosphortrichlorid* zu Phosphorhydrazidhydrazon, $C_6H_5N_2H.P:N.NHC_6H_5$; 3) mit *Phosphorylchlorid* zu Phosphorylphenylhydrazon, $C_6H_5.NH.N:P.C_6H_5$; 4) mit *Phosphoroxylchlorid* zu Phosphoryltrihydrazid, $PO.(NH.NHC_6H_5)_3$. Aehnlich dem Oxychlorid wirkt *Phosphorsulfochlorid*. *Arsen-* und *Bortrichlorid* liefert mit Phenylhydrazin nur Additionsproducte. Die Einzelheiten

über diese Umsetzungen und deren Producte finden sich in den beiden folgenden Abhandlungen.

I. Thionylchlorid und aromatische Hydrazine, von A. Michaelis und J. Ruhl (*Lieb. Ann.* 270, 114—122). Die Versuche sind nach Maassgabe der älteren Angaben (Citate s. oben) ausgeführt. Thionyl- α - resp. β -naphthylhydrazon schmilzt bei 100° resp. 136—137 (u. Zers.), $C_6H_5 \cdot (CH_3) \cdot N \cdot N : SO$ (Schmp. 77°), C_6H_5 (i- C_4H_9) $N \cdot N : SO$ (Oel), $C_6H_5(CH_2C_6H_5) \cdot N \cdot N : SO$ (Schmp. 65°), $C_2H_4 \cdot (NC_6H_5 \cdot N : SO)_2$ (Schmp. 121—123°).

II. Ueber die Einwirkung der Chloride des Phosphors, Arsens, Bors und Siliciums auf aromatische Hydrazine, von A. Michaelis und F. Oster (*Lieb. Ann.* 270, 123—139). Das Resumé siehe in der vorangehenden einleitenden Abhandlung von Michaelis. Ueber die erhaltenen Verbindungen sei folgendes mitgeteilt: Das Phosphorhydrazidhydrazon, $C_6H_5N_2H \cdot P \cdot N_2H_2C_6H_5$, ist eine zähe Masse; sie liefert mit Wasser das Dihydrazid der Phosphorigsäure, $(C_6H_5NH \cdot NH)_2POH$, ein gelbweisses Pulver. — Phosphenylphenylhydrazin, $C_6H_5NH \cdot N : P \cdot C_6H_5$ (Blättchen vom Schmp. 152°); als Nebenproduct tritt $C_6H_5P(N_2H_2C_6H_5)_2$ (Pulver) auf. *p*- $C_7H_7 \cdot NH \cdot N : PC_6H_5$ schmilzt bei 162°, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot N : PC_6H_5$ bei 141°. Durch Einwirkung von Wasser auf Phosphenylphenylhydrazon entstehen phosphorigsaures und phosphenyligsaures Phenylhydrazin. — Phosphorylphenylhydrazid, $PO(NHNHC_6H_5)_3$, schmilzt bei 197°, die entspr. *p*-Tolylverbindung bei 189°. Sulfophosphorylphenylhydrazid, $PS(NHNHC_6H_5)_3$ schmilzt bei 154°. — $(C_6H_5N_2H_3)_3AsCl_3$ ist ein feines Pulver. — $(C_6H_5N_2H_3)_3BCl_3$ ist gelblichweiss.

Gabriel.

Ueber die Einwirkung von Arsenchlorür auf tertiäre aromatische Amine, von A. Michaelis und J. Rabinerson (*Lieb. Ann.* 270, 139—147). Das genannte Chlorid wirkt noch leichter als Phosphortrichlorid (*diese Berichte* XXIV, Ref. 41) auf tertiäre Amine ein: man erhält aus Dimethylanilin entweder vorwiegend Dimethylanilinchlorarsin, $N(CH_3)_2C_6H_4 \cdot AsCl_2$, oder tertiäres Arsen-dimethylanilin, $As[C_6H_4N(CH_3)_2]_3$: beide sind Basen; sie werden durch concentrirte Natronlauge getrennt, in welcher letzteres unlöslich ist, während ersteres als Salz des Dimethylanilinarsenoxydes, $N(CH_3)_2C_6H_4 \cdot AsO$, in Lösung geht. $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot AsO$ ist ein weisses Pulver, vom Schmp. 75°, liefert die Salze $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot AsCl_2 \cdot 2HCl$ (Schmp. 116°), eine entsprechende Br- und J-Verbindung und (+ H_2S) das Sulfid, $(CH_3)_2NC_6H_4 \cdot AsS$ (Schmp. 187°), und wird durch Natriumamalgam reducirt zu Arsenodimethylanilin, $[(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot As]_2$, vom Schmp. 202°. $[C_6H_4N(CH_3)_2]_3As$ bildet Kryställchen vom Schmp. 240°. — Analoge Diäthylanilinderi-

vate: $\text{Ae}_2\text{N C}_6\text{H}_4 \cdot \text{As O}$ (Schmp. 58°), $\text{Ae}_2\text{N C}_6\text{H}_4 \text{As Cl}_2 \cdot \text{HCl}$ (139°),
 $\text{Ae}_2\text{N C}_6\text{H}_4 \text{As S}$ (155°), $[\text{Ae}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{As:}]_2$ (180°). Gabriel.

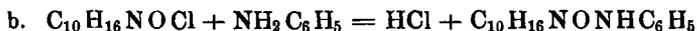
Ueber das *p*-Thiophenylhydrazin und das Thionylthioanilin,
 von J. Ruhl (*Lieb. Ann.* 270, 148—154). (Vergl. *diese Berichte*
 XXIII, 3482). $\text{S}(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}:\text{SO})_2$, Schmp. 110° ; $\text{S}(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NHNH}_2)_2$,
 Schmp. 114° . Letzteres condensirt sich mit Benzaldehyd zu $\text{SC}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_4$
 $(\text{CHC}_6\text{H}_5)_2$ (185°), mit Acetophenon zu $\text{SC}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_4[\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5]_2$
 (170°) und mit Brenztraubensäure zu $\text{SC}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_4[\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{H}]_2$
 (amorph), liefert ein Diacetylproduct vom Schmp. $170—171^\circ$ (u. Zers.),
 eine Thionylverbindung, $\text{SC}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_4(\text{SO})_2$ (Schmp. 187°), und giebt
 mit Phenylsenföel ein Semicarbazid, $\text{SC}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_4(\text{CS NH C}_6\text{H}_5)_2$, vom
 Schmp. $180—182^\circ$ (u. Zers.). Gabriel.

Zur Kenntniss der Terpene und der ätherischen Oele, von
 O. Wallach (20. Abhandlung) (*Lieb. Ann.* 270, 171—203).

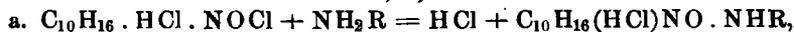
I. Isomerieverhältnisse innerhalb der Limonenreihe.

A. Aus Rechts- und Links-Limonen lassen sich, wie früher (*diese*
Berichte XXII, Ref. 583) gezeigt worden ist, je 2 isomere Nitrosochloride (α und β) bereiten. Verfasser zeigt nunmehr, dass die α - und
 β -Nitrosochloride chemisch identisch sind, denn sie geben 1) durch
 HCl-Entziehung mittelst Natriumäthylat dasselbe Carboxim vom
 Schmp. 72° , 2) durch Benzoylirung dieselben Producte, 3) mit Basen
 dieselben Nitrolamine; mithin haften NO und Cl in der α -Verbin-
 dung an denselben Kohlenstoffatomen wie in der β -Verbindung.

B. Wenn man die vom Limonenchlorhydrat $\text{C}_{10}\text{H}_{16} \cdot \text{HCl}$ sich
 ableitenden Nitrosochloride oder Nitrosate mit Aminen zu Hydrochlor-
 nitrolaminen umsetzt, z. B.: $\text{C}_{10}\text{H}_{16}(\text{HCl})\text{NOCl} + \text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_5 = \text{HCl}$
 $+ (\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{HCl})\text{NHC}_6\text{H}_5$, so entstehen, wie Verfasser zeigt, nicht
 ebenfalls 2 Isomere, sondern immer nur ein Hydrochlornitrolamin. —
 Verfasser ist ferner noch mit den Fragen beschäftigt, 1) ob die aus
 Hydrochlornitrolaminen einerseits und die aus Nitrosochloriden ander-
 seits nach den Gleichungen



entstehenden Körper identisch sind, d. h. ob NOCl immer an dieselbe
 Stelle des Limonen-Moleküls tritt; 2) ob die Reactionen



zu denselben oder zu verschiedenen Verbindungen führen. Aus dem
 experimentellen Theile der Abhandlung sei Folgendes angeführt.

A. Benzoyl-Limonennitrosochlorid, $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{NO}_2\text{Cl}$, schmilzt
 bei $109—110^\circ$, ist activ im Sinne des Ausgangsmaterials ($[\alpha]_D =$

+ 101.75 resp. — 101.84^o)¹⁾ und ist verschieden von benzoilylirtem Hydrochlorcarvoxim ($\text{HCl} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{NO} \cdot \text{COC}_6\text{H}_5$) (Schmp. 114 bis 115^o, $[\alpha]_D = -10.58$ resp. = + 9.92^o)¹⁾ (*diese Berichte* XVIII, 2222). Nitrolamine aus α - und β -Limonennitrosochlorid. Limonen- α -Nitrolanilid, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}(\text{NO})\text{NHC}_6\text{H}_5$ bildet monosymmetrische Tafeln vom Schmp. 112—113^o, hat die Drehung $[\alpha]_D = +101.75$ bis 102,25 resp. — 102.62^o)¹⁾, und liefert das Nitroso-derivat, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}(\text{NO})\text{N}(\text{NO})\text{C}_6\text{H}_5$ vom Schmp. 142^o (u. Zers.) und $[\alpha]_D = +46.20$ resp. — 47.82^o)¹⁾. — Limonen- β -Nitrolanilid schmilzt bei 153^o, hat $[\alpha]_D = -88.33$ bis — 89.39^o resp. + 87.17^o)¹⁾ und liefert ein Nitroso-derivat vom Schmp. 136^o (u. Zers.). Die α - und β -Nitrolanilide sind vielleicht nicht nur physikalisch, sondern chemisch (vielleicht durch die Stellung des NHC_6H_5) von einander verschieden: das α -Anilid ist schwächer basisch als das β -Anilid, das Chlorhydrat vom β -Anilid ist löslicher als dasjenige des α -Anilids. Durch Anlagerung von HCl entsteht aus Rechtslimonen- α -Nitrolanilid ein Körper vom Schmp. 115^o, welcher mit der Verbindung, $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{Cl}(\text{NO})\text{NHC}_6\text{H}_5$, aus Limonenhydrochlorid (s. unten) äusserst ähnlich ist. Aus Links- resp. Rechts-Limonen- β -Nitrolanilid und HCl bildeten sich Verbindungen $\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{ClN}_2\text{O}$ vom Schmp. 78^o: mit letzteren ähnliche Körper sind bisher aus Limonenhydrochlorid nicht erhalten worden.

B. + resp. — Limonenchlorhydrat, $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{Cl}$, vom Sdp. 97—98^o bei 11—12 mm Druck und $[\alpha]_D = +39.5$ resp. = — 40^o, scheint sich beim Aufbewahren zu inactiviren und nimmt dabei höheren Siedepunkt an, addirt kein HCl, wohl aber NOCl etc.; aus seinem + resp. — Nitrosat und Benzylamin wurde $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{Cl}(\text{NO})\text{NHC}_6\text{H}_7$ vom Schmp. 103—104^o und $[\alpha]_D = +149.6$ resp. — 147.4^o erhalten, wobei als Nebenproduct das inactive, aus der Vereinigung der beiden activen erhältliche Dipentenderivat, $\text{C}_{17}\text{H}_{25}\text{ClN}_2\text{O}$ (Schmp. 150^o) auftritt. Das aus demselben Nitrosat und Anilin erhältliche + resp. — Hydrochlornitrolanilid schmilzt bei 117—118^o und ist vielleicht identisch mit dem oben erwähnten Körper vom Schmp. 115^o aus α -Nitrolanilid. — Aus Dipentenhydrochlornitrolanilid (Schmp. 140^o), welches aus gleichen Mengen von + und — Limonenhydrochloranilid bereitet war, wurden durch HCl-Entziehung 2 Basen vom Schmp. 123—124^o resp. 158^o erhalten, welche mit dem α - und β -Nitrolanilid der Dipentenreihe (*diese Berichte* XXII, Ref. 584) vielleicht identisch sind.

II. Producte der Einwirkung von Chlor auf Dipenten-dichlorhydrat, $\text{C}_{10}\text{H}_{16} \cdot 2\text{HCl}$ (Schmp. 60^o); bearbeitet von

¹⁾ Je nachdem sie aus Rechts- oder aus Links-Limonen herstammten.

Albert Hesse. Die Reaction wurde in Schwefelkohlenstoff-Lösung im Sonnenlicht ausgeführt und lieferte Trichlorid, $C_{10}H_{17}Cl_3$ vom Schmp. 87° und Tetrachlorid, $C_{10}H_{16}Cl_4$ vom Schmp. 108° . Das Trichlorid wird durch Natriumacetat in ein Dichlorid, $C_{10}H_{16}Cl_2$ vom Sdp. $110-112^{\circ}$ verwandelt, welches mit Brom resp. Nitrosylchlorid die Körper $C_{10}H_{16}Cl_2Br_2$ (Schmp. 98°) resp. $C_{10}H_{16}Cl_2 \cdot NOCl$ (Schmp. 111°) giebt. Aus letzterem erhält man $C_{10}H_{16}Cl_2 \cdot NO \cdot NHC_6H_5$ (Schmp. $140-141^{\circ}$) und $C_{10}H_{16}Cl_2 \cdot NO \cdot NHC_5H_{10}$ (Schmp. 147°).

Gabriel.

Zur Kenntniss der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf aromatische Kohlenwasserstoffe, von R. Heise und A. Töhl (*Lieb. Ann.* 270, 155—171). Verfasser haben die Einwirkung von Aluminiumchlorid bei 100° auf einige aromatische Kohlenwasserstoffe, indem sie gleichzeitig einen Strom trockener Salzsäure durch das Gemisch leiteten, studirt und folgende Resultate erhalten. 1. Aus Aethylbenzol entstanden Benzol, Diäthylbenzole (viel *p*- neben wenig *m*-), und Triäthylbenzole neben Theer (vgl. Anschütz und Immendorff, *diese Berichte* XIX, Ref. 744). 2. *i*-Propylbenzol (Cumol) lieferte Propan, Benzol, Di-*i*-propylbenzole (*m*- und *p*-)¹⁾, höher siedende Kolenwasserstoffe und Theer. 3. *n*-Propylbenzol ergab Benzol, Di-*n*-propylbenzol (*m*- und *p*-) (vgl. *diese Berichte* XXIV, 772) neben Theer. 4. *n*-Butylbenzol, lieferte Benzol und Di-*n*-butylbenzole (*m*- und *p*-) neben höher siedenden Producten. Hieraus folgt, dass auch längere Seitenketten leicht und unverändert von Molekül zu Molekül übertragen werden können. 5. Xylole: Aus *o*-Xylol wurden Benzol, *m*- und wenig *p*-Xylol, ψ -Cumol und wenig Mesitylen, aus *p*-Xylol wurden Benzol, *m*-Xylol, Mesitylen und ψ -Cumol, und aus *m*-Xylol wurde Benzol, etwas *p*-Xylol, Mesitylen und wenig ψ -Cumol erhalten: demnach findet bei *o*- und *p*-Xylol eine Wanderung des Methyls unter Bildung von *m*-Xylol statt, indem nebenher ungleich langsamer die gewöhnliche Auf- und Abbaureaction verläuft.

Gabriel.

Ueber einige neue Verbindungen des Piperidins, von Raoul Varet (*Compt. rend.* 115, 335—337). Verfasser beschreibt die krystallisirten Verbindungen $AgJ \cdot C_5H_{11}N$, $AgBr \cdot 2 C_5H_{11}N$, $AgCl \cdot 2 C_5H_{11}N$ und $AgCy \cdot 2 C_5H_{11}N$. Diese Salze sind beständiger als die entsprechenden Pyridinverbindungen (*diese Berichte* XXIV, Ref. 357).

Gabriel.

¹⁾ Uhlhorn's synthetisch gewonnene Di-*i*-propylbenzole (*diese Berichte* XXIII, 3142) sind ebenfalls ein Gemisch von *m*- und *p*- (nicht von *m*- und *o*-) Verbindung.

Ueber einige neue Pyrazolverbindungen, von G. Marchetti (*Atti d. R. Acc. d. Lincei Rendet.* 1892, I. Sem., 356—362). Wird Dimethylpyrazol (vergl. *diese Berichte* XXV, Ref. 163) mit der für die Oxydation beider Methylgruppen ausreichenden Menge einer Kaliumpermanganatlösung 48 Stunden auf etwa 90° erhitzt, so lässt sich aus der Lösung durch Salzsäure 3.5-Pyrazoldicarbonsäure ausfällen; aus dem Filtrat lässt sich dann durch Aether eine Methylpyrazolcarbon-säure ausziehen. Die 3.5-Pyrazoldicarbon-säure wird durch Ueberführung in ihr Baryumsalz gereinigt; dasselbe ist in Wasser sehr schwer löslich und enthält 1 Mol. Wasser, welches erst bei 180° vollständig entweicht. Die freie Säure krystallisirt aus heissem Wasser in langen, dünnen Nadeln, welche in Alkohol und Aether kaum löslich sind und bei 180° schmelzen. Sie enthält 1 Mol. H₂O, welches sie bei 120° verliert. Beim Erhitzen geht die Säure quantitativ in Pyrazol über. Methylpyrazolcarbon-säure wird zur Reinigung in ihr Kalksalz übergeführt, welches aus heissem Wasser mit 3 Mol. H₂O in Nadeln oder durchsichtigen Prismen krystallisirt. Die freie Säure ist in kaltem Wasser nur wenig löslich, ebenso in Alkohol und Aether, sie schmilzt bei 235—236°. Beim Erhitzen bildet sie quantitativ Methylpyrazol. Diese Base siedet unter 745.5 mm Druck bei 200° und wird auch bei —16° noch nicht fest. Das Platinsalz ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt mit 2 H₂O. Beim Erhitzen verliert es Salzsäure, ähnlich anderen Platinsalzen von Pyrazolbasen (vergl. *diese Berichte* XXIV, Ref. 907); dabei aber scheint auch ein Körper ähnlich den von Anderson aus Platinsalzen von Pyridinbasen erhaltenen Verbindungen zu entstehen. Das Pikrat ist in Wasser sehr löslich und wird aus ätherischer Lösung gefällt; es schmilzt bei 142°. Aus der Bildungsweise der Base lässt sich nicht erkennen, ob das Methyl in ihr die 3. oder die 5. Stelle besetzt hält.

Foerster.

Ueber die Selbstzersetzung der Oxalsäure, von T. Gigli (Mittheilung aus dem *pharmac. und toxikolog. Lab. d. Univers. Pavia* 8 p). Während normale Lösungen von Oxalsäure sich ganz unverändert halten, findet man bei verdünnteren Lösungen oft, dass aus ihnen nach einiger Zeit alle Oxalsäure verschwunden ist. Kohlensäure lässt sich dabei niemals als Zersetzungsproduct auffinden. Die Zerstörung der Oxalsäure findet besonders rasch im directen Sonnenlichte statt, aber sie geht auch im zerstreuten Tageslicht und im Dunkeln vor sich. Dann aber ist die Vegetation von Pilzen die Ursache der Zersetzung; in sterilisirten Oxalsäurelösungen tritt, auch wenn diese durch Baumwollfilter hindurch mit der Luft communiciren, keine Veränderungen ein, wofern directe Sonnenstrahlung ausgeschlossen wird. Nähere Untersuchungen über die Art dieser Vorgänge sind in Angriff genommen.

Foerster.

Die Bildung einer explosiven Substanz aus Aether, von P. T. Cleve (*Proc. Chem. Soc.* 1891, 15). Als eine Probe gewöhnlichen Aethers destillirt wurde, hinterblieb ein viskoser Rückstand, welcher nach dem Trocknen auf dem Wasserbade eine durchsichtige amorphe Masse bildete. Als die Substanz nach Zusatz einiger Tropfen Wasser mit einem Glasstabe gerieben wurde, erfolgte eine sehr heftige Explosion. In dem Rückstande war, nach seinen Reactionen zu schliessen, Aethylperoxyd enthalten gewesen (vergl. auch Legler, *diese Berichte* XVIII, 3343).

Foerster.

Ueber die Frage, ob Magnesium mit Kohlenwasserstoffresten Verbindungen eingeht, von O. Masson und U. T. M. Wilsmore (*Proc. Chem. Soc.* 1891, 16). Die Verfasser beantworten die Frage, welche sie sich gestellt haben, auf Grund ihrer Versuche verneinend, da sie reines, unter einer Decke von Alkalichloriden umgeschmolzenes Magnesium auf keine Weise mit Jodäthyl in die gewünschte Wechselwirkung bringen konnten; sie erhielten stets nichts als Magnesiumjodid. Im entgegengesetzten Sinne ist die vorliegende Frage von P. h. Loehr (*diese Berichte* XXIV, Ref. 34) beantwortet worden, von dessen mit der ihren etwa gleichzeitig erschienener Arbeit die Verfasser keine Kenntniss hatten. Bei ihren Versuchen erhielten sie nebenher eine krystallisirte Doppelverbindung von Magnesiumjodid und Aether von der Formel $MgJ_2 \cdot (C_5H_{10}O)_2$.

Foerster.

Die Asymmetrie des Stickstoffs in substituirten Ammoniumverbindungen, von S. B. Schryver (*Proc. Chem. Soc.* 1891, 39). Stellt man Methyl-diäthylisoamylammoniumhydroxyd dar: 1) aus Methyljodid und Diäthylisoamylamin, 2) aus Isoamyljodid und Methyl-diäthylamin und 3) aus Aethyljodid und Methyläthylisoamylamin und führt die auf diesen verschiedenen Wegen gewonnenen Basen in ihre Platinsalze über, so weisen die letzteren, wenn sie durch Eindampfen ihrer Lösungen in der Hitze erhalten wurden, keinerlei Unterschiede auf, sondern bilden sämmtlich Nadeln, welche dem rhombischen System angehören. Werden die Salze aber durch Eindampfen der Lösungen in vacuo krystallisirt, so geben die aus den nach 1) und 2) gewonnenen Basen erhaltenen Platinsalze monokline Nadeln, während das Salz der Base 3) in rhombischen Nadeln krystallisirt, welche mit den aus warmer Lösung sich ausscheidenden Salzen gleichgestaltet sind. Der Verfasser führt diese Verschiedenheit der Krystallform auf die verschiedene räumliche Anordnung der einzelnen Radicale um das Stickstoffatom zurück. Als er ähnliche Versuche, wie eben beschrieben sind, mit $(CH_3)_3C_2H_5 \cdot NOH$, $(CH_3)_2(C_2H_5)_2NOH$ und $CH_3(C_2H_5)_3NOH$ ausführte, konnten keine Unterschiede in den Platinsalzen gefunden werden, wenn dieselbe Base auf verschiedenen Wegen dargestellt und

dann jedesmal in das Platinsalz übergeführt wurde. (Vergl. auch Le Bel, *diese Berichte* XXIV, Ref. 441).

Foerster.

Einwirkung von Dichloressigsäureäthylester auf Natriummalonsäureester, von A. W. Bishop und W. H. Perkin jun. (*Proc. Chem. Soc.* 1891, 41). Wird Malonsäureester, Natriumäthylat und Dichloressigsäureäthylester in alkoholischer Lösung am Rückflusskühler gekocht, so erhält man nach dem Verjagen des Alkohols eine ölige Flüssigkeit, welche mit Aether aufgenommen und schliesslich wiederholt unter vermindertem Druck fractionirt wird. Auf diese Weise gelangt man zu zwei Verbindungen, dem Aethylen-tricarbonensäureäthylester, $(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C} = \text{CHCO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ und dem Propanpentacarbonensäureäthylester, $(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CH} \cdot \text{CH} \cdot (\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$. Die erstere Verbindung ist ein farbloses, eigenthümlich riechendes Oel, welches unter 100 mm Druck bei 203° bis 205° siedet; beim Verseifen giebt es Aethylen-tricarbonensäure. Der zweite Körper ist ein dickflüssiges Oel, welches unter 80 mm Druck bei 265° siedet. Bei der Verseifung geht er in eine Säure, wahrscheinlich Propanpentacarbonensäure über, welche beim Erhitzen auf 180° Tricarballylsäure giebt.

Foerster.

Synthesen mit Hilfe des Pentantetracarbonensäureäthylesters, von W. H. Perkin jun. und B. Prentice (*Proc. Chem. Soc.* 1891, 43). Ueber die Synthesen mit Dinatriumpentantetracarbonensäureester siehe *diese Berichte* XXV, Ref. 160. Dibenzylpentantetracarbonensäureäthylester schmilzt bei 75—77° und geht beim Verseifen in die entsprechende Säure über, welche in Aether nur wenig löslich ist und beim Erhitzen auf 207—210° in Dibenzylpimelinsäure zersetzt wird. Dieselbe krystallisirt aus einem Gemenge von Benzol und Petroleumäther in Prismen vom Schmp. 117°; ihr Baryumsalz, $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{Ba}, 3\text{H}_2\text{O}$, ist in kaltem Wasser löslicher als in heissem und bildet farblose Blättchen.

Foerster.

Ueber die Bildung von Substitutionsproducten, von H. Gordon (*Proc. Chem. Soc.* 1891, 62). Wird Diorthonitrophenol bei gewöhnlicher Temperatur bromirt, so entsteht ausschliesslich *p*-Bromdi-*o*-nitrophenol. Erhitzt man das Reaktionsgemisch kurze Zeit auf 100°, so erhält man neben *p*-Brom- auch *o*-Bromdi-*o*-nitrophenol, und letzteres entsteht als einziges Reaktionsproduct, wenn das Erhitzen auf 100° bei Gegenwart von etwas Brom einige Zeit fortgesetzt wird. Es wird also durch Brom bei 100° die *p*-Verbindung in die *o*-Verbindung umgelagert. Auf eine ähnliche Reaction ist es vermuthlich zurückzuführen, dass Körner bei der Nitrirung von Bromphenol *p*-Bromdinitrophenol erhielt, während Hübner und Brenken (*diese Berichte* VI, 170) dabei nur *o*-Bromdinitrophenol

auffanden. In der That kann, wenn man eine essigsäure Lösung von *p*-Bromdi-*o*-nitrophenol kurze Zeit mit einigen Tropfen Salpetersäure auf 100° erhitzt, eine vollständige Umlagerung in *o*-Bromdi-nitrophenol herbeigeführt werden. Etwas abweichend von den Bromverbindungen verhalten sich die entsprechenden Chlorverbindungen. Di-*o*-nitrophenol lässt sich nur schwer chloriren; man gelangt zu *p*-Chlordi-*o*-nitrophenol, wenn man das Dinitrophenol in Antimonpentachlorid bei 105° löst und Chlor einleitet. Lässt man Brom auf das Reactionsproduct einwirken, so erhält man, wie auch die Versuchsbedingungen abgeändert werden, nur *p*-Chlor-*o*-brom-*o*-nitrophenol. Die Chlorverbindungen sind also nicht zu Umlagerungen geneigt. Aehnliches tritt hervor im Verhalten des Phenols beim Chloriren und Bromiren. Im ersteren Falle entstehen stets, auch wenn man mit Sulfurylchlorid chlorirt, die *o*- und die *p*-Verbindung neben einander, während im letzteren nur *p*-Bromphenol gebildet wird; es erklärt sich dies so, dass ursprünglich die *o*-Verbindung entsteht, diese aber beim Bromiren vollständig, beim Chloriren theilweise alsbald in die Paraverbindung übergeht. — *op*-Dichlorphenol-*o*-sulfonsäure kann durch heisse Schwefelsäure in keiner Weise in Di-*o*-chlorphenol-*p*-sulfosäure übergeführt werden. Beim Sulfonyliren von *p*-Nitrophenol mit 1 Mol. SO₃HCl entsteht das entsprechende Sulfat, während aus *o*-Nitrophenol die wohlbekannte Nitrophenolsulfosäure gebildet wird. Das erwähnte Sulfat kann durch blosses Erhitzen auf 100° nicht in eine Sulfosäure umgelagert werden, wohl aber, wenn auch in schlechter Ausbeute, gelingt dies, wenn man *p*-Nitrophenol mit 2 Mol. SO₃HCl auf 100° erhitzt; das anfangs entstandene Sulfat wird sulfonylirt und zersetzt sich alsdann in die Phenolsulfosäure.

Foerster.

Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Chloride von Benzolcarbonsäuren, von R. E. Hughes (*Proc. Chem. Soc.* 1891, 70). Aluminiumchlorid wirkt auf die Chloride von Zimmtsäure und von Hydrozimmtsäure ein, doch sind die Reactionsproducte schlecht charakterisirt. — Hydrozimmtsäurechlorid siedet unter 13 mm Druck bei 117—119° und ähnelt in seinem Verhalten dem Benzoylchlorid; Hydrozimmtsäureamid krystallisirt aus heissem Alkohol in sternförmig gruppirten Nadelchen vom Schmp. 82° und löst sich reichlich in heissem Wasser. Hydrozimmtsäureanilid krystallisirt in gelben Blättern vom Schmp. 92°. Zimmtsäure und Benzoesäure lassen sich von einander trennen, wenn man das Gemisch beider Säuren mit PCl₅ behandelt; derjenige Theil des Reactionsproductes, welcher unter 10 mm Druck bis zu 95° überdestillirt, enthält dann alles Benzoylchlorid.

Foerster.

Ueber Cryptopin, von D. R. Brown und W. H. Perkin jun. (*Proc. Chem. Soc.* 1891, 166). Das in kleiner Quantität im Opium vorkommende Alkaloïd Cryptopin, welches zuerst von J. und H. Smith (*Jahresber.* 1867, 523) isolirt und von Hess (*Lieb. Ann. Suppl.* 8, 209) analysirt wurde, ist von den Verfassern durch Ueberführung in sein Oxalat und darauf folgendes Umkrystallisiren aus Isobutylalkohol gereinigt worden. Die Analyse der freien Base wie des aus Wasser in glänzenden Prismen anschliessenden Oxalats bestätigt die von Hess für das Alkaloïd aufgestellte Formel $C_{21}H_{23}NO_5$. Bei der Oxydation der Base mit Kaliumpermanganat entsteht neben anderen Producten eine krystallisirte Säure vom Schmp. 179—180°, welche mit der bisher nur aus Papaverin (vergl. Goldschmidt, *diese Berichte* XXI, Ref. 787) erhaltenen Metahemipinsäure identisch ist. Ausser den beiden dieser Säure angehörenden Methoxylgruppen sind im Cryptopin keine weiteren enthalten.

Foerster.

Einwirkung von Natrium auf zusammengesetzte Aether.
III. Orthotoluylsäurebenzyläther, von W. R. Hodgkinson (*Proc. Chem. Soc.* 1891, 167). Orthotoluylsäurebenzyläther ist ein blassgelbes Oel, welches ohne Zersetzung bei 315° siedet, $d^{17}_4 = 1,12$. Fügt man Natrium zu der auf 200° erhitzten Flüssigkeit, so löst sich dasselbe auf, während gleichzeitig die Temperatur auf 250° steigt, und ein Oel übergeht, welches zum gröfseren Theil aus Toluol und Benzylalkohol besteht. In der Retorte hinterbleibt ein Salz, aus welchem ein Oel und eine Säure abgeschieden wurden, die letztere ist reine *o*-Toluylsäure; das Oel enthält ausser unverändertem Ausgangsmaterial eine bei 350—360° siedende Verbindung von der Formel $C_{22}H_{20}O_2$, welche bei der Verseifung in *o*-Toluylsäure und ein bei 250—280° siedendes Oel gespalten wird. Frühere Arbeiten des Verfassers über ähnliche Gegenstände siehe *Proc. Chem. Soc.* 1886, 188.

Foerster.

Die Sulfochloride der isomeren Dibromnaphtaline, von H. E. Armstrong und E. C. Rossiter (*Proc. Chem. Soc.* 1891, 182). Während die Charakterisirung der Dichlornaphtaline verhältnissmässig leicht gelingt, stösst dieselbe bei den Dibromnaphtalinen insofern auf ungewöhnliche Schwierigkeiten, als sehr kleine Mengen von Verunreinigungen schon Schmp. und äusseres Ansehen in dem Maasse verändern, dass dieselben nicht zur Erkennung und Unterscheidung der genannten Verbindungen verwerthet werden können. Andererseits erfordert die Abspaltung von SO_3H aus den bromirten Naphtalinsulfosäuren so hohe Temperaturen, dass geringe Zersetzungen unvermeidlich sind; in Folge dessen werden bei dieser Reaction, welche für die Chlorverbindungen so glatt verläuft, im vorliegenden Falle unreine Producte erhalten. Man gelangt jedoch zu einer Charakterisirung der

Dibromnaphtaline auf Grund der Eigenschaften der Chloride der Sulfosäuren, welche dadurch entstehen, dass die Dibromnaphtaline mit ihrem doppelten Gewicht reiner Schwefelsäure auf dem Wasserbade erhitzt werden, bis Lösung eingetreten ist; man fügt dann zu der mässig verdünnten Lösung einen geringen Ueberschuss von Kaliumcarbonat; das Kaliumsalz der entstandenen Sulfosäure scheidet sich alsbald fast völlig ab, wird umkrystallisirt und in das Sulfochlorid verwandelt. Von den 10 möglichen isomeren Dibromnaphtalinen sind bisher nur die 1.1'- und die 2.3-Verbindung noch unbekannt; von den übrigen sind bisher 5 nach der oben genannten Methode untersucht worden: 1.4-Dibromnaphtalin (Schmp. 82—83°) giebt nur eine Sulfosäure, deren Chlorid prismatische Nadeln vom Schmp. 120° bildet; ähnlich verhält sich 1.4'-Dibromnaphtalin (Schmp. 130°), dessen Sulfochlorid bei 175° schmilzt. Aus 1.3-Dibromnaphtalin (Schmp. 64°) entsteht eine α -Sulfosäure, deren Chlorid Prismen oder kurze Krystalle von hohem Brechungsvermögen und dem Schmp. 157° bildet, neben einer β -Sulfosäure, deren Chlorid in prismatischen Nadeln oder langen, biegsamen Blättern vom Schmp. 128° krystallisirt. Beim Sulfoiren von 2.1'- und 3.1'-Dibromnaphtalin (Schmp. 74° bzw. 57° [?]), wurde bisher nur eine Sulfosäure isolirt; das Chlorid der ersteren bildet prismatische Nadeln, welche beim Aufbewahren opak werden und bei 113° schmelzen; dasjenige der anderen Säure krystallisirt in dicken Prismen vom Schmp. 145°. — Die frühere irrige Angabe, dass beim Bromiren von 1.3'-Naphtalindisulfosäure eine Dibrom- β -monosulfosäure entsteht, welche mit der von Jolin aus Naphtalin- β -monosulfosäure dargestellten isomer sei, ist auf Grund neuerer Untersuchungen dahin zu berichtigen, dass beide Dibromsulfosäuren identisch sind.

Foerster.

Einwirkung von Alkoholen auf die Sulfochloride als ein Mittel zur Darstellung von Estern und Sulfosäuren, von H. E. Armstrong und E. C. Rossiter (*Proc. Chem. Soc.* 1891, 184). Manche, wenn auch bei weitem nicht alle Dibromnaphtalinsulfosäurechloride, können in die entsprechenden Ester durch einfaches Kochen mit wasserfreiem Alkohol umgewandelt werden. So zeichnet sich das Sulfochlorid des 1.4-Dibromnaphtalins besonders durch die schnelle und glatte Art und Weise aus, in welcher es nach der genannten Reaction in den Aethylester (Schmp. 150—157°) übergeht. Dagegen wird das Sulfochlorid des 1.4'-Dibromnaphtalins unter den gleichen Bedingungen vollkommen verseift, obgleich es gleich jenen ein β -Sulfochlorid ist. Andererseits giebt aber auch das Sulfochlorid von 1.2'-Dibromnaphtalin, eine α -Verbindung, beim Kochen mit Alkohol, wenn auch in verhältnissmässig geringer Ausbeute, die entsprechenden Ester. Ein eigenthümliches Verhalten von 1.4-Dihalogenaphtalinen ist auch in einem anderen Falle schon beobachtet worden (vergl. Heller, *diese Berichte* XXIV, Ref. 725).

Foerster.

Einwirkung von Brom auf α - und β -Bromnaphtalin, von H. E. Armstrong und E. C. Rossiter (*Proc. Chem. Soc.* 1891, 184). Wird ein Molekül Naphtalin mit 2 Molekülen Brom behandelt, so lässt sich aus dem Reactionsproduct in erheblicher Menge 1.4-Dibromnaphtalin isoliren, während in überwiegender Menge eine bei 68—70° schmelzende Substanz hinterbleibt; in dieser wurde eine kleine Menge 1.4'-Dibromnaphtalin bereits von Magatti und von Guareschi aufgefunden. Die Verfasser zeigen, dass die Substanz vom Schmp. 68—70° durch systematische fractionirte Krystallisation aus Petroleumäther und Umkrystallisiren der einzelnen Fractionen aus Alkohol vollständig in 1.4- und 1.4'-Dibromnaphtalin sich zerlegen lässt; ersteres bildet etwa $\frac{4}{5}$ der Mischung. Es entsteht beim Bromiren von Naphtalin kein 1.3-Dibromnaphtalin; danach dürfte man folgern, dass Brom und Chlor ganz verschieden auf Naphtalin einwirken, insofern im letzteren Falle ein Gemenge der 1.4- und der 1.3-Verbindung entsteht. Da aber hierbei anfangs Naphtalintetrachlorid entsteht, während beim Bromiren wenigstens ein stabiles analoges Additionsproduct sich nicht bildet, so müsste man, um einen Vergleich beider Vorgänge zu haben, Monochlornaphtalin weiter chloriren; hierbei hat sich denn auch, wie vorläufige Versuche zeigten, eine grosse Aehnlichkeit in der Wirkungsweise von Chlor und Brom auf Naphtalin herausgestellt. — Da beim Bromiren von Naphtalin stets kleine Mengen von β -Bromnaphtalin entstehen (vergl. diese Berichte XXIV, Ref. 713), so wurde auch die weitere Wirkung von Brom auf diese Verbindung untersucht; dabei wurde als fast einziges Reactionsproduct 1.2'-Dibromnaphtalin aufgefunden.

Foerster.

Einwirkung von Brom auf ein Gemisch von Ortho- und Paranitro- α -acetnaphtalid, von H. E. Armstrong u. E. C. Rossiter, (*Proc. Chem. Soc.* 1891, 186). Lässt man auf das rohe Nitrirungsproduct von α -Acetnaphtalid, welches aus einem Gemenge von *o*- und *p*-Nitroacetnaphtalid besteht, Brom einwirken, und spaltet man aus dem einzigen, dabei sich bildenden Bromnitroacetnaphtalid die Acetamidogruppe ab und reducirt das entstandene Bromnitronaphtalin, so entsteht ein Bromnaphtylamin vom Schmp. 72°. Dieselbe Verbindung erhält man, wenn man *p*-Brom- α -acetnaphtalid nitrirt und nach Abspaltung von $(\text{NHC}_2\text{H}_5\text{O})$ reducirt; sie geht in 1,3-Dibromnaphtalin über, wenn NH_2 durch Br ersetzt wird, und giebt beim Bromiren ein Dibromnaphtylamin vom Schmp. 106°, welches nach Abspaltung von NH_2 1,4-Dibromnaphtalin bildet. Die Identität der auf den beiden oben angegebenen Wegen erhaltenen Bromnitronaphtaline ist durch eine sorgfältige optische und morphologische Vergleichung der aus ihnen erhaltenen Mono- und Dibromnaphtylamine ausser Zweifel gesetzt; es ist somit die Angabe von Meldola,

die genannten Präparate seien von einander, wenn auch nur wenig, verschieden, eine irrige (vergl. *diese Berichte* XVIII, Ref. 632). Da die beschriebene Verbindung nach ihren Umsetzungen das 1-Brom-3-nitronaphtalin ist, aus *p*-Nitroacetnaphtalid ein solches aber nicht entstehen kann, so ist keine andere Erklärung zulässig, als dass in dem Gemenge von *o*- und *p*-Nitroacetnaphtalid nur die *o*-Verbindung mit Brom reagirt hat.

Foerster.

Camphoron. ein Product der Einwirkung wasserentziehender Mittel auf Kampher von H. E. Armstrong und F. S. Kipping. (*Proc. Chem. Soc.* 1891, 188). Verschiedene Forscher haben bei der Einwirkung concentrirter Schwefelsäure auf Kampher ein öliges, pfeffermünzartig riechendes Product erhalten, welchem man auf Grund der der Formel $C_9H_{14}O$ entsprechend gefundenen Zusammensetzung den Namen Camphoron gegeben hat; die Angaben über die Eigenschaften der Substanz weichen sehr ab, da offenbar den einzelnen Forschern Präparate von sehr verschiedener Reinheit vorlagen. Aus der bei 238° — 242° siedenden Fraction des rohen Einwirkungsproductes wasserentziehender Mittel auf Kampher, als welche man sowohl Schwefelsäure wie Zinkchlorid anwenden kann, erhält man ein Hydrazon, welches in gelblichen Blättern vom Schmp. 108° krystallisirt. Kocht man dasselbe in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid und Salzsäure, so erhält man ein bei 245° — 247° siedendes Oel, welches in das ursprüngliche Hydrazon leicht zurückverwandelt werden kann. Die Flüssigkeit giebt ein in langen Prismen krystallisirendes Oxim (Schmp. 85 — 86°), dessen Acetylderivat bei 69° — 70° schmilzt. Die Zusammensetzung der Verbindung ist vorläufig der Formel $C_{10}H_{12}O$ entsprechend gefunden worden. Dieselbe bedarf aber noch eingehender Bestätigung. Bei der Oxydation des genannten Oeles mit Salpetersäure entsteht eine gut krystallisirende Säure.

Foerster.

Ueber Metaxyloisulfosäuren, von G. T. Moody (*Proc. Chem. Soc.* 1891, 189). Wird 1, 3, 4-Acetamidometaxyloisulfon mit dem andert-halbfachen Gewicht 20 pCt. SO_3 enthaltender Schwefelsäure bei 140° sulfonirt und die Lösung nach Hinzufügen von Wasser gekocht, so wird Metaxyloisulfosäure $[(CH_3)_2NH_2 = 1, 2, 4, 6]$ erhalten, welche aus Wasser in dünnen Nadeln krystallisirt, und in Wasser und den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich ist. Oberhalb 290° zersetzt sich die Säure, ohne zu schmelzen. Das Natriumsalz ist in Wasser sehr leicht löslich und krystallisirt mit $1 H_2O$ in Tafeln. Durch Diazoreaction entsteht die entsprechende Aethoxymetaxyloisulfosäure, deren Natriumsalz lange, dünne Nadeln bildet. Ihr Chlorid krystallisirt aus Ligroin in orthorhombischen Tafeln vom Schmp. 169° — 170° . Die analog constituirte Brommetaxyloisulfosäure

sulfosäure bildet dünne Nadeln, welche über 270° unter Zersetzung schmelzen. Das Natriumsalz der Säure wurde bereits von Weinberg (*diese Berichte* XI, 1062) erhalten, für Chlorid und Amid finden die Verfasser die Schmelzpunkte 62° — 63° bez. 189° ; diese Zahlen weichen von den Angaben des genannten Forschers etwas ab. Dieselbe Säure erhielt Sartig (*Ann. d. Chem.* 280, 335) durch Sulfoniren von Metaxylidin und Ersetzen der NH_2 -Gruppe durch Br, es hat also die Einführung der Acetylgruppe in die Amidogruppe keinen Einfluss auf die Stelle, an welcher beim Sulfoniren SO_3H eintritt.

Foerster.

Der orientirende Einfluss von Chlor und Brom. I. Die Constitution der Parabrom- und Parachloranilinsulfosäure, von H. E. Armstrong und J. F. Briggs (*Proc. Chem. Soc.* 1892, 40). Wird Parachlorbrombenzol sulfonirt, so erhält man ein einheitliches Reactionsproduct, welches durch ein bei 66° schmelzendes, in dicken, prismatischen Krystallen anschliessendes Chlorid und durch ein Amid vom Schmp. 178° charakterisirt ist. Um die Constitution dieser Sulfosäure zu bestimmen, wurden *p*-Chlor- und *p*-Bromanilin sulfonirt und die erhaltenen Sulfosäuren in Chlorbromsulfosäuren verwandelt. Von diesen erwies sich die aus *p*-Chloranilin entstehende Sulfosäure als mit der eben beschriebenen identisch. Claus und Manu gewannen beim Sulfoniren von *p*-Chloranilin zwei Sulfosäuren (vergl. *diese Berichte* XXIV, Ref. 755); die Verfasser konnten dabei jedoch nur die von jenen Forschern als Hauptproduct der Reaction erhaltene *p*-Chloranilin-*m*-sulfosäure auffinden; dieselbe erscheint in drei verschiedenen Formen von verschiedenem Krystallwassergehalt, nämlich in gestreiften Stäbchen, welche von einem Punkt ausgehen, in rhombischen Prismen und schliesslich in wahrscheinlich monoklinen Krystallen, welche an der Luft opak werden. Die Sulfosäure aus *p*-Chlorbrombenzol hat somit die Constitution $\text{Cl}, \text{SO}_3\text{H}, \text{Br} = 1, 2, 4$. Die Chlorbromsulfosäure aus *p*-Bromanilinsulfosäure giebt ein Chlorid vom Schmp. 46° und ein Amid vom Schmp. 191° . Da die *p*-Bromanilinsulfosäure in *o*-Bromsulfosäure übergeht, so ist sie, entgegen einer Angabe von Borns (*Ann. d. Chem.* 187, 372) als *p*-Bromanilin-*m*-sulfosäure, analog der obigen Chloranilinsulfosäure, aufzufassen. Die aus ihr erhaltene Chlorbromsulfosäure ist mit der eingangs erwähnten Säure isomer und hat die Constitution $\text{Cl}, \text{SO}_3\text{H}, \text{Br} = 1, 3, 4$. Uebrigens krystallisirt auch die *p*-Bromanilinsulfosäure in drei verschiedenen Formen, welche denen der *p*-Chloranilinsulfosäure ganz ähnlich sind.

Foerster.

Bemerkungen über Anhydride von Sulfosäuren, von H. E. Armstrong (*Proc. Chem. Soc.* 1892, 41). Wird *p*-Chlorbrombenzol mit reiner Schwefelsäure sulfonirt, so entsteht eine Sulfosäure (vergl.

das vorhergehende Referat); wendet man aber rauchende Schwefelsäure von 20 pCt. SO_3 -Gehalt an, so entsteht hauptsächlich das mikrokristallinische Anhydrid jener Sulfosäure, welches dem von Rosenberg (vergl. *diese Berichte* XIX, 653) erhaltenen Dibrombenzolsulfosäureanhydrid ganz ähnlich ist. Vergleicht man *p*-Dichlor-, *p*-Chlorbrom- und *p*-Dibrombenzol in Bezug auf die Leichtigkeit, mit welcher sie in Sulfosäureanhydride übergehen, so nimmt dieselbe von der ersten der genannten Verbindungen nach der letzten hin zu. Das Anhydrid entsteht wahrscheinlich secundär durch Einwirkung von SO_3 auf die primär gebildete Sulfosäure; in der That liess sich dibrombenzolsulfosaures Kalium durch rauchende Schwefelsäure in das entsprechende Anhydrid verwandeln. Offenbar liegen bezüglich der Leichtigkeit der Anhydridbildung die Verhältnisse bei den Sulfosäuren ähnlich wie bei den Carbonsäuren.

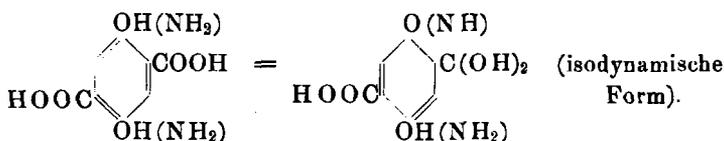
Foerster.

Ueber den Ursprung der Färbungen. Die Constitution der gefärbten Nitroverbindungen, von H. E. Armstrong (*Proc. Chem. Soc.* 1892, 101). Nach der Ansicht des Verfassers kann man ganz allgemein behaupten, dass, wenn eine organische Verbindung gefärbt ist, dies auf ihre »chinonoïde« Constitution zurückzuführen ist; diese Regel hat durchgehends Gültigkeit, so dass die Formel einer gefärbten Substanz auf's Neue zu prüfen ist, wenn dieselbe der Regel nicht entspricht. Dabei ist unter der Bezeichnung »chinonoïde« Constitution auch diejenige des Benzils mit inbegriffen; ferner ist es für das Zustandekommen gefärbter Verbindungen wesentlich, dass bei geschlossener Kette wenigstens eines der chinonoïden Kohlenstoffatome mit einem dyadischen Radical verbunden ist, und dass der Ring selbst ungesättigt ist; die Gegenwart zweier Ortho- oder Paracarbonylgruppen in einem gesättigten Ringe bedingt keine Färbung. Unter den Farbstoffen fällt zunächst die Klasse der Nitroverbindungen auf, insofern sie der obigen Regel nicht zu entsprechen scheint. Indessen sind, wie bekannt, nicht alle Nitroverbindungen gefärbt; geht man von reinen Materialien aus, und befolgt man die Vorsicht, die Phenolverbindungen zu entfernen, welche häufig auch bei der Nitrirung von Kohlenwasserstoffen auftreten, so erhält man manche Verbindungen rein weiss, welche man gewöhnlich als gelb beschrieben findet. So ist beispielsweise das flüchtige Orthonitrophenol gelb, während das nicht flüchtige Paranitrophenol weiss ist. Solche Unterschiede können nicht auf blosse Stellungsisomerie zurückgeführt werden; es erscheint daher gerechtfertigt, dem Orthonitrophenol eine chinonoïde Formel zu zuertheilen, indem der Wasserstoff der OH-Gruppe an NO_2 unter Bildung von NO_2H herantritt, und so ein Chinonorthonitroxim zu Stande kommt. Die Ansicht, dass Ortho- und Paranitrophenol strukturisomer und nicht nur stellungsisomer sind, wird dadurch gestützt

dass die Methyl-derivate beider ungefärbt und gleichzeitig beide in demselben Maasse mit Wasserdämpfen flüchtig sind. Da die Metall-derivate des Paranitrophenols gefärbt sind, so muss dasselbe, wenn es in jene übergeht, seine Struktur im Sinne obiger Darlegung ändern. Chinonformeln sind aber nur bei Ortho- und Paraverbindungen möglich, folglich müssten alle Metanitroverbindungen ungefärbt sein. Es ist dem Verfasser aber nicht gelungen, farbloses Metanitrophenol darzustellen. Aehnliche Umlagerungen, wie sie für Ortho- und Paranitrophenol möglich erscheinen, können auch bei den aliphatischen Nitrokohlenwasserstoffen vorkommen, welche in mehrfacher Hinsicht als Nitroxime aufgefasst werden können. Auch für die Erklärung der Reactionen mancher anderen Verbindungen kann die Annahme von Umlagerungen in dem oben gegebenen Sinne von Nutzen sein; eine solche ist auch schon mehrfach gelegentlich von anderen Forschern herangezogen worden.

Foerster.

Der Ursprung der Färbungen; Färbungen als ein Zeichen isodynamischer Umlagerung; Existenz isodynamischer Säuren, von H. E. Armstrong (*Proc. Chem. Soc.* 1892, 103). Die Anwendung der im vorhergehenden Referat gegebenen Regel führt zu der Annahme, dass öfters sogenannte »isodynamische« Umlagerungen stattfinden. So können die gefärbten *p*-Dioxy- oder *p*-Diamidoterephtalsäuren oder die entsprechenden Derivate der Pyromellithsäure nicht als in der durch diese Namen bezeichneten Weise constituirt gelten; es hindert nichts sie durch isodynamische Umlagerung in chinonoide Formen übergegangen zu denken, wie es folgende Formeln zeigen:



Aehnliche Ueberlegungen sind schon von Hantzsch und Herrmann (*diese Berichte* XX, 2800) angestellt worden, und Verfasser kann die von v. Baeyer (*Lieb. Ann.* 245, 189) gegen jene Ansicht erhobenen Bedenken nicht theilen. Zur Kennzeichnung des Verhaltens solcher zu isodynamischen Umlagerungen geneigter Säuren kann der Umstand dienen, dass die Aethyläther der Diamidoterephtalsäure und -pyromellithsäure roth sind, während sie mit Säuren farblose Salze geben; die letzteren also verwandeln die chromophore Gruppe C(NH) . C(OH)(OC₂H₅) in C(NH₂ . HCl) . COOC₂H₅. Mit Hülfe der erwähnten Hypothese können manche Eigenthümlichkeiten erklärt werden. So wird Orthomethoxynitrophenol, welches sonst ungefärbt ist, in geschmolzenem Zustande gelb; man braucht dies nicht durch

Anwesenheit von Verunreinigungen oder durch eine geringe Zersetzung zu erklären, sondern kann sich denken, dass in der Hitze isodynamische Umlagerung eintritt. Wenn ferner die Silberverbindungen von Nitrophenolen häufig viel tiefere Färbungen zeigen, als die entsprechenden Kaliumverbindungen, oder wenn Joddiorthonitrophenol tief roth, das analoge Chlorphenol aber nur hellroth ist, so kann dies daher kommen, dass gleichzeitig die gefärbten und die farblosen Formen vorhanden sind, und letztere bald überwiegen, bald aber auch dies nicht thun. Es würden dann in dem einen Falle das Silber, mehr als das Kalium, im anderen das Jod mehr als das Chlor die isodynamische Umlagerung begünstigen.

F oerster.

Physiologische Chemie.

Untersuchungen über die Ptomaine bei einigen Infectiouskrankheiten, von A. B. Griffiths (*Compt. rend.* 114, 1382—1384). Verfasser hat aus dem Harne Rotzkranker eine giftige, krystallisirte Base $C_{15}H_{10}N_2O_6$, und aus dem Harne Lungenkranker eine krystallisirte Base $C_{20}H_{26}N_2O_3$, welche die Drehung $[\alpha]_D = +23.5^\circ$ zeigt, gewonnen.

Gabriel.

Fixirung des Ammoniakstickstoffs durch Stroh, von de Vogué (*Compt. rend.* 115, 25—26). Durch Benetzen mit dem ammoniakhaltigen Gaswasser wird die Fruchtbarkeit der Felder erhöht. Um nun während der Zeit, in welcher eine Berieselung nicht angängig ist, den Stickstoff der Gaswässer in einer für die Düngung geeigneten Form aufzuspeichern, hat Verfasser trocknes Stroh und Spreu mit Gaswasser getränkt: dabei entwickelte sich reichlich Kohlensäure, während die Temperatur über 100° stieg; die ablaufende Flüssigkeit war tief schwarz gefärbt und wurde täglich auf die Masse zurückgegossen. Letztere hatte am dreiunddreissigsten Tage ihren höchsten Stickstoffgehalt mit 0.68 pCt. erreicht. Bester natürlicher Dünger enthält höchstens 0.4—0.5 pCt. Stickstoff.

Gabriel.

Ueber Hämoocyanin, von Léon Frédéricq (*Compt. rend.* 115, 61). Die Angaben, welche F. Heim (*diese Berichte* XXV, Ref. 512) im Gegensatz zu dem Autor, Krukenberg, Halliburton und