

$R_2O$ . Giebt man aber mehr Aluminiumchlorid hinzu, so bleibt Aluminium im Rückstande in Verbindung mit Kieselsäure, z. B.  $3 SiCl(OR)_3 + 3 AlCl_3 = Si_3Al_2O_9 + 9 RCl + AlCl_3$  oder  $= 3 (SiO_3AlCl) + 9 RCl$ . Die Zersetzung des Orthokieselsäureäthers durch Chloraluminium erfolgt dagegen genau im Verhältnisse der Mengen des angewandten Aluminiumchlorides. Das Verhältniss  $Si:Al = 3:1$  erlaubt noch vollständige Zersetzung entsprechend der Formel:  $6Si(OR)_4 + 2AlCl_3 = (SiO_2)_6Al_2O_3 + 6RCl + 9R_2O$ . Sobald die Menge des Chlorides nur um ein geringes vermindert wird, bleibt ein Theil des Aethers unzersetzt, mit sehr kleinen Mengen Chloraluminiums wird nur eine verschwindend geringe Zersetzung erzielt. Dieses Verhalten erklärt sich dadurch, dass die scheinbare Contactwirkung bei den Chlorokieselsäureäthern durch die stetige Regeneration von Aluminiumchlorid durch Chlorkieselsäureäther zu Stande kommt. Der Tetraäthyläther enthält kein Chlor, deshalb kann Chloraluminium nicht wieder erzeugt werden und sonach nur im Verhältniss der angewandten Menge wirken.

Schertel.

**Atomgewicht des Boron**, von A. W. Ramsay und Emily Aston (*Chem. News* 66, 72). Die angewandten Methoden waren 1) Bestimmung des Krystallwassers in dem aus reinen Materialien dargestellten Borax. 2) Umwandlung des wasserfreien Natriumborates in Natriumchlorid durch Destillation mit Salzsäure und Methylalkohol und Wägung des Chlornatriums. Die erste Methode ergab  $B = 10.921$ , die zweite in zwei Versuchsreihen 10.952 und 10.966 ( $O = 16$ ,  $Na = 23.05$ ,  $Cl = 35.45$ ).

Schertel.

**Ueber die Jodide des Schwefels**, von H. Mc.Leod (*Chem. News* 66, 111). Aus dem von Landolt (*Lieb. Ann.* 110, 116) dargestellten Jodid  $SJ_6$  verflüchtigt sich im Vacuum, wie an freier Luft das Jod, fast reinen Schwefel zurücklassend. An Natriumhydroxyd giebt es nur Jod ab, die Lösung zeigt keine Reaction auf Schwefelsäure, auch durch Jodkaliumlösung wird es in Jod und Schwefel getrennt. Dasselbe kann also nicht als chemische Verbindung, sondern nur als mechanische Mischung beider Elemente betrachtet werden. Gleiches gilt von Guthrie's Jodid  $S_2J_2$ , welches gegen Reagentien das nämliche Verhalten zeigt, wie vorher beschrieben.

Schertel.

## Organische Chemie.

**Zur Kenntniss der zweifach gebromten Bernsteinsäuren**, von W. Lossen (*Lieb. Ann.* 272, 127—139). Während Fumarsäure durch Bromaddition in Dibrombernsteinsäure und durch Oxydation in

Traubensäure übergeht, wird Maleinsäure unter analogen Bedingungen in Isodibrombernsteinsäure bzw. Mesoweinsäure verwandelt. Die beiden dibromirten Säuren werden ferner durch Einwirkung von Basen oder Wasser in Weinsäuren übergeführt: und zwar sollte man nach dem Vorangehenden erwarten, dass Dibrombernsteinsäure zu Traubensäure, dagegen Isodibrombernsteinsäure zu Mesoweinsäure wird. Diese Erwartung hat sich jedoch durch die bisher vorliegenden Angaben nicht bestätigt, denen zufolge Dibrombernsteinsäure in Mesoweinsäure (neben Traubensäure) und Isodibrombernsteinsäure in Traubensäure übergeht. — Verfasser hat deshalb die Einwirkung von Basen und Wasser auf die beiden bromirten Säuren nochmals untersucht und theilt zunächst seine Beobachtungen mit, welche die Einwirkung von 4 Aeq. Basis (Natron, Kali, Baryt, Kalk) auf 2 Aeq. der dibromirten Säuren in wässriger Lösung betreffen. Diese Versuche haben ergeben, dass die Reaction nicht entsprechend der Gleichung  $C_4H_2Br_2O_4Na_2 + 2NaOH = C_4H_4O_6Na_2 + 2NaBr$  verläuft, sondern dass sich mit grösster Leichtigkeit und unter Umständen glatt Acetylendicarbonsäure bildet, gemäss der Gleichung:  $C_4H_2Br_2O_4Na_2 = C_4O_4Na_2 + 2H_2O + 2NaBr$ . — Beim Kochen neutraler dibrombernsteinsaurer Salze mit Wasser wird ein nicht unerheblicher Antheil in Brommetall, Aldehyd und Kohlensäure zerlegt.

Gabriel.

**Ueber die Darstellung von Acetylsilber aus Acetylendicarbonsäure**, von W. Lossen (*Lieb. Ann.* 272, 139—141). Das nach vorangehender Abhandlung leicht darstellbare acetylendicarbonsaure Natrium (welches durch Alkohol von dem gleichzeitig entstandenen, alkohollöslichen Bromnatrium befreit werden kann) liefert quantitativ Acetylsilber, wenn man die heisse Lösung mit Silbernitratlösung versetzt.

Gabriel.

**Ueber die Sandmeyer'sche Reaction und über die Darstellung von *o*-Chlortoluol**, von Hugo Erdmann (*Lieb. Ann.* 272, 141—147). Zwei Nebenreactionen sind es, welche unter ungünstigen Bedingungen die Ausbeute bei der Sandmeyer'schen Reaction (I.  $C_6H_5N_2Cl = N_2 + C_6H_5Cl$ ) herabdrücken können, nämlich die Phenolbildung (II.  $C_6H_5N_2Cl + H_2O = N_2 + HCl + C_6H_5OH$ ) und die Bildung von Azoverbindungen (III.  $2C_6H_5N_2Cl + Cu_2Cl_2 = C_6H_5N_2C_6H_5 + N_2 + CuCl_2$ ). Reaction II tritt ein, wenn der Diazokörper zerfällt, bevor sich seine Kupferchlorürverbindung bilden konnte: dies ist der Fall, wenn das Amin in zu concentrirter Lösung unter nicht genügender Kühlung oder ohne fleissiges Umrühren diazotirt wird, oder wenn die Diazolösung zu langsam in die Kupferlösung einläuft. Reaction I verläuft prompt und glatt nur oberhalb einer für jeden Diazokörper bestimmten Temperatur: letztere liegt z. B. für das gelbe Diazobenzolkupferchlorür bei ca. 0°, für das rothbraune *o*-Diazotoluolkupferchlorür bei ca. 27°, für die entsprechende gelbbraune

*p*-Verbindung bei ca. 30—40° und für das chamoisfarbene 5-Diazo-2-chlorbenzaldehydkupferchlorür bei 40—45° (vergl. die folg. Abhdlg.). Verfasser hat auf diesem Wege (s. die genauen Angaben im Orig.) aus *o*-Toluidin 70 pCt. der theoretischen Ausbeute an *o*-Chlortoluol erhalten.

Gabriel.

**Ueber die Darstellung und Nitrirung des *o*-Chlorbenzaldehyds**, von Hugo Erdmann (*Lieb. Ann.* 272, 148—156). Zur Darstellung von *o*-Chlorbenzalchlorid wird durch eine Mischung von 750 g trockenem *o*-Chlortoluol und 23 g Phosphorpentachlorid<sup>1)</sup> im hellen Tageslicht ein trockner Chlorstrom eingeleitet, und zwar mit Hülfe eines Glasrohrs, dessen unteres Ende eine mit vielen kleinen Löchern versehene Kugel bildet. Das Product (1 Th.) wird in 4 Th. einer Mischung von gleichen Theilen Vitriolöl und rauchender 10 pCt. Anhydrid enthaltender Schwefelsäure eingegossen, worauf sich unter Wärmebindung und Austritt von Chlorwasserstoff *o*-Chlorbenzaldehyd bildet, den man nach 6stündigem Rühren des Gemisches und darauf folgendes Eingiessen der Lösung auf Eis als Oel gewinnt, dann trocknet und fractionirt. Dieser Aldehyd (70 g) wird in 160 ccm Vitriolöl gelöst, auf 10° abgekühlt und mit einer Mischung von 44 g gelber rauchender Salpetersäure und 80 ccm Schwefelsäure allmählich versetzt, wobei die Wärme nicht über 16° steigen soll; dann giesst man das Ganze auf Eis: es fällt 5-Nitro-2-chlorbenzaldehyd (aus Chloroform-Ligroin in Nadeln resp. Täfelchen vom Schmp. 80°), sein Oxim schmilzt bei 147—148°. Durch Reduction zur Amidoverbindung und darauf folgende Behandlung nach der Sandmeyer'schen Methode (s. die vorangehende Abhdlg.) ging der Nitrokörper in 2,5-Dichlorbenzaldehyd (*diese Berichte* 24, Ref. 21) vom Schmelzpunkt 58° über.

Gabriel.

**Birotaion und Hydrazonbildung bei einigen Zuckerarten**, von Hermann Jacobi (*Lieb. Ann.* 272, 170—182). Zur Erklärung der Birotaion nimmt man an, entweder, 1) dass die activen Körper in zwei Modificationen existiren, einer krystallinischen und einer amorphen, welche erstere in Lösung allmählich in letztere mit verändertem Drehvermögen übergeht; oder 2), dass einfache Moleküle zu Molekülcomplexen verschiedener Ordnung zusammentreten; oder 3) dass die betr. Substanzen mit dem Lösungsmittel Verbindungen eingehen, also z. B. mit Wasser Hydrate bilden, welche eine andere Drehung zeigen als die ursprüngliche Substanz. Verfasser hat auf E. Fischer's Veranlassung an Glucose, Galactose und Rhamnose die Beziehungen zwischen der Birotaion und Bildung der Hydrazone

<sup>1)</sup> PCl<sub>5</sub> ist ein ausgezeichnete Chlorüberträger für Toluol und alle Chlortoluole, der den Eintritt des Chlors in die Seitenkette wesentlich erleichtert.

optisch geprüft, wobei sich ergab, dass der chemische Process beim frisch gelösten Zucker (besonders beim Traubenzucker) allemal rascher verläuft, als in älteren Lösungen. Diese Beobachtungen widersprachen offenbar den Annahmen 1) und 2), erklären sich dagegen ungezwungen nach Annahme 3) d. h. durch Hydratbildung. Letztere könnte bei der Glucose und Galactose an der Aldehydgruppe stattfinden. Bei der Rhamnose müsste man dagegen die Entstehung eines complicirteren Hydrates annehmen. Derselben allerdings etwas gezwungenen Voraussetzung bedarf es auch, um das optische Verhalten des Zuckers selbst nach diesem Princip zu erklären. Wie Verf. zeigt, besitzt krystallisirte Rhamnose  $C_6H_{12}O_6 \cdot H_2O$  im Gegensatz zum amorphen Anhydrid oder bloß geschmolzenen Hydrat in wässriger Lösung Birotation: ihre Enddrehung ist aber gleich der unveränderlichen Drehung der beiden amorphen Modificationen. In alkoholischer Lösung zeigen dagegen sowohl der krystallisirte Zucker wie das amorphe Anhydrid Birotation, und die in beiden Fällen gleiche Enddrehung ist verschieden von derjenigen in wässriger Lösung: wahrscheinlich entsteht hier ein Alkoholat. — Im Folgenden sind die beobachteten Drehungsvermögen  $[\alpha]_D^{20}$  zusammengestellt, welche für den Endzweck der vorliegenden Untersuchung ermittelt werden mussten: Glucosephenylhydrazon (Schmp. 113—115°): Anfangsdrehung (nach 10 Minuten) =  $-13.5^\circ$ , Enddrehung (nach 12—15 Stunden) =  $-46.9^\circ$ . — Galactosephenylhydrazon: =  $-21.6^\circ$ ; keine Birotation. — Rhamnosephenylhydrazon: =  $54.2^\circ$ ; keine Birotation. — Für Rhamnose selbst ergaben sich, auf wasserfreien Zucker  $C_6H_{12}O_6$  bezogen, folgende Werthe:

	Krystallisirte Rhamnose in Wasser	Rhamnose in Alkohol	Amorphe, wasserfreie Rh. in Wasser	Rh. in Alkohol
Anfangsdrehung:	$-5.6^\circ$	$-12.6^\circ$	$+8.7^\circ$	$+3.4^\circ$
Enddrehung:	$+9.2^\circ$	$-10.0^\circ$	$+8.7^\circ$	$+9.0^\circ$

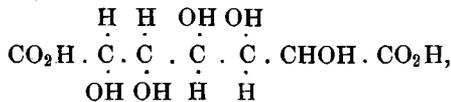
Gabriel.

Ueber die optischen Isomeren der d-Mannoheptonsäure, d-Mannoheptose und des Perseits, von W. St. Smith (*Lieb. Ann.* 272, 182—190). E. Fischer und Passmore (*diese Berichte* 23, 2226) haben aus natürlichem Mannit eine Reihe kohlenstoffreicherer Zucker nebst Derivaten bereitet und vorausgesagt, dass man aus l-Mannose die optischen Antipoden jener Producte gewinnen könne. Diese Voraussage wird durch vorliegende Untersuchung für die Körper  $C_7$  völlig bestätigt. Verf. hat nach bekannten Methoden die Säure, den Zucker und den 7werthigen Alkohol der l-Reihe bereitet und mit den bekannten d-Verbindungen combinirt. Bei der Mehrzahl der so gewonnenen inactiven Körper kann man zweifeln,

ob racemische Producte oder mechanische Gemenge activer Körper vorliegen; nur beim i-Mannoheptit oder inactiven Perseit wird die Racemie durch den höheren Schmelzpunkt sichergestellt. l-Mannoheptonsäurelacton,  $C_7 H_{12} O_7$ , löst sich leicht in Wasser, schwer in Alkohol, reagirt neutral, schmilzt bei  $153-155^\circ$ , hat  $[\alpha]_D^{20} = +75.15^\circ$ , liefert ein Hydrazid,  $C_{13} H_{20} N_2 O_7$  (Schmp. ca.  $220^\circ$  u. Zerf.), und giebt mit der entsprechenden d-Verbindung das i-Mannoheptonsäurelacton in Nadeln vom Schmp.  $85^\circ$ , aus welchem das Salz  $(C_7 H_{13} O_8)_2 Ca + H_2 O$  (Prismen) und das Hydrazid,  $C_{13} H_{20} N_2 O_7$  (Nädelchen vom Schmp.  $225^\circ$  u. Zerf.) bereitet wurde. l-Mannoheptose, ein weisses, an der Luft zerfliessliches Pulver, wird aus dem l-Lacton (s. oben) durch Reduction gewonnen, liefert ein Hydrazon (Nadeln, Schmp.  $196^\circ$  u. Zerf.) und ein Osazon,  $C_{19} H_{24} N_4 O_5$  (gelbe Nadeln, Schmp.  $203^\circ$  u. Zerf.), und paart sich mit der entsprechenden d-Verbindung zu i-Mannoheptose, einem farblosen Syrup, aus welchem ein Hydrazon (Schmp.  $175-177^\circ$  u. Zerf.) und ein Osazon,  $C_{19} H_{24} N_4 O_5$  (gelbe Nadeln vom Schmp.  $210^\circ$  u. Zerf.) bereitet wurde. l-Mannoheptit, aus der l-Mannoheptose, krystallisirt, schmilzt bei  $187^\circ$  und combinirt sich mit d-Mannoheptit in Tafeln vom Schmp.  $203^\circ$ , welcher auch durch Reduction von i-Mannoheptose gewonnen werden konnte.

Gabriel.

Ueber einige Derivate der d-Mannoheptonsäure, von Gerhard Hartmann (*Lieb. Ann.* 272, 190—197). Das Lacton der genannten Säure wurde nach Fischer und Hirschberger (*diese Berichte* 22, 371) in einer Ausbeute von 87.4 der Theorie aus d-Mannose und Blausäure bereitet. Es liefert krystallisirte Calcium-, Baryum-, Strontiumsalze ( $[C_7 H_{13} O_8]_2 R$ ). Aus seinem Strychnin- und Brucinsalz (letzteres hat die Formel  $C_{23} H_{26} N_2 O_4 \cdot C_7 H_{14} O_8 + 1$  oder  $\frac{1}{2} H_2 O$ , Schmp.  $161^\circ$ ) wird das Lacton unverändert regenerirt, ist also nicht etwa ein Gemisch von Stereoisomeren, wie sie bei Synthesen mit Blausäure wiederholt beobachtet worden sind (vergl. E. Fischer, *diese Berichte* 25, Ref. 737). Die Säure wird durch Salpetersäure oxydirt zur Pentoxypimelinsäure,



(Syrup), aus welcher das Kalksalz,  $C_7 H_{10} O_9 Ca + 4 aq$  (Krystallpulver), der Ester,  $C_5 H_{10} O_5 (CO_2 C_2 H_5)_2$  (Nadeln vom Schmp.  $166^\circ$ ) und ein Hydrazid,  $C_{13} H_{24} N_4 O_7$  (gelbe Blättchen vom Schmp.  $225^\circ$  u. Zerf.) bereitet wurden.

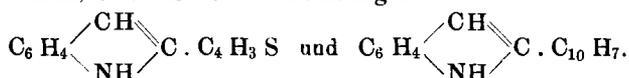
Gabriel.

Lactose- und Maltosecarbonsäure sind von Otto Reinbrecht (*Lieb. Ann.* 272, 197—200) in der üblichen Weise durch Anlagerung von Blausäure etc. aus Milchzucker und Maltose (welche

nach E. Fischer eine Aldehydgruppe enthalten) bereitet worden. Die gewonnenen Säuren ( $C_{13}H_{24}O_{13}$ ) sind amorph und bilden auch amorphe Salze, bestehen deshalb vielleicht aus Gemischen zweier Stereoisomeren. Durch Hydrolyse mit verdünnter Schwefelsäure werden sie in Glucoheptonsäure und Galactose, bezw. Glucose gespalten:  $C_{13}H_{24}O_{13} + H_2O = C_7H_{14}O_8 + C_6H_{12}O_6$ .

Gabriel.

**Ueber Thiënylindol,  $\alpha$ -Naphtylindol und einige Bromderivate der Indole**, von Rudolph Brunck (*Lieb. Ann.* 272, 201—208). Die beiden erstgenannten Indole lassen sich nach E. Fischer's Methode aus den Phenylhydrazonen des Acetothienons,  $CH_3 \cdot CO \cdot C_6H_5S$  bezw. des  $\alpha$ -Acetonaphtons,  $CH_3 \cdot CO \cdot C_{10}H_7$ , durch Schmelzen mit Chlorzink gewinnen, sind also Pr2-Verbindungen:



Pr2-Thiënylindol, hellgelbe Nadelchen vom Schmp.  $162^\circ$ , liefert ein Pikrat (dunkelrothe Blättchen vom Schmp.  $137^\circ$ ), ein Nitrosoderivat,  $C_{12}H_8N_2OS$  (orangerothe Blättchen vom Schmp.  $240$ — $241^\circ$  u. Zerf.), und eine Benzalverbindung,  $C_6H_5CH(C_{12}H_8NS)_2$  (gelbe Blättchen vom Schmp.  $245^\circ$  u. Zerf.). Pr2- $\alpha$ -Naphtylindol, schwachgelbe Nadeln vom Schmp.  $196^\circ$ , giebt ein Pikrat (purpurrothe Schuppen; Schmp.  $179^\circ$ ), eine Nitrosoverbindung (gelbrothe Blättchen, Schmp.  $248^\circ$  u. Zerf.) und eine Benzalverbindung,  $C_{43}H_{30}N_2$  (röthliche Blättchen, Schmp.  $246^\circ$ ). — Bromderivat; 1) des Pr2-Phenylindols:  $C_{14}H_7NBr_6$  (aus Benzol in farblosen Blättchen vom Schmp.  $259$ — $260^\circ$ ; 2) des Pr2-Thiënylindols:  $C_{12}H_5NSBr_6$  (aus Benzol in Blättchen vom Schmp.  $278^\circ$ ); 3) des Pr2-Naphtylindols:  $C_{18}H_9NBr_6$  (hellgelbe Blättchen, Schmp. über  $300^\circ$ ); 4) des Methylketols:  $C_9H_7NBr_4$  (aus Eisessig in gelblichen Nadeln vom Schmp.  $195^\circ$ ).

Gabriel.

**Ueber einige Salze und Derivate des Phenylhydrazins**, von B. Thieme (*Lieb. Ann.* 272, 209—213). Verfasser beschreibt folgende krystallisirten Salze ( $R = C_6H_5N_2H_3$ ):  $R_2 \cdot H_2S_2O_3$ , Schmp. ca.  $113^\circ$  unter Zerfall.  $R_2H_2SO_3$ , Schmp. ca.  $94^\circ$  unter Zerfall.  $RHNO_3$ , Schmp. ca.  $145^\circ$  unter Zerfall.  $R_2H_3PO_4$ , Schmp. ca.  $155^\circ$  unter Zerfall.  $RHF$ , Schmp. ca.  $166$ — $167^\circ$  unter Zerfall.  $R_2HF$  unter theilweiser Zersetzung sublimirbar. Orthophosphorsäuretriphenylhydrazid ( $C_6H_5N_2H_2)_3PO$  (siehe Michaelis, *diese Berichte* 25, Ref. 740) aus  $POCl_3$  (in Aether) bereitet, krystallisirt aus Alkohol in Nadeln und schmilzt bei  $204^\circ$  unter Zersetzung. Aus  $P_2O_5$  (in Aether) und Phenylhydrazin erhält man als feinkörnige Masse ( $C_6H_5N_2H_3)_2P_2O_5$  vom Schmp.  $242$ — $248^\circ$  unter Zerfall. Gabriel.

**Bromirung des Phenylhydrazins**, von Paul Meyer (*Lieb. Ann.* 272, 214—220). Wird Acetonphenylhydrazon (50 g) und Chloro-

form (250 g) unter starker Kühlung allmählich mit 55 g Brom in 100 g Chloroform versetzt, so scheidet sich das Bromhydrat des *o*-Dibromphenylhydrazins ( $N_2H_3 : Br : Br = 1 : 3 : 4$ ) krystallinisch ab. Die Base bildet Nadeln vom Schmp.  $104^{\circ}$ , liefert die Salze R. HCl (Nadeln, Schmp. über  $200^{\circ}$  unter Zerfall),  $R_2H_2SO_4$  (Nadeln), ein Nitrat (Schmp. ca.  $163^{\circ}$  unter Zerfall), ein Pikrat (rothgelbe Tafeln, Schmp. ca.  $132^{\circ}$  unter Zerfall).  $R_2C_2H_2O_4$  (Tafeln, Schmp. ca.  $174^{\circ}$  unter Zerfall), ein Acetylproduct,  $C_8H_8Br_2N_2O$  (aus Alkohol in Nadeln vom Schmp.  $162-163^{\circ}$  unter Zerfall) und ein Benzalproduct,  $C_{13}H_{10}Br_2N_2$  (aus Petroläther in Nadeln vom Schmp.  $123^{\circ}$ ). Da die Base durch Zinn und Salzsäure zu *p*-Bromanilin reducirt wird und verschieden ist von dem aus  $\alpha$ -Dibromanilin ( $N : Br : Br = 1 : 2 : 4$ ) bereiteten *m*-Dibromphenylhydrazin ( $N_2H_3 : Br : Br = 1 : 2 : 4$ ), (aus Petroläther in Nadeln vom Schmp.  $91^{\circ}$ , Acetylproduct vom Schmp.  $146^{\circ}$ ), so kommt ihr die oben angegebene Constitution zu. Das *m*-Dibromphenylhydrazin (und ebenso  $\alpha$ -Dibromanilin) wird durch Zinkstaub und Salzsäure zu *p*-Bromanilin reducirt.

Gabriel.

Zur Frage nach der Constitution der sog. Chinolinammoniumbasen, von W. Roser (*Lieb. Ann.* 272, 221—239). Durch Alkali wird  $C_8H_6O_3 < \begin{matrix} CH : NClCH_3 \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{matrix}$  in  $C_8H_6O_3 < \begin{matrix} CHO \cdot NHCH_3 \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{matrix}$  übergeführt (vergl. Roser, *diese Berichte* 22 und 23); es entsteht also nicht eine Ammoniumbase, sondern es erscheint im Reactionsproduct das Sauerstoffatom vom Hydroxyl zum benachbarten Kohlenstoffatom verschoben, der Ring hat sich geöffnet, ein Aldehyd ist entstanden. Verfasser stellt die These auf, »dass bei den Chinolinalkylhalogenen dieselben Umsetzungen vorkommen, dass also aus denselben Aldehyd- resp. Ketoverbindungen entstehen, und dass dadurch die Eigenthümlichkeiten der sog. Chinolinammoniumbasen ihre Erklärung finden.« Verfasser discutirt die Beobachtungen, welche geeignet erscheinen, die neue Beobachtung zu stützen.

Gabriel.

Einige Benzolsulfamide beschreibt O. Hinsberg (*Lieb. Ann.* 272, 229—234) im Anschluss an eine frühere Mittheilung (*diese Berichte* 24, Ref. 760). Benzolsulfonamidoazobenzol,  $C_{18}H_{15}N_3SO_2$ , aus  $C_6H_5SO_2Cl$  und  $C_6H_5N_2C_6H_4NH_2$ , in gelblichen Nadeln vom Schmp.  $133^{\circ}$ . Dibenzolsulfonbenzidin,  $C_{24}H_{20}N_2S_2O_4$ , aus Benzidin etc., Schmp.  $232^{\circ}$ . Monobenzolsulfonbenzidin entsteht neben dem Vorigen, ist aber im Gegensatz zu diesem löslich in Salzsäure und bildet Nadeln vom Schmp.  $160-161^{\circ}$ . Dibenzolsulfondimethylbenzidin [ $\cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)SO_2C_6H_5$ ] $_2$ , Nadelchen vom Schmp.  $179-180^{\circ}$ . Dibromäthylidibenzolsulfon-*p*-phenyldiamin [ $\cdot C_6H_4 \cdot N(C_2H_4Br)SO_2C_6H_5$ ] $_2$ , entsteht aus Dibenzol-

sulfon-*p*-phenyldiamin (l. c.), Aethylenbromid und Kalilauge und kry-  
stallisirt aus Aethylenbromid in Prismen vom Schmp. 192°. Gabriel.

**Ueber das Anilid der Gallussäure**, von Hugo Schiff (*Lieb. Ann.* 272, 234—238). Gallanilid,  $C_6H_2(OH)_3CONHC_6H_5 + H_2O$ , wird in Blättern oder Nadeln vom Schmp. 207° durch Erhitzen von Anilinsulfid mit Gerbsäure erhalten, liefert ein Triacetylproduct in Nadeln vom Schmp. 101—102°. Anilingallat,  $C_7H_6O_5 \cdot C_6H_5NH_2$ , entsteht, wenn man Anilin und Gallussäure im Wasserbade erhitzt oder in heissem Wasser löst; es bildet sich ferner neben Gallanilid bei der obigen Reaction und schmilzt bei 168° unter Zerfall in seine Componenten.

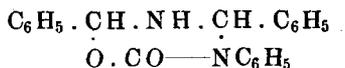
Gabriel.

**Bemerkungen zu Hesse's Abhandlung: »Zur Kenntniss der Cocablätter«**, von C. Liebermann (*Lieb. Ann.* 272, 238—242). Hesse gegenüber (*diese Berichte* 25, Ref. 787) stellt Verfasser seinen Antheil an den in Rede stehenden Untersuchungen fest. Er verwarft sich ferner dagegen, dass seine Truxillsäuren von H. als Cocasäuren neu beschrieben werden.

Gabriel.

**Einwirkung von Phenylisocyanat auf Stickstoffbenzylal-  
doxim**, von Ernst Beckmann und Ernst Fellrath (*Lieb. Ann.* 273, 1—30). Bei der Weiterführung der in *diesen Berichten* 23, 3331 mitgetheilten Untersuchung haben die Verfasser Folgendes gefunden: 1. Das durch Behandlung von *n*-Benzylbenzaldoxim mit Phenylcyanat und nachherige Abspaltung von  $CO_2$  mittelst Natriumalkoholats erhaltliche Product vom Schmp. 100° ist Benzyl-phenyl-benzenylamidin,  $C_6H_5C(NC_6H_5)NHC_7H_7$ . 2. Diese Constitution wird erwiesen durch die Synthese der Base aus Benzylamin und Benzanilidimidchlorid, ferner durch ihr Verhalten bei der Reduction und hydrolytischen Spaltung; sie wird nämlich durch Natriumamalgam in Alkohol zu Benzylamin, Benzylanilin und Anilin reducirt. 3. *o*-Toluidin und Benzylanilin geben mit Benzanilidimidchlorid Verbindungen von analogem Verhalten, nämlich *o*-Tolyl-phenyl-benzenylamidin,  $C_6H_5 \cdot C(NC_6H_5)NHC_7H_7$  (Nädelchen, Schmp. 110°), bezw. Phenylbenzyl-phenyl-benzenylamidin,  $C_6H_5 \cdot C(NC_6H_5)N(C_6H_5)C_7H_7$  (Schmp. 111°), welche zu *o*-Toluidin und Benzylanilin resp. lediglich zu Benzylanilin reducirt werden. 4. Methylbenzylamin giebt mit Benzanilidchlorid die Base (II) Benzylmethyl-phenylbenzenylamidin,  $C_6H_5 \cdot C(NC_6H_5)N(CH_3)C_7H_7$  (Schmp. 67°); diese ist isomer mit dem durch Methylierung des obigen Benzylphenylbenzenylamidins erhältlichen (I) Phenylmethyl-benzylbenzenylamidin,  $C_6H_5 \cdot C(NC_7H_7)N(CH_3)C_6H_5$  (Schmp. 90.5°): Base II wird durch Reduction in Benzylanilin und Methylbenzylamin und durch Salzsäure in Benzoësäure, Anilin und Methylbenzylamin gespalten, während die Base I zu Dibenzylamin und Methylanilin redu-

cirt und durch Salzsäure in Benzoëssäure, Methylanilin und Benzylamin zerlegt wird. 5. Durch Brom wird aus der Base I ( $= C_{21}H_{20}N_2$ ) das Bromhydrat,  $C_{21}H_{19}N_2Br \cdot HBr$  (Schmp. 228 — 229°), erhalten. 6. Abweichend von den früheren Angaben wurde aus Phenylisocyanat und n-Benzylbenzaldoxim zunächst nur ein Körper erhalten, welchem am einfachsten die bereits früher (l. c.) aufgestellte Formel



beigelegt wird.

Gabriel.

Zur Frage über die Ursachen der Isomerie der Fumar- und Maleinsäure, von S. Tanatar (*Lieb. Ann.* 273, 31—55). 1. Die Umwandlung der Fumarsäure in Maleinsäure (anhydrid) wird in guter Ausbeute durch Destillation mit dem gleichen Volumen Phosphorpentoxyd bewirkt. 2. Umwandlung der Maleinsäure in Fumarsäure (siehe *diese Berichte* 23, Ref. 433). 3. Die Einwirkung des Wassers auf Brombernsteinsäure und ihr Kalisalz liefert hauptsächlich nicht Fumarsäure, sondern inactive Aepfelsäure. 4. Die Einwirkung von alkoholischem Kali auf Bromisobernsteinsäure führt zur  $\beta$ -Aethoxyisobernsteinsäure,  $CO_2H \cdot C(O C_2H_5)(CH_3)CO_2H$ , vom Schmp. 111° (vgl. *diese Berichte* 23, Ref. 114 ff.), welche durch Jodwasserstoff in Jodäthyl und Isoäpfelsäure verwandelt wird. 5. Einwirkung von Methylenjodid auf Malonsäureäthyläther in Gegenwart von Natriumalkoholat (siehe *diese Berichte* 23, Ref. 194 ff.)<sup>1)</sup>. 6. Die Einwirkung von Dibromessigsäure auf malonsaures Silber ergibt, wie auch Komnenos (*diese Berichte* 16, 1631) fand, geringe Mengen Fumarsäure. 7. Einige thermochemische Daten über Lävulinsäure: Lösungswärme = — 3.591 cal.; Neutralisationswärme in  $\frac{1}{10}$  normaler Lösung mit Kali [Natron] bei 5.6° [6.4°] = + 13.137 [13.267]; Lösungswärme der Säure in dem zur Absättigung eben nöthigen Volumen  $\frac{1}{10}$  normalen Kalis [Natrons] bei 6.7° [6.6°] = + 9.754 [9.920]. Lösungswärme von  $C_5H_7KO_3$  = 1.498, 1.382; von  $C_5H_7NaO_3$  = 1.368, 1.342. 8. Begriff der dynamischen Isomerie; s. Orig.

Gabriel.

Ueber den Perchlorameisensäureäthyläther und den Perchloroessigsäuremethyläther, von R. Anschütz und W. O. Emery (*Lieb. Ann.* 273, 56—63). Die beiden genannten Ester sind nach Cloëz (1846) identisch, weil sie die gleichen Zersetzungsproducte liefern. Dieser Beweis ist aber nicht bindend. Verfasser haben daher die beiden Körper durch Chloriren von Chlorameisensäureäthyl-

<sup>1)</sup> Die Versuche ad 4 und 5 sind angestellt worden, um eine Säure von der Formel  $CH_2 : C(CO_2H)_2$  zu erhalten, welche Richter für die Maleinsäure empfiehlt.

ester bezw. von Trichloressigsäuremethylester bereitet und in der That von einander verschieden gefunden, wie folgende Zahlen zeigen:

	Schmp.	Sdp. bei 733 mm	Sdp. bei 10mm	$d_{20}^{25}$
$\text{CCl}_3 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CCl}_3$	34°	191—192°	73—74°	1.67331
$\text{Cl} \cdot \text{CO}_2 \text{C}_2\text{Cl}_5$	26—27°	209—210°	83—84°	1.73702

Vgl. hierzu H. Müller's Angaben (*diese Berichte* 23, Ref. 572) über den Perchlorameisensäureester.

Gabriel.

**Beiträge zur Kenntniss der Diglycolsäure und der Thiodiglycolsäure**, von Richard Anschütz und F. Biernaux (*Lieb. Ann.* 273, 64—73). Diglycolsäure wird, in Chloroform suspendirt, durch 1 Mol. Phosphorpentachlorid in das Anhydrid,  $\text{O}[\text{CH}_2\text{CO}]_2\text{O}$  (*diese Berichte* 23, Ref. 735<sup>1</sup>), dagegen durch 2 Mol.  $\text{PCl}_5$  in Diglycolsäuredichlorid,  $\text{O}(\text{CH}_2\text{COCl})_2$ , verwandelt, welches ähnlich dem Succinylchlorid riecht, bei 116° [12 mm] siedet, durch Methyl- resp. Aethylalkohol in die Ester,  $\text{O}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3)_2$  [Tafeln vom Schmp. 36°] resp.  $\text{O}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$  (Sdp. 130° bei ca. 12 mm) und durch Anilin in das Dianilid,  $\text{O}(\text{CH}_2\text{CO} \cdot \text{NH}\text{C}_6\text{H}_5)_2$  (Nadeln vom Schmp. 152°) übergeführt wird. Das Anil,  $\text{O}(\text{CH}_2\text{CO})_2\text{NC}_6\text{H}_5$  (Prismen vom Schmp. 111°) wird aus der entsprechenden Anilsäure (l. c.) und Acetylchlorid erhalten. — Thiodiglycolsäureanhydrid,  $\text{S}(\text{CH}_2\text{CO})_2\text{O}$  (aus Chloroform in Nadeln vom Schmp. 102° und Sdp. 158° [10 mm]), entsteht aus der Thiodiglycolsäure durch Kochen mit Acetylchlorid. Aus derselben Säure und  $\text{PCl}_5$  erhält man das Dichlorid,  $\text{S}(\text{CH}_2\text{COCl})_2$ , welches unter vermindertem Druck destillirt, durch Methylalkohol in den Ester,  $\text{S}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3)_2$ , (Sdp. 135° [11 mm]) und durch Anilin in das Dianilid,  $\text{S}(\text{CH}_2\text{CONHC}_6\text{H}_5)_2$  (Nadeln vom Schmp. 168°) übergeht. Thiodiglycolanil- resp. -*p*-tolilsäure,  $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CONHC}_6\text{H}_5$  (resp.  $\text{C}_7\text{H}_7$ ) vom Schmp. 103° resp. 95° werden aus dem Anhydrid bereitet.

Gabriel.

**Ueber Salicylidbildung**, von Richard Anschütz (*Lieb. Ann.* 273, 73—93; siehe *diese Berichte* 25, 3506).

**Darstellung von reinem Chloroform mittelst Salicylid-Chloroform oder *o*-Homosalicylid-Chloroform**, von Richard Anschütz (*Lieb. Ann.* 273, 94—96). Vgl. *diese Berichte* 25, 3512.

**Ueber die Moleculargrösse von Salicylid und Homosalicylid**, von Richard Anschütz und Georg Schroeter (*Lieb. Ann.* 273, 97—101). Vergl. *diese Berichte* 25, 3511.

Gabriel.

**Beiträge zur Kenntniss der Sulfosäuren des  $\alpha$ -Naphthols**, von M. Conrad und W. Fischer (*Lieb. Ann.* 273, 102—117). Da über die bei directer Sulfurirung des  $\alpha$ -Naphthols entstehenden

<sup>1</sup>) Das Anhydrid siedet unzersetzt bei 240—241° (760 mm).

Producte zahlreiche, einander widersprechende Angaben vorliegen, so haben Verfasser zur Aufklärung der Sachlage einige Versuche angestellt, wobei sie Folgendes fanden: 1. Wird  $\alpha$ -Naphthol (100 g) mit Vitriolöl (180 g) auf  $50^{\circ}$  2 Stunden lang erwärmt, so entsteht wesentlich 1, 2, 4-Naphtholdisulfosäure und nur wenig 1, 2-Naphtholsulfosäure. 2. Aus je 100 g Naphthol und Vitriolöl und 50 g Eisessig bilden sich durch einstündiges Erwärmen auf  $45-55^{\circ}$  etwa 50 pCt. der theoretischen Menge an 1, 2- und 1, 4-Naphtholsulfosäure, die in Form ihrer Kalisalze von einander getrennt werden können; die andere Hälfte des Naphthols hat sich der Reaction entzogen oder ist in Oxy-naphthylmethylketon verwandelt. —

1, 2-Naphtholsulfosäure liefert die Salze  $C_{10}H_6OHSO_3K + \frac{1}{2} aq.$  (löslich zu 2.7 Th. in 100 Th. Wasser von  $18^{\circ}$ ),  $(C_{10}H_6OHSO_3)_2Ba + 1 aq.$   $(C_{10}H_6OHSO_3)_2Pb + 1 aq.$ ; die freie Säure bildet Täfelchen, welche noch nicht bei  $250^{\circ}$  schmelzen. Ihr Kalisalz giebt mit Salzsäure und Kaliumnitrit einen dunkelgelben Krystallbrei von 4-Nitroso-1, 2-naphtholsulfosaurem Kalium,  $C_{10}H_6NO_5SK$ ; das Anilinsalz der nitrosirten Säure verwandelt sich durch Anilin bei  $130-140^{\circ}$  in dunkelrothe, bei  $180^{\circ}$  schmelzende Nadeln von  $C_{22}H_{16}ON_2$  (wahrscheinlich Naphtochinondianilid). Durch Zinnchlorür und Salzsäure wird die nitrosirte Säure zu 4-Amido-1, 2-naphtholsulfosäure (mikroskopische Nadeln) reducirt, welche sich durch Salpetersäure zu Naphtochinonsulfosäure oxydirt, deren Kaliumsalz,  $C_{10}H_6KSO_5 + 1 aq.$ , in goldgelben Blättchen anschießt.

1, 4-Naphtholsulfosäure; ihre Alkalisalze sind in Wasser leicht löslich und werden aus ihrer wässrigen Lösung durch Chlorkalium oder Kochsalz nicht gefällt. (Unterschied von der 1, 2-Säure). Nitroso-1, 4-naphtholsulfosaures Kalium bildet gelbe Blättchen.

Gabriel.

Ueber Anilidosalicylsäure, von R. Dierbach (*Lieb. Ann.* 273, 117 — 126). Aus Amidosalicylsäure ( $OH:CO_2H:NH_2 = 1:2:4$ ) bereitet man Diazosalicylsäure; letztere trägt man in Anilin, welches mit Benzol verdünnt ist, ein, versetzt die rothbraune Lösung, welche sich nach mehrstündigem Stehen an einem warmen Orte gebildet hat, mit dem halben Volumen Aether und filtrirt nach 12stündigem Stehen von einer aus Dianilidobenzochinonanil (Schmp.  $198^{\circ}$ ) und Azophenin (Schmp.  $234^{\circ}$ ) bestehenden Fällung ab; das Filtrat wird mit Wasserdampf behandelt, wobei Aether, Benzol, Anilin, zuweilen auch Salol übergeben; im Destillationsgefäß bleibt neben viel Harz eine wässrige Lösung, aus der sich beim Stehen Anilidosalicylsäure ( $OH:CO_2H:NH\bar{C}_6H_5 = 1:2:4$ ) absetzt. Letztere bildet, durch das Barytsalz ( $\bar{A}_2Ba + 6aq$ ) gereinigt, Nadeln vom Schmp.  $217.5^{\circ}$ , wird durch Eisenchlorid violett und liefert ein krystallisiertes Sulfat  $\bar{A}_2 \cdot H_2SO_4$ . Es gelang nicht, dieselbe Säure aus der Bromsalicylsäure ( $OH:$

$\text{CO}_2\text{H}:\text{Br} = 1:2:4$ ) vom Schmp.  $164^\circ$  zu bereiten, letztere gab vielmehr beim Erhitzen mit Anilin lediglich ein Anilid  $\text{OH} \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{Br} \cdot \text{CONHC}_6\text{H}_5$  (Schmp.  $222^\circ$ ) und ihr Phenyläther (Bromsalol vom Schmp.  $112^\circ$ ) reagierte überhaupt nicht mit Anilin. — Dinitroanilidosalicylsäure,  $(\text{OH})(\text{CO}_2\text{H})\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{NHC}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2$  (ziegelrothe Nadeln vom Schmp.  $272^\circ$ ), entsteht aus Amidosalicylsäure und Dinitrochlorbenzol ( $\text{Cl}:\text{NO}_2:\text{NO}_2 = 1:2:4$ ), wird durch Zinnchlorür zu Diamidoanilidosalicylsäure (analysirt als Sulfat) und durch Schwefelammonium zu Nitramidoanilidosalicylsäure (ziegelrothe Krystalle) reducirt. Letztere geht durch Diazotiren in Nitrophenylazimidosalicylsäure,  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3:\text{N}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})\text{CO}_2\text{H}$ , (Nadeln vom Schmp.  $269^\circ$  u. Zerf.) über.

Gabriel.

**Bemerkungen zu der Abhandlung von Joh. Wislicenus:**  
 »Ueber Bromadditionsproducte der Angelicasäure und Tiglinsäure« (*Lieb. Ann.* 272, 1; vergl. *diese Berichte* 25, Ref. 861), von Rudolf Fittig (*Lieb. Ann.* 273, 127—132). Siehe Original.

Gabriel.

Ueber die Reaction zwischen den Salzen des Hydroxylamins und den Nitriten, von C. Montemartini (*Gazz. Chim.* 22, (2), 304—325). Die durch die Gleichung  $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl} + \text{NaNO}_2 = \text{N}_2\text{O} + \text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O}$  ausgedrückte Reaction verläuft in genügend langer Zeit, dass ihre Geschwindigkeit gemessen werden kann. Es wurde mit molecularen Mengen gearbeitet, und das Hydroxylamin nach der Methode von Meyerinh (*diese Berichte* 10, 1940) bestimmt. Es zeigte sich, dass, wenn man die zu untersuchende Probe stark verdünnt, die Anwesenheit von Nitrit die Bestimmung nicht beeinträchtigt. Die Versuche ergaben, dass bei genügender Verdünnung der Lösung die Geschwindigkeit der genannten Reaction dem für Vorgänge zweiter Ordnung gültigen Gesetze mit genügender Annäherung für Chlorid, Sulfat und Nitrat des Hydroxylamins, sowie für die Nitrite von Li, Na, K, Sr und Ba folgt; nur gegen Ende der Reaction, wenn die Verdünnung, in welcher sich die auf einander reagirenden Körper befinden, sehr gross geworden ist, ändert die Reaktionsgeschwindigkeitsconstante ihren Werth. Dieselbe ist ferner in hohem Maasse abhängig von der Temperatur und von der in der Lösung befindlichen Menge fremder Substanzen. Verfasser bezeichnet als solche für die nach der obigen Gleichung verlaufende Reaction das Chlor-natrium, für die Umsetzung von schwefelsaurem Hydroxylamin und Natriumnitrit das Natriumsulfat. Er findet, dass die Reaktionsgeschwindigkeitsconstante umgekehrt proportional dem Quadrat der Reibungsconstanten der Lösung ist, in welcher die Reaction verläuft. Dieser Satz trifft bei den untersuchten Kochsalzlösungen nur für Concentrationen von 16.5 bis 24.3 pCt. zu, bei Natriumsulfat für 11.5 bis 14.3 procentige Lösungen, während er für alle verdünnteren Lösungen

durchaus nicht stimmt. Verfasser unterlässt dabei den Hinweis darauf, dass der Zusatz der genannten Salze den Dissociationsgrad in der Lösung und dadurch die Reaktionsgeschwindigkeit wesentlich beeinflusst.

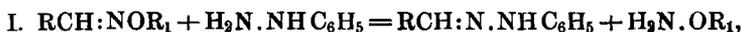
Foerster.

**Ueber das Verhalten des Indols und einiger seiner Derivate in Bezug auf das Raoult'sche Gesetz**, von A. Ferratini und F. Garelli (*Gazz. Chim.* 22, (2), 245—269). Ausführlichere Mittheilung über die bereits aus den *Atti d. R. Acc. d. Lincei* mitgetheilten Versuche (*diese Berichte* 25, Ref. 937).

Foerster.

**Untersuchungen über die Oximidoverbindungen. III. Ueber die Einwirkung des Phenylhydrazins auf einige isomere Aldoxime**, von G. Minunni und G. Corselli (*Gazz. Chim.* 22, 2, 139 bis 149). Aehnlich wie  $\alpha$ - und  $\beta$ -Benzaldoxim durch Einwirkung von Phenylhydrazin in dasselbe Hydrazon des Benzaldehyds übergehen (*diese Berichte* 24, Ref. 562), verhalten sich auch einige andere isomere Aldoxime.  $\alpha$ - und  $\beta$ -Anisaldoxim geben das bei 120—121° schmelzende Hydrazon des Anisaldehyds,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Metanitrobenzaldehyd gehen in das aus Alkohol in rothen Nadeln vom Schmp. 123° krystallisirende Hydrazon des *m*-Nitrobenzaldehyds über, und  $\alpha$ - und  $\beta$ -Cuminaldoxim werden durch Phenylhydrazin in das, lange farblose Nadeln bildende Cuminaldehydhydrazon (Schmp. 124—125°) verwandelt. Die Reaction verläuft zumeist glatt, wenn man gleiche moleculare Mengen von Phenylhydrazin und einem Aldoxim einige Zeit auf dem Wasserbade mit einander erhitzt, nur beim  $\beta$ -Metanitrobenzaldoxim tritt unter diesen Bedingungen eine theilweise Verharzung ein, und bei dem entsprechenden  $\alpha$ -Aldoxim gelangt man nur zu dem gewünschten Ziele, wenn man das Aldoxim mit einer kochenden alkoholischen Lösung von Phenylhydrazin behandelt.

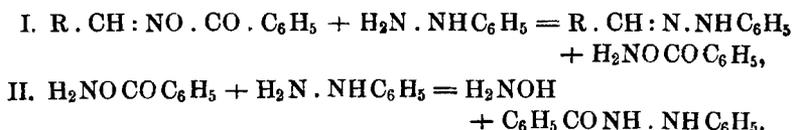
**IV. Ueber eine neue Methode, die Structur der Oximido-Gruppe in den Aethern der Oxime zu bestimmen**, von G. Minunni und G. Corselli (*Gazz. Chim.* 22, 2, 149—164). Während die Reactionen zwischen den isomeren Aldoximen und Phenylhydrazin die gleichen Producte liefert, ist dies für die isomeren Aether der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Oxime nicht der Fall; hier verläuft die Reaction im Sinne der beiden Gleichungen:



Es entsteht also zwar das gleiche Hydrazon, aber je nachdem man es mit dem von einem  $\alpha$ - oder einem  $\beta$ -Aldoxim sich ableitenden Aether zu thun hat, entstehen verschiedene Hydroxylaminderivate.

Die Reaction ist bei den Benzyläthern des  $\alpha$ - und des  $\beta$ -Benzaldoxims, dem Methyläther des  $\alpha$ -Benzaldoxims und des  $\alpha$ -Anisaldoxims verfolgt worden, und geht in den beiden ersten Fällen bei  $80-100^{\circ}$ , in den beiden letzten bei  $150-160^{\circ}$  vor sich.

V. Ueber die Einwirkung des Phenylhydrazins auf die Benzoylderivate einiger  $\alpha$ -Aldoxime, von G. Minunni und G. Corselli (*Gazz. Chim.* 22, 2, 164—173). Die Benzoylderivate von  $\alpha$ -Benzaldoxim,  $\alpha$ -Anisaldoxim und  $\alpha$ -*m*-Nitrobenzaldoxim wurden in der Weise dargestellt, dass man die ätherische Lösung der betreffenden Oxime mit einer ebensolchen Lösung von Benzoylchlorid bei gewöhnlicher Temperatur behandelte und die dabei sich ausscheidenden Krystalle aus Alkohol umkrystallisirte. Die Schmelzpunkte der genannten drei Benzoylverbindungen wurden bei  $101-102^{\circ}$ ,  $109-110^{\circ}$  resp.  $161^{\circ}$  beobachtet. Werden diese Benzoylaldoxime einige Stunden auf dem Wasserbade mit Phenylhydrazin erwärmt, so geht eine Reaction im Sinne der beiden folgenden Gleichungen vor sich:



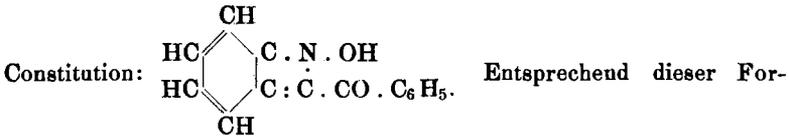
Die Reaction verläuft im gleichen Sinne, wenn man auf 1 Mol. des Benzoylaldoxims ein oder zwei Mol. Phenylhydrazin einwirken lässt. Die entstehenden Hydrazone trennt man vom Benzoylphenylhydrazin dadurch, dass man sie durch kaltes Benzol in Lösung bringt: jenes krystallisirt man aus Alkohol um und erhält es in prismatischen Krystallen vom Schmp.  $168^{\circ}$ .

VI. Ueber die Bildung des Benzonitrils aus  $\alpha$ -Benzaldoxim, von G. Minunni (*Gazz. Chim.* 22, 2, 174—183). Lässt man auf  $\alpha$ -Benzaldoxim in ätherischer Lösung Benzoylchlorid einwirken, so lagert sich durch Einwirkung der zunächst abgespaltenen Salzsäure ein Theil des  $\alpha$ -Benzaldoxims in das  $\beta$ -Oxim um, welches alsdann weiter mit Benzoylchlorid reagirt und Benzoyl- $\alpha$ -benzaldoxim liefert. Geht die Reaction im geschlossenen Gefässe vor sich, so kann die abgespaltene Salzsäure nicht entweichen und bewirkt dann in glatter Weise die Bildung von Benzonitril. Dasselbe geschieht, wenn man einen Strom trockenen Salzsäuregases bei  $-10^{\circ}$  in eine trockene ätherische Lösung von Benzoyl- oder Acetyl- $\alpha$ -benzaldoxim einleitet.

VII. Untersuchungen über die Oxime des Benzils, von G. Minunni und G. Ortoleva (*Gazz. Chim.* 22, 2, 183—190).  $\gamma$ -Benzilmonoxim reagirt mit 2 Mol. Phenylhydrazin bei  $110-120^{\circ}$  und bildet das bei  $223^{\circ}$  schmelzende Osazon des Benzils; das gleiche Product erhält man, wenn  $\alpha$ -Benzilmonoxim und Phenylhydrazin auf

120° erhitzt werden, wobei offenbar das  $\alpha$ -Benziloxim, ähnlich wie beim Erhitzen mit Alkohol auf 100°, zunächst in das  $\gamma$ -Oxim übergeht.  $\alpha$ -Benzildioxim giebt bei 150 — 160° mit Phenylhydrazin nur sehr kleine Mengen von Benzilosazon; bei 170° indessen verwandelt sich die  $\alpha$ -Verbindung zuvörderst in das  $\beta$ -Benzildioxim, welches dann einfach ein Mol. Phenylhydrazin addirt und die bereits bekannte, bei 149° schmelzende Verbindung  $(C_6H_5)_2(C.NOH)_2H_2NNHC_6H_5$  liefert.

**VIII. Ueber die chemische Structur der isomeren Aldoxime und Ketoxime**, von G. Minunni (*Gazz. Chim.* 22, 2, 191 — 212). Aus seinen und seiner Mitarbeiter Versuchen über Aldoxime und Ketoxime hebt Verfasser besonders diejenigen hervor, durch welche er zeigte, dass Benzoyl- und Acetyl- $\alpha$ -aldoxim durch gasförmige Salzsäure glatt bei niederer Temperatur in Benzonitril übergehen. Dass dabei nicht etwa eine Umlagerung in  $\beta$ -Benzaldoxim vorangegangen sei, wird aus Folgendem geschlossen: die Reaction verläuft bei niederer Temperatur und bei Gegenwart von Salzsäure, welche bekanntlich die Benzoyl- und Acetyl-derivate der  $\beta$ -Oxime in solche der  $\alpha$ -Oxime umwandelt. Es geht z. B.  $\beta$ -Benzaldoxim durch Benzoyl- bzw. Acetylchlorid in Benzoyl- bzw. Acetyl- $\alpha$ -benzaldoxim, und Acetyl- $\beta$ -benzaldoxim durch gasförmige Salzsäure in die isomere  $\alpha$ -Verbindung über. Dies ist das experimentelle Material, durch welches der Verfasser glaubt, die auf Grund sehr zahlreicher That-sachen aufgestellten und in ihren Folgerungen in weitem Umfange bestätigten (vergl. *diese Berichte* 25, 2164) stereochemischen Theorien über die Isomerie der Oxime von Hantzsch und Werner und von V. Meyer und Auwers ohne Weiteres verwerfen zu dürfen. Die von den letzten beiden Forschern angeführten Gründe für die Structuridentität der Benziloxime (*diese Berichte* 24, 3269) werden in oberflächlicher Betrachtung als ungenügend hingestellt und dafür entsprechend den früheren Anschauungen des Verfassers (*diese Berichte* 24, Ref. 561 und 833) und der Claus'schen Ansicht (*diese Berichte* 25, Ref. 123, 508 und 668) die Structurverschiedenheit der isomeren Oxime behauptet. Die Formeln des Verfassers weichen in mehreren Punkten von den Claus'schen ab; die Einzelheiten dieser Betrachtungen, zumal der speculativen Darlegungen über die Isomeren der Ketoxime lassen sich im Auszuge nicht gut wiedergeben. Es soll nur bemerkt werden, dass die oben mitgetheilte Bildung des Benzildihydrazons aus  $\gamma$ -Benzilmonoxim mit der von Claus für letzteres aufgestellten Formel eines Nitrosooxystilbens nicht zu vereinbaren ist; das  $\gamma$ -Benziloxim kann danach keine andere Formel haben als  $C_6H_5.C.(NOH).CO.C_6H_5$ , welche ja Claus dem  $\alpha$ -Benzilmonoxim zuertheilt. Letzteres besitzt nach der Ansicht des Verfassers die



mulirung der Benzilmonoxime erleiden auch die von Claus aus jenen abgeleiteten Formeln der Benzildioxime durch den Verfasser mehrfache Veränderungen. Foerster.

Ueber die chemische Structur der isomeren aliphatischen Oxime. Antwort an die Herren A. Hantzsch u. V. Meyer, von G. Minunni (*Gazz. Chim.* 22, 2, 431—433). Seine Ansichten über die Structurverschiedenheit der aromatischen Oxime (vergl. das vorhergehende Referat) dehnt Verfasser auch auf die aliphatischen Oxime aus. Wie bereits erwähnt (*diese Berichte* 24, Ref. 833), sieht er ganz allgemein in dem Vorhandensein einer Kette X : C : C : X Grund und Möglichkeit einer isomeren Umlagerung, durch welche

der Ring  $\begin{array}{c} \text{C} \cdot \text{X} \\ \cdot \cdot \\ \text{C} \cdot \text{X} \end{array}$  zu Stande kommt, und hält auch an dieser Theorie

fest, obwohl nach derselben vier verschiedene Dioximidobernsteinsäuren oder drei isomere Dioximidopropionsäuren existiren müssten, entgegen den bisher bekannt gewordenen Thatsachen. Der von Hantzsch und Miolati (*diese Berichte* 25, 1696, *Zeitschr. f. phys. Chem.* 10, 1) auf Grund der Untersuchung der Affinitätsconstanten der isomeren Oximidosäuren erbrachte Beweis, dass die letzteren die Carboxylgruppe und nicht, wie die Auffassungen des Verfassers verlangen, eine Isocarboxylgruppe enthalten und zwar in der Art:

$\begin{array}{c} \cdot \text{C} : \text{C} \cdot \text{OH} \\ \text{HON} \cdot \text{O} \end{array}$ , erscheint dem Verfasser nicht einwandfrei, da die

Affinitätsconstanten der Isodehydracetsäure und der Dehydracetsäure, sowie der Rhodanessigsäure und des Dioxythiazols, welche von den genannten Forschern zum Vergleich herangezogen werden, auch aus dem Grunde so ausserordentlich verschieden sind, weil die genannten Isomeren überhaupt eine wesentlich verschiedene Constitution haben, was von den Oximidosäuren nicht gesagt werden kann. Schliesslich wendet sich Verfasser gegen eine Bemerkung von V. Meyer (*diese Berichte* 25, 1500). Foerster.

Ueber eine neue Darstellungsmethode des Benzoësäureanhydrids und über den Vorgang bei der Bildung der Dehydracetsäure aus Acetylchlorid, von G. Minunni (*Gazz. Chim.* 22, 2, 213—217). Dennstedt und Zimmermann (*diese Berichte* 19, 75) erhielten, als sie Acetylchlorid mit Pyridin behandelten und das dabei entstehende krystallisirte Product mit Wasser zersetzten, Dehydracetsäure. Wird Benzoylchlorid mit Pyridin in ätherischer

Lösung behandelt, so fällt eine weisse krystallisirte Substanz, welche leicht durch Wasser wieder in Benzoylchlorid und Pyridin zerlegt wird. Arbeitet man bei gewöhnlicher Temperatur ohne Lösungsmittel, so färbt sich das anfangs gelbe Flüssigkeitsgemisch erst braun, dann rothviolett und schliesslich tief braun, und es scheiden sich nach einiger Zeit Krystalle ab. Sowohl diese wie der flüssig bleibende Antheil des Reactionsproductes werden durch Wasser in Pyridin und Benzoësäureanhydrid gespalten. Die Ausbeute an reinem Product von letzterer Substanz beträgt etwa 78 pCt. der Theorie. Der Vorgang ist der, dass sich zunächst ein Additionsproduct,  $C_6H_5\overset{V}{N}.ClCO C_6H_5$ , bildet, und dies durch Wasser in salzsaures Pyridin und Benzoësäureanhydrid glatt gespalten wird. In der That wird alles angewandte Pyridin bei dem geschilderten Vorgange wiedergewonnen. Aehnlich dieser Reaction muss auch der eingangs erwähnte, zur Bildung von Dehydracetsäure führende Vorgang sich gestalten, indem zunächst das Additionsproduct,  $C_6H_5\overset{V}{N}.ClCO CH_3$  entsteht, und dies durch Wasser in Essigsäureanhydrid zerlegt wird. Letzteres condensirt sich dann im Entstehen zu Dehydracetsäure:  $2(CH_3CO)_2O = C_8H_8O_4 + 2H_2O$ .

Foerster.

**Ueber  $\alpha$ -Benzylphenylhydrazin und über die Oxydation der Hydrazine**, von G. Minunni (*Gazz. Chim.* 22, 2, 217—230). Wird 1 Mol. Benzylchlorid mit 2 Mol. Phenylhydrazin einige Stunden auf 115—120° im offenen Gefässe erwärmt, so entsteht glatt  $\alpha$ -Benzylphenylhydrazin, welches man nur mit Hülfe von warmem Wasser vom gleichzeitig gebildeten Phenylhydrazinchlorhydrat zu befreien braucht. Die Base konnte nicht krystallisirt erhalten werden, während Michaelis und Philips (*Lieb. Ann.* 252, 360; *diese Ber.* 20, 2487) den Schmp. 26° fanden; beim Erhitzen der Base, auch im Vacuum, tritt Zersetzung ein. Das Acetylderivat der Base und das  $\alpha$ -Benzylhydrazon des Benzaldehyds wurden mit den von den genannten Forschern beschriebenen Eigenschaften gewonnen. Das Benzoyl- $\alpha$ -benzylhydrazin krystallisirt aus Alkohol in glänzenden Nadeln vom Schmp. 139—140°. Bei der Oxydation des  $\alpha$ -Benzylhydrazins mit Quecksilberoxyd erhielten Michaelis und Philips ein bei 109° schmelzendes, in Nadeln krystallisirendes Tetrazon ( $C_6H_5.C_7H_7)_2N_4$ . Verfasser erhielt ebenfalls, wenn er das Hydrazon in Chloroformlösung mit Quecksilberoxyd erwärmte, ein Tetrazon von der genannten Zusammensetzung; dasselbe bildete aber Blättchen, welche bei 142° unter Zersetzung schmolzen. Daneben entstand in geringer Menge eine bei 104° schmelzende Verbindung, deren Natur noch nicht aufgeklärt ist. Durch gelbes Quecksilberoxyd werden auch die gewöhnlichen Hydrazone zu schön krystallisirenden Substanzen oxydirt, welche wahrscheinlich Tetrazone sind. So giebt Benzaldehydhydrazon gelbe Nadeln vom Schmp. 179—180°, welche anscheinend

nach der Formel  $C_6H_5CH:N.N(C_6H_5).N(C_6H_5).N:CH.C_6H_5$  zusammengesetzt sind. — Mit einigen anderen Halogenverbindungen reagirt Phenylhydrazin nicht so glatt wie mit Benzylchlorid; es tritt mehrfach tiefgreifende Zersetzung ein; Aethylenbromid vereinigt sich bei  $90^\circ$  mit Phenylhydrazin zu einer festen und stark explosiven Substanz. Die Untersuchung wird nach mehrfacher Richtung fortgesetzt.

Foerster.

**Ueber die Condensationsproducte des  $\beta$ -Benzoylphenylhydrazins mit Aldehyden. I. Einwirkung von  $\beta$ -Benzoylphenylhydrazin auf Benzaldehyd,** von G. Minunni (*Gazz. Chim.* 22, 2, 230 — 244). Bei der Behandlung von Phenylhydrazin mit Benzoylchlorid löst man zweckmässig beide Substanzen in Aether und sorgt für gute Abkühlung, da sich sonst leicht Dibenzoylphenylhydrazin bildet. Mit Benzaldehyd condensirt sich Benzoylphenylhydrazin bei Gegenwart von Chlorzink leicht beim Erwärmen auf  $160-170^\circ$ . Die Reaction verläuft ausschliesslich im Sinne der Gleichung:  $2 C_{13}H_{12}N_2O + C_7H_6O = C_{33}H_{28}N_4O_2 + H_2O$ . Das Reactionsproduct ist in Alkohol schwer löslich und krystallisirt daraus in weissen Schüppchen vom Schmp.  $218-219^\circ$ . Dieselben lösen sich in concentrirter Schwefelsäure mit rother Farbe, werden aber dadurch ebenso wenig zersetzt wie beim Kochen mit starker Salzsäure. Beim Erhitzen mit überschüssigem Essigsäureanhydrid giebt der Körper ein bei  $257^\circ$  schmelzendes Diacetylderivat  $C_{33}H_{26}N_4O_2(COCH_3)_2$  und mit Benzoylchlorid die Tetrabenzoylverbindung  $C_{19}H_{16}N_4(COC_6H_5)_4$  vom Schmp.  $168$  bis  $169^\circ$ . Dies beweist, dass der Körper  $C_{33}H_{28}N_4O_2$  zwei Imidogruppen enthält; wie ersichtlich, sind für ihn, seiner Bildungsweise nach, zwei Constitutionsformeln möglich. Um zwischen diesen zu entscheiden, und um auch andere Aldehyde mit  $\beta$ -Benzoylphenylhydrazin zu condensiren, sollen weitere Versuche angestellt werden.

Foerster.

**Ueber die Constitution der homologen Pyrrole,  $\alpha$ -Methylpyrrol,** von C. U. Zanetti (*Gazz. Chim.* 22, 2, 269 — 276). Dennstedt hat es sehr wahrscheinlich gemacht (*diese Berichte* 24, 2559), dass von den beim Ueberleiten von Pyrrol- und Methylalkoholdämpfen über Zinkstaub entstehenden Methylpyrrolen die bei  $147-149^\circ$  siedende Verbindung das  $\alpha$ -Methylpyrrol ist, und dass in der bei  $142$  bis  $143^\circ$  siedenden Fraction des Reactionsproductes  $\beta$ -Methylpyrrol vorhanden ist. Das Gleiche fand Verfasser nach der von ihm zur Ortsbestimmung in homologen Pyrrolen vorgeschlagenen Methode (*diese Berichte* 24, Ref. 649); das bei  $147-149^\circ$  siedende Methylpyrrol giebt ein Dioxim vom Schmp.  $73-74^\circ$ , welches durch Kalilauge in eine, die Eigenschaften einer Ketoncarbonsäure zeigende Säure verwandelt wird. Aus der bei  $142-143^\circ$  siedenden Fraction der Methylpyrrole wurde hauptsächlich das eben genannte Dioxim gewonnen;

daneben entstand in geringer Menge ein bei 159—160° schmelzendes Dioxim, dessen hoher Schmelzpunkt es wahrscheinlich macht, dass in ihm das Dioxim des Methylsuccinaldehyds vorliegt, welcher dem  $\beta$ -Methylpyrrol entsprechen würde (vergl. *diese Berichte* 24, Ref. 830).

Foerster.

**Ueber die Condensationsproducte der Nitrobenzaldehyde mit Dimethyl- und Monomethylresorcin**, von M. Zenoni (*Gazz. Chim.* 22, 2, 298—303). Nach der von Bertoni und seinen Mitarbeitern angewandten Methode (*diese Berichte* 24, Ref. 562 und 563; 25, Ref. 113) condensiren sich die drei Nitrobenzaldehyde mit Dimethylresorcin und ferner *m*-Nitrobenzaldehyd mit Monomethylresorcin zu amorphen Producten. Dieselben sind, ähnlich wie solches schon beim Santonin beobachtet wurde, der Analyse nach durch Zusammentritt je eines Moleküls der auf einander reagirenden Körper entstanden:  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_2$ . Bezüglich des Dimethylresorcins vergl. Ciamician und Silber (*diese Berichte* 26, Ref. 17).

Foerster.

**Ueber die Einwirkung der Salpetersäure und der salpetrigen Säure auf einige organische Verbindungen**, von A. Angeli (*Gazz. Chim.* 22, 2, 325—340). Die Arbeit enthält eine ausführliche Darstellung der vom Verfasser in *diesen Berichten* (24, 3994 und 25, 1956) bereits mitgetheilten Versuche. Nachzutragen ist nur, dass die Einwirkung der Salpetersäure auf verschiedene organische Verbindungen, welche CO-Gruppen enthalten, je nach der Art der in diesen vorhandenen Radicale und Verkettungen eine ganz verschiedene ist. Während aus Acetylaceton durch Salpetersäure ein Oximhyperoxyd eines Methylketopentens entsteht (*diese Berichte* 24, 1305), giebt Phenacylaceton unter den gleichen Bedingungen eine in Alkalien unlösliche Verbindung  $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_{11}$  (Schmp. 210°) und Isohydracetsäureäthylester einen aus Benzol in prächtigen, hellgelben Krystallen anschliessenden Körper vom Schmp. 98° und der Zusammensetzung  $\text{C}_9\text{H}_9\text{N O}_5$ . Derselbe ist wahrscheinlich eine Nitroverbindung.

Foerster.

**Ueber das *p*-Diäthylbenzol**, von H. Fournier (*Bull. soc. chim.* [3] 7, 651—653). Das Gemenge von *p*- und *m*-Diäthylbenzol, welches man durch Einwirkung von Aethylbromid auf Benzol in Gegenwart von Chloraluminium erhalten hat, wird in die Sulfonsäuren umgewandelt (Voswinkel, *diese Berichte* 21, 2829b; 22, 315a). Die Sulfonsäuren werden an Baryt gebunden, die Lösung concentrirt und das Baryumsalz der *m*-Sulfonsäure durch Krystallisation ausgeschieden. Um die *p*-Diäthylsulfonsäure zu gewinnen, verwandelt man das leicht lösliche Barytsalz derselben in das wenig lösliche Cadmiumsalz, welches in grossen glänzenden Blättern krystallisirt. Um aus den Sulfonsäuren wieder zu den Kohlenwasserstoffen zu gelangen, erhitzt Friedel das Baryumsalz mit conc. Phosphorsäure. Verf. fand, dass

mit den Natriumsalzen weit bessere Ausbeute gewonnen wird. 30 g des Natriumdiäthylsulfonates werden mit 100 g Phosphorsäure von 60° B. in einer tubulirten Retorte erhitzt. Bei 130° beginnt die Zersetzung. Man leitet einen raschen Strom Wasserdampf durch die Masse und erhält die Temperatur auf 150—170°. Die Ausbeute ist nahe der theoretischen. *p*-Diäthylbenzol siedet bei 182°. Durch eine Mischung fester Kohlensäure und Aether wird es zum Erstarren gebracht und schmilzt dann bei — 35°. Lässt man auf den Kohlenwasserstoff 1 oder 2 Mol. Brom in der Wärme einwirken, so erhält man flüssige, schwer zu reinigende Producte; mit 3 oder 4 Mol. Brom entstehen krystallische Derivate. — Dreifach gebromtes *p*-Diäthylbenzol,  $C_6H_4(C_2H_5Br)_3$ , bildet sehr feine Nadeln, welche bei 105 bis 106° schmelzen. Das vierfach gebromte Derivat  $C_6H_4(C_2H_5Br)_4$  krystallisirt aus einer Mischung von Alkohol und Benzol in weissen seideglänzenden Nadeln vom Schmp. 157°.

Schertel.

**Ueber das Benzylpentaäthylbenzol**, von H. Fournier (*Bull. soc. chim.* (3) 7, 653—654). Wird Pentaäthylbenzol (Jacobsen, *diese Berichte* 21, 2814) mit Benzylchlorid und wenigem Chloraluminium erwärmt, die Masse nach der Behandlung mit Wasser mit Aether ausgeschüttelt und die ätherische Lösung destillirt, so enthält das über 300° übergelende ein Gemenge von Pentaäthylbenzol und Benzylpentaäthylbenzol, welches nach längerer Zeit erstarrt. Durch Abpressen und Krystallisation aus Alkohol wird das letztere in weissen Nadeln von der Formel  $C_7H_7 \cdot C_6(C_2H_5)_5$  erhalten, welche bei 88 bis 89° schmelzen und über 360° sieden.

Schertel.

**Hexajodbenzol**, von G. E. Shaw (*Chem. News* 66, 141). Zur Darstellung von *p*-Dijodbenzol nach Istrati's Verfahren wurden 250 g Jod mit 100 cc reinem Benzol und 200 cc conc. Schwefelsäure zehn Tage lang täglich mehrere Stunden erhitzt. Aus der Mischung liess sich eine Verbindung durch ihre verhältnissmässig geringe Löslichkeit in Alkohol und Benzol leicht abscheiden, welche aus der Lösung in Schwefelkohlenstoff nach Behandlung mit Thierkohle in weissen Nadeln erhalten wird, deren Analyse zur Formel  $C_6J_6$  stimmt. Sie schmelzen bei 248° und werden von Anilin und Nitrobenzol leicht gelöst. (Vergl. Baeyer, *diese Berichte* 18, 2275.)

Schertel.

## Physiologische Chemie.

**Ueber die Bestimmung der Harnsäure im Harn. Ein neues Verfahren mittels Sättigung durch Chlorammonium**, von F. G. Hopkins (*Chem. News* 66, 106). Harnsaures Ammon ist völlig un-