

man auf die Grösse des molecularen Brechungsvermögens von P_2O_5 oder P_2O_3 schliessen. Dabei ergaben sich auf Grund der Bestimmungen an Salzen stets niedrigere Werthe als unter Zugrundelegung der Beobachtungen an den freien Säuren. In jedem Falle aber zeigte sich, dass im Phosphorpentoxyd die Atomrefraction des Phosphors kleiner ist als im Phosphortrioxyd.

Foerster.

Organische Chemie.

Einwirkung der Essig- und Ameisensäure auf Terpentinöl, von Bouchardat und Oliviero (*Compt. rend.* 116, 257—259). Bouchardat und Lafont (*diese Berichte* 22, Ref. 565) hatten gezeigt, dass aus linksdrehendem Terpentinöl und Eisessig in der Kälte und bei 100° linksdrehendes Terpilen und die Acetate von Terpilenol, Borneol und Isoborneol entstehen, während bei 150 und 200° kein Terpilenolacetat, sondern nur die anderen Producte auftreten. Verf. haben nunmehr den Einfluss des Wassers auf den Verlauf dieser Reaction bestimmt und dabei gefunden, dass mit zunehmender Wassermenge die Geschwindigkeit der Verbindung des Kohlenwasserstoffs mit Säure schnell abnimmt und eine theilweise, immer geringere Umwandlung des Terebenthens in actives Terpilen statthat. Analoge Versuche mit Ameisensäure verschiedener Stärke ergaben, dass diese Säure viel stärker unter Vernichtung des Drehvermögens einwirkt, und dass sie unter Umständen eine reichliche Bildung von Terpin veranlasst, welches bei Versuchen mit Essigsäure nur zuweilen und in geringer Menge auftritt.

Gabriel.

Ueber Chlorderivate von Aminen der Propyl-, Benzyl-, Phenyl- und *p*-Tolyl-Reihe, von A. Berg (*Compt. rend.* 116, 327—329). Verf. hat folgende, am Stickstoff chlorirte Amine (Chloramine) dargestellt: Propylchloramin, C_3H_7NHCl , aus salzsaurem Propylamin und Natriumhypochlorit, ein stechend riechendes Oel von $d_{0^{\circ}} = 1.021$, zerfällt bei der Destillation. Propyldichloramin, $C_3H_7NCl_2$, gelbe Flüssigkeit, $d_{0^{\circ}} = 1.177$, Sdp. 117° (760 mm). Dipropylchloramin, $(C_3H_7)_2NCl$, farblos, flüssig, hat $d_{0^{\circ}} = 0.923$ und Sdp. 143° (771 mm) und wird durch alkoholisches Cyankalium in Dipropylcyanamid (Sdp. 140° bei 18 mm) verwandelt. (Vergl. auch das folg. Ref.) Benzylchloramin, $C_7H_7 \cdot NHCl$, ein farbloses Oel, welches nach wenigen Minuten trübe wird und dann sich entzündet. Benzylidichloramin, $C_7H_7 \cdot NCl_2$, bildet sich aus dem vorigen durch wiederholtes Waschen mit immer stärkerer Schwefelsäure, ist ein grünlich gelbes Oel von $d_{0^{\circ}} = 1.282$, nicht destillirbar

und erstarrt zu gestreiften Prismen vom Schmp. — 11.5°. Dibenzylchloramin, $(C_7H_7)_2NCl$, riecht nach bitteren Mandeln, krystallisirt in Rauten vom Schmp. 56° und löst sich zu 3.20 (493.6) Thln. in 100 Thl. Alkohol von 16° (53°). — Die aus Anilin und *p*-Toluidin erhältlichen Chloramine sind äusserst unbeständig.

Gabriel.

Ueber Dipropylcyanamid und Dipropylcarbodiimid, von P. F. Chancel (*Compt. rend.* 116, 329—330). Zur Darstellung des erstgenannten wird eine wässrige Lösung von Dipropylamin und Cyankalium mit Bromwasser neutralisirt und dann destillirt, wobei Dipropylcyanamid übergeht; dieser Körper (vergl. auch das vorangeh. Ref.), $(C_3H_7)_2N.CN$, schmeckt beissend, riecht aromatisch nach Minze, hat $d_{0^\circ} = 0.88$ und siedet bei 107° (220°) unter 21 (777) mm Druck. Dipropylcarbodiimid, $C(NC_3H_7)_2$, wird durch Entschwefelung des Dipropylthioharnstoffs (in Benzol) mit Quecksilberoxyd gewonnen, ist flüssig, hat $d_{0^\circ} = 0.86$, siedet bei 80° (171°) unter 28 (765) mm Druck, schmeckt und riecht ähnlich dem vorangehend beschriebenen Isomeren und wird im Gegensatz zu letzterem durch Säuren schon in der Kälte zersetzt.

Gabriel.

Ueber die Einwirkung von Phosphoroxchlorid auf die aromatischen Kieselsäureäther, von H. N. Stokes (*Americ. Chem. Journ.* 14, 545—547). In einer früheren Arbeit (*diese Berichte* 24, 933) hat Verf. gezeigt, dass Aethylorthosilicat durch Phosphoroxchlorid in Chloräthyl und Silicophosphorylchlorid verwandelt werde. Durch Einwirkung von Phosphoroxchlorid auf Phenylorthosilicat (bei 240°) wurden als flüchtige Producte Siliciumtetrachlorid und das Chlorid der Phenylphosphorsäure $POCl_2.OC_6H_5$ (Sdp. 240—243°) erhalten; im Rückstande bleiben das Chlorid der Diphenylphosphorsäure $POCl(O C_6H_5)_2$ und Phenylphosphat.

Schertel.

Ueber Benzylsilicat, von H. N. Stokes (*Americ. Chem. Journ.* 14, 547). Wasserfreier Benzylalkohol wirkt heftig mit Siliciumtetrachlorid unter Temperaturerniedrigung. Etwa der vierte Theil des Alkohols wird zu Benzylchlorid, ein grosser Theil des Tetrachlorides wird in Polysilicate verwandelt. Durch Destillation der Mischung gewinnt man etwas Benzylsilicat, welches durch wiederholte Destillation völlig zerlegt wird in Wasser, Toluol, Stilben, Anthracen und andere hochsiedende Körper.

Schertel.

Untersuchungen über den Zucker von *Agave americana*, von G. Michaud und J. F. Tristan (*Americ. Chem. Journ.* 14, 548—550). Die Stengel von *Agave americana* geben einen Saft, aus welchem die Mexikaner ein berauschendes Getränk, Pulque genannt, bereiten. Dieser Saft enthält einen krystallisirbaren Zucker von der Zusammensetzung $C_{12}H_{22}O_{11}$, welcher inactiv ist.

Von Synanthrose unterscheidet er sich durch die Fähigkeit, Fehling'sche Lösung zu reduciren; er reducirt etwa fünftel des Volumens der Lösung, welches Glucose reduciren würde. Durch Salzsäure wird der Zucker invertirt; das Product der Inversion besitzt das Rotationsvermögen $[\alpha]_D = -14.4$. Unter den Oxydationsproducten findet sich Schleimsäure nicht. Die Verf. geben der neuen Zuckerart den Namen Agavose.

Schottel.

Beiträge zur Kenntniss einiger Homologen der Aepfelsäure, von A. Michael und G. Tissot (*Journ. f. prakt. Chem.* 46, 285—304) ist im Auszug in *diesen Berichten* 24, 2544 mitgetheilt.

Schotten.

Zur Kenntniss der Chinaalkaloide, speciell des Chinins, von Ad. Claus (*Journ. f. prakt. Chem.* 46, 336—351). Eine Kritik der Abhandlung von Grimaux (*diese Berichte* 25, Ref. 727).

Schotten.

Einwirkung von Salzsäure-, sowie Bromwasserstoffgas auf flüssiges α -Dichlorcyanäthyl, von J. Tröger (*Journ. f. prakt. Chem.* 46, 353—380). Beim Belichten von mit Chlorwasserstoffgas gesättigtem, flüssigem α -Dichlorcyanäthyl bildet sich neben dem starren, bei 73—74° schmelzenden α -Dichlorcyanäthyl, also dem Tripolymeren des Ausgangsmaterials, ein bimoleculares α -Dichlorcyanäthyl, welches sich, ohne vorher zu schmelzen, bei etwa 130° zersetzt. Untersucht wurde das Verhalten dieser Verbindung gegen Schwefelsäure, Wasser, alkoholisches Ammoniak und Ammoniakgas. Bei der Behandlung des flüssigen α -Dichlorcyanäthyls mit Bromwasserstoff wurde die Bildung einer sich ähnlich, wie das oben beschriebene bimoleculaire Dichlorcyanäthyl, verhaltenden, Chlor und Brom enthaltenden Verbindung beobachtet.

Schotten.

Ueber die Addition von Chlor zu mehrbasischen ungesättigten Fettsäuren, von A. Michael und G. Tissot (*Journ. f. prakt. Chem.* 46, 381—399). Während sich Diäthyl- und Dimethylmaleinsäureanhydrid gegen Brom indifferent erwiesen haben, werden sie, in Chlorkohlenstoff gelöst, von Chlor im Sonnenlicht leicht angegriffen; aus Dimethylmaleinsäureanhydrid entsteht das Anhydrid der Dichloradipinsäure. — Die Citradichlorbrenzweinsäure, Schmp. 119 bis 120°, erhält man durch Chloriren von Citraconsäureanhydrid. Sie liefert, mit Wasser erbitzt, Chlorcitraconsäureanhydrid, Chlormethacrylsäure und Chlorcitramalsäure; mit kaltem Alkali behandelt, Chlorcitraconsäure und die bisher nicht bekannte Chlormesaconsäure, Schmp. 208°. Mesaconsäure geht, in Chlorkohlenstofflösung mit Chlor behandelt, in das Dichlorid der Mesadichlorbrenzweinsäure über. Die bei 123° schmelzende Säure scheint von Wasser ebenfalls unter Bildung von Chlorcitramalsäure zersetzt zu werden. Von Alkali wird sie unter Bildung von Chlorcitraconsäure und Chlormesaconsäure zersetzt. — Durch Chloriren von Maleinsäureanhydrid

in der angegebenen Weise erhält man leicht das Anhydrid der Allo- $\alpha\beta$ -Dichlorbernsteinsäure, das an der Luft in die bei 175° schmelzende Säure übergeht. Heißes Wasser und kaltes Alkali verwandeln diese Säure in Chlorfumarsäure. Das durch Chloriren von Fumarylchlorid gewonnene Chlorid geht beim Stehen mit Wasser in die bei 215° schmelzende $\alpha\beta$ -Dichlorbernsteinsäure über. Auch diese Säure wird von kaltem Alkali glatt in Chlorfumarsäure umgewandelt. Die vorliegenden Versuche zeigen, wie verschieden sich die Chlor- und die Bromderivate der Bernsteinsäure und Brenzweinsäure verhalten,

Schotten.

Zur Kenntniss der gemischten fettaromatischen Ketone, von Ad. Claus (*Journ. f. prakt. Chem.* 46, 474—496). Das Normal-*m*-xylylketon, Sdp. 251°, liefert bei der Oxydation mit Permanganat die schon mehrfach erwähnte (*diese Ber.* 24, 267) *o-p*-Dimethylbenzoylameisensäure. Von Derivaten dieses Ketons werden beschrieben: das Carbinol, das Oxim, das nach der Willgerodt'schen Reaction, d. i. durch Erhitzen mit Schwefelammoniumlösung und Schwefel, hergestellte *m*-Xylyl-Butyramid, Schmp. 123°, die *m*-Xylylbuttersäure, Schmp. 70°, und eine Anzahl ihrer Salze. Nach der eben genannten Reaction wurde aus dem Aethyl-*m*-xylylketon (vgl. loc. cit.) das *m*-Xylylpropionamid, Schmp. 107°, dargestellt und aus diesem die bei 105° schmelzende *m*-Xylylpropionsäure oder *o-p*-Dimethylhydrozimmtsäure. Aus dem Normalpropyl-*p*-xylylketon, Sdp. 249°, wurde das *p*-Xylylbutyramid, Schmp. 125°, und die *p*-Xylylbuttersäure, Schmp. 70°, dargestellt, und die letztere durch Herstellung einer Anzahl von Salzen charakterisirt. Das Isopropyl-Tolylketon liefert bei der Oxydation, wenn die Permanganatlösung zu dem Gemisch des Ketons mit Kali gegeben wird, nur *p*-Toluylsäure und Terephtalsäure, während bei der Glücksmann'schen Oxydationsart *p*-Tolylgyoxylsäure entsteht. Das Isopropyl-*m*-xylylketon liefert bei der Oxydation mit Permanganat in der Kälte reichlich *m*-Xylylgyoxylsäure. Aus diesem Keton lassen sich mit Hilfe der Willgerodt'schen Reaction nur dann geringe Mengen *m*-Xylyl-isobutyramid darstellen, wenn nicht über 240° und nicht länger als drei Stunden mit Schwefelammon erhitzt wird. Die Herstellung der zuletzt erwähnten Ketone und des Isopropyl-*p*-xylylketons, wie des Isopropyl-*o*Xylylketons und des Isopropyl-*p*-Isocymylketons mit Hilfe von Aluminiumchlorid zeigt, dass bei diesem Process eine Umlagerung von Isopropyl in Propyl nicht stattfindet. Aus Isovalerylchlorid, Aluminiumchlorid und *p*-Isocymol, bezw. Benzol wurde das Isobutyl-*p*-isocymylketon, und das schon bekannte Isobutylphenylketon dargestellt. Das in der analogen Weise aus synthetischem *m*-Cymol hergestellte Methyl-*m*-Cymylketon liefert bei erschöpfender Oxy-

dation mit Permanganat oder mit Salpetersäure Trimellithsäure, als erste Oxydationsstufe bei der Oxydation mit wässriger, kalter Permanganatlösung die *m*-Cymylglyoxylsäure, als zweite bei allmählichem Zusatz von Permanganat und Einleiten von Wasserdampf die *m*-Cymylcarbonsäure oder *o*-Propyl-*p*-methyl-Benzoë-säure, Schmp. 75—76°.

Schotten.

Darstellung und Eigenschaften einiger alkylirter Orthodiamine, von F. Kehrmann und J. Messinger (*Journ. f. prakt. Chem.* 46, 565—574). Dinitro-phenyl-*o*-phenylendiamin, Schmp. 170°, wurde durch Schmelzen von Dinitrobrombenzol, *o*-Amidophenylamin und Natriumacetat im Paraffinbad hergestellt; *p*-Acetamido-*o*-nitro-diphenylamin, Schmp. 147°, durch Schmelzen von *o*-Nitrobrombenzol, *p*-Amidoacetanilid und Natriumacetat; *p*-Nitro-*o*-amido-methylanilin, Schmp. 177°, durch Reduction von *o*-*p*-Dinitromethylanilin mit Schwefelammonium in einer Druckflasche bei höchstens 50°. Das Nitroamidomethylanilin wird, als Salz in verdünnter Lösung mit Brenztraubensäure versetzt, leicht in *n*-Methyl-*c*-keto-methyl-nitro-dihydrochinoxalin übergeführt; gelbe, intensiv bitter schmeckende Kryställchen. Bezüglich der von den Verf. ausgeführten Oxydationen alkylirter Diamine vergl. O. Fischer u. Heiler, *diese Berichte* 26, 378—386.

Schotten.

Zur Beurtheilung der Abhandlung von Herrn Willgerodt: Ueber die Constitution der Nitrosoazokörper, von F. Kehrmann und J. Messinger (*Journ. f. prakt. Chem.* 46, 574—577). Hauptsächlich persönliche Bemerkungen als Antwort auf die Aeusserung Willgerodt's *diese Ber.* 25, Ref. 790.

Schotten.

Zur Abhandlung Rob. Henriques': Ueber einige Derivate des *p*-Amidonaphtoläthers von P. Heermann (*Journ. f. prakt. Chem.* 46, 577—578). Verf. macht Henriques den Vorwurf, in der in *diesen Berichten* 25, 3058 mitgetheilten Abhandlung eine auf denselben Gegenstand bezügliche Mittheilung des Verf. (*diese Ber.* 25, Ref. 668) nicht berücksichtigt und im Uebrigen fremde Autorrechte verletzt zu haben. Zur Sache bemerkt er, dass ihm Henriques' hohe Ausbeuten an Nitronaphtacetin und die Angabe über den Reactionsverlauf als einen complicirteren vermuthen lassen, Henriques habe ein durch Naphtochinon verunreinigtes Product in Händen gehabt. Die ungestörte Weiterbearbeitung des Gegenstandes möchte sich der Verf. gesichert wissen.

Schotten.

Ueber Benzolazocyanessigäther [vorl. Mitth.], von F. Krückeberg (*Journ. f. prakt. Chem.* 46, 579—580). Bei der Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf eine alkoholische, mit Natriumacetat versetzte Lösung von Cyanessigesteuer entsteht ein gelber Körper, $C_{11}H_{11}N_3O_2$, der aus Alkohol umkrystallisirt bei 106—108°

schmilzt. Aus der wässrigen Lösung seiner Kaliumverbindung wird er durch überschüssige Säure unverändert ausgeschieden, während man durch Zufügen der berechneten Menge Säure einen isomeren, bei 82° schmelzenden Körper erhält. Der höher schmelzende geht ferner durch Erhitzen auf 130°, durch Erwärmen mit alkoholischer oder wässriger Salzsäure und unter der Einwirkung von Jodtinctur in den niedriger schmelzenden Körper über; umgekehrt der niedriger schmelzende in den höher schmelzenden durch Zerlegung seiner Kaliumverbindung durch überschüssige Säure und beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid. Beide Isomere liefern beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak dasselbe Amid, $C_6H_5H \cdot CN \cdot CONH_2$, Schmp. 245°. Mit der Herstellung weiterer Derivate ist der Verf. noch beschäftigt.

Schotten.

Ueber Azo- und Hydrazobenzylalkohole [vorl. Mitth.], von C. Neubert (*Journ. f. prakt. Chem.* 46, 580—581). Die Beobachtung der Bildung eines Anhydrids, $C_{14}H_8N_2O_2$, Schmp. 293°, aus *o*-Hydrazobenzoësäure unter der Einwirkung des Essigsäureanhydrids liess die Untersuchung des Verhaltens der Hydrazobenzylalkohole gegen Essigsäureanhydrid wünschenswerth erscheinen. Die beiden Nitrobenzylalkohole werden durch Zinkstaub nur bis zu den Azoverbindungen, durch Natriumamalgam in alkoholischer Lösung zu den Hydrazoverbindungen reducirt. *o*-Azobenzylalkohol bildet bei 165° schmelzende, krebserrothe Blättchen; *o*-Hydrazobenzylalkohol krystallisirt aus Benzol in gelben, bei 123° schmelzenden Blättchen; *p*-Azobenzylalkohol bildet dunkelrothe, oberhalb 300° schmelzende Nadelchen; *p*-Hydrazobenzylalkohol scheidet sich aus verdünntem Alkohol in weissen, bei 196° schmelzenden Flocken ab.

Schotten.

Abscheidung des Nicotins aus seinen Salzen und Einwirkung des Alkohols auf dieselben, von R. Nasini und A. Pezzolato (*Atti d. R. Acc. d. Lincei. Rendet.* 1892, II. Sem. 332—343). Während die wässrigen Lösungen der Salze des Nicotins nach den Versuchen von P. Schwebel (*diese Berichte* 15, 2850) rechtsdrehend sind, vermindert sich ihr Drehungsvermögen allmählich, um schliesslich das Zeichen zu ändern, wenn man die genannten wässrigen Lösungen mit steigenden Mengen von Alkohol versetzt. Dies ist der Fall für das Chlorid, Sulfat und Acetat des Nicotins; löst man gleiche Moleküle Eisessig und Nicotin in Benzol, so beobachtet man ebenfalls eine starke Linksdrehung, welche auch das äquimoleculare, flüssige Gemenge von Eisessig und Nicotin aufweist. Setzt man zu diesem Gemisch oder zu seiner alkoholischen Lösung allmählich Wasser, so geht die Drehung allmählich von links nach rechts über und erlangt bei einer bestimmten Verdünnung den Werth, welchen sie nach den Formeln von Schwebel besitzen soll. Die Erklärung für diese

Thatsachen finden die Verf. in Folgendem: Mit Wasser bildet das Nicotin ein Hydrat, welches erheblich stärkere basische Eigenschaften besitzt als das wasserfreie Nicotin, in Folge dessen z. B. im Gegensatz zu diesem und seiner alkoholischen Lösung auf Indicatoren einwirkt (vergl. *diese Berichte* 23, Ref. 222); diese Base dreht viel schwächer nach links als die wasserfreie, da aus den Versuchen von Landolt hervorgeht, dass das Drehungsvermögen des Nicotins durch Wasserzusatz, zumal anfangs, ausserordentlich abnimmt. Die Salze dieser wasserhaltigen Base drehen nach rechts. In der alkoholischen oder benzolischen Lösung von Eisessig und Nicotin oder in dem Gemisch dieser beiden Körper ist, wie es für die benzolische Lösung durch kryoskopische Versuche besonders dargethan wird, in der That ein Salz vorhanden, welches als das Acetat des wasserfreien Nicotins anzusehen ist. Dieses Salz dreht nach links; auf Wasserzusatz zur alkoholischen oder eisessigsäuren Lösung findet ein Uebergang in das Acetat des wasserhaltigen Alkaloïds statt, während durch Alkoholzusatz zur wässrigen Lösung der umgekehrte Vorgang erfolgt. Damit findet die Zeichenänderung des Drehungsvermögens ihre Erklärung. Die Dissociation des genannten Salzes in seinen Lösungen scheint auf die Drehung wenig Einfluss zu haben.

Foerster.

Einwirkung der Halogene auf 1-Phenylpyrazol, von L. Balbiano (*Atti d. R. Acc. d. Lincei Rndct.* 1892, II. Sem. 391—394). Leitet man Chlor in eine Suspension von 1-Phenylpyrazol in Wasser, so entsteht dasselbe Monochlorphenylpyrazol, welches sich durch Einwirkung von Natriumhypochlorit auf Phenylpyrazol bildet (*diese Berichte* 25, Ref. 941). Während diese Base durch Brom direct in mono-, di- oder tribromirte Producte übergeht (*diese Berichte* 22, Ref. 555), erhält man, wenn man die zur Bildung des Tribromphenylpyrazols nöthige Brommenge auf Phenylpyrazol in alkoholischer Lösung einwirken lässt, glatt Dibromphenylpyrazol. Jod wirkt auf Phenylpyrazol nicht direct ein; lässt man es aber bei Gegenwart von Alkali auf die Base einwirken, so geht dieselbe zum Theil in Monojodphenylpyrazol über, welches aus wässrigem Alkohol in dünnen, weissen, seidenglänzenden Nadeln vom Schmp. 76.5° krystallisirt und mit Wasserdämpfen schwer flüchtig ist. Die Ueberführung von Di- oder Tribromphenylpyrazol in die entsprechenden Jodverbindungen mit Hülfe von Jodkalium oder Jodquecksilber gelang nicht.

Foerster.

Untersuchungen über die Camphergruppe [II. Mittheilung], von U. Alvisi (*Atti d. R. Acc. d. Lincei Rndct.* 1892, II. Sem. 444 bis 451). Wird β -Dibromcampher mit 4 Mol. Phenylhydrazin zusammen erhitzt, so hinterbleibt, nachdem das entstandene bromwasserstoffsäure Phenylhydrazin entfernt, und unangegriffener Dibromcampher mit Wasserdämpfen abgeblasen ist, eine feste, amorphe Substanz vom

Schmp. 68.5° und der Zusammensetzung $C_{10}H_{14}(C_6H_5N_2H)_2$. — Bei der Oxydation von β -Dibromcampher mit Permanganat entsteht eine syrupartige Substanz von sauren Eigenschaften, welche nicht in gut definierte Derivate übergeführt werden konnte. — Setzt man Phenylhydrazin zu einer Lösung von Campholensäure in Petroleumäther, so entstehen nadelförmige Krystalle von campholensaurem Phenylhydrazin (Schmp. $48.5 - 49.5^{\circ}$). Wird dieses Salz über seinen Schmelzpunkt erhitzt, so geht es in eine harzige Masse über. Vergl. *diese Berichte* 25, Ref. 163.

Foerster.

Einwirkung der salpetrigen Säure auf Isosafrol, von A. Angeli (*Gazz. chim.* 22, 2, 445—492). Die Arbeit enthält eine ausführliche Darstellung der bereits vom Verf. in *diesen Berichten* 25, 1956 kurz zusammengefassten Versuchsergebnisse. Es ist dazu noch Folgendes nachzutragen: Das Nitrosit des Isosafrols $(CH_2O_2) \cdot C_6H_3 \cdot C_3H_5 \cdot N_2O_3$ geht durch alkoholisches Kali unter Entwicklung von Stickoxydul in die ketonartige Verbindung $(CH_2O_2) \cdot C_6H_3 \cdot C \cdot (NOH) \cdot CO \cdot CH_3$, Isonitrosohomoacetopiperon, über, welche aus Alkohol in gelben Blättern vom Schmp. 98° krystallisiert, durch Permanganat zu Piperonylnitril oxydirt und durch Hydroxylamin nach der Gleichung $2 C_{10}H_9NO_4 + NH_2OH = 2 H_2O + C_{20}H_{17}N_3O_7$ in eine bei 112° schmelzende Verbindung verwandelt wird. Aehnlich den Nitrositen der Terpenreihe verbindet sich auch das Nitrosit des Isosafrols mit Basen, so mit Piperidin zu dem Nitrolpiperid $(CH_2O_2) \cdot C_6H_3 \cdot C(NO) \cdot CH(NC_5H_{10}) \cdot CH_3$ vom Schmp. 134° , welches ausgesprochen basische Eigenschaften besitzt und ein krystallisiertes Pikrat giebt. Das Diisonitrosoisofrolperoxyd giebt mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1.45 ein durch Permanganat zu Nitropiperonylsäure oxydirbares Mononitroderivat vom Schmp. 144° und beim Bromiren in Eisessiglösung eine Monobromverbindung vom Schmp. 115° . Wie früher mitgetheilt, giebt das Peroxyd bei der Reduction α -Diisonitrosoisofrol, welches in seiner Configuration dem γ -Benzildioxim entspricht. Ein raumisomerer Körper bildet sich, wenn man die α -Verbindung längere Zeit auf ihren Schmelzpunkt erhitzt, oder wenn man die Lösung derselben in Eisessig mit einer concentrirten Lösung von Kaliumnitrit behandelt. Die so entstehende β -Verbindung bildet farblose Prismen vom Schmp. 209° und besitzt, wie ersichtlich, eine begünstigte Configuration. Die durch Umlagerung des Peroxyds mittels alkoholischen Kalis entstehende Verbindung vom Schmp. 185° vereinigt sich mit 2 Mol. Phenylhydrazin zu einem aus einem Gemisch von Aceton und etwas Ligroin in gelben Nadeln vom Schmp. 168° krystallisirenden Körper von der Formel $C_{22}H_{18}N_4O_2$.

Foerster.

Einwirkung der salpetrigen Säure auf Isapiol, von A. Angeli und P. Bartolotti (*Gazz. chim.* 22, 2, 493—509). Die beiden unter dem Einfluss der salpetrigen Säure auf Isapiol sich bildenden

Körper (vergl. *diese Berichte* 24, 3995) sind den auf entsprechende Weise aus Isosafrol entstehenden Verbindungen in ihrem Verhalten durchaus ähnlich (siehe das vorhergehende Referat). Das Diisonitrosoisapiolperoxyd, $C_6H(OCH_3)_2(O_2CH_2)C \begin{array}{c} \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \end{array} - C \begin{array}{c} \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \end{array} .CH_3$, (Schmp. $\begin{array}{c} \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \end{array} NO.O\ddot{N}$

169—170°) bildet gelbe Nadeln und lagert sich unter dem Einfluss von alkoholischem Kali in eine isomere Verbindung um, welche bei 168—170° unter Zersetzung schmilzt und in weissen Nadelchen krystallisirt. Bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure verliert das Peroxyd ein Atom Sauerstoff und geht in ein Azoxazolderivat $C_{12}H_{12}N_2O_5$ (Schmp. 138°) über. Bei der Oxydation des Peroxydes mit heisser Permanganatlösung entsteht eine stickstoffreiche Säure, welche aus Essigäther in tafelförmigen Krystallen vom Schmp. 61° anschießt, deren Natur aber noch nicht aufgeklärt ist. Da dieselbe Verbindung sich aus dem Peroxyd des Diisonitrosoisapiols bildet, so ist es wahrscheinlich, dass bei ihrer Entstehung der Benzolring gesprengt wird. Reducirt man das Diisonitrosoisapiolperoxyd mit Zink und der berechneten Menge Essigsäure, so entsteht α -Diisonitrosoisapiol (Schmp. 154°), welches ein bei 137—138° schmelzendes Diacetat giebt, durch Ferricyankalium wieder in das Peroxyd zurückverwandelt wird und durch längeres Erhitzen auf 165° in das mit ihm raumisomere β -Diisonitrosoisapiol vom Schmp. 197—198° übergeführt wird. Nitriert man das Peroxyd mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1.45 und kühlt dabei gut mit Wasser, so erhält man Diisonitrosomonitrosoisapiolperoxyd, welches aus Alkohol in Prismen vom Schmp. 122—123° krystallisirt und durch alkoholisches Kali keine Umlagerung erleidet. Dies geschieht jedoch leicht mit dem durch Bromiren bei 50—60° aus dem Peroxyd entstehenden Diisonitrosobromisapiolperoxyd (Schmp. 131°), (vgl. *diese Ber.* 25, 1963); unter der Einwirkung des alkoholischen Kalis entsteht ein bei 127—128° schmelzendes Isomeres. Durch Reduction des bromirten Peroxydes mit Zink und Essigsäure entsteht Diisonitrosobromisapiol, welches grosse, glänzende Krystalle bildet und bei 220° schmilzt. Löst man dieselben in Essigsäureanhydrid und fügt zu der Lösung Soda oder Kali im Ueberschuss, so entsteht ein Oel, aus welchem sich ein Isomeres der Ausgangsverbindung gewinnen lässt. Dasselbe scheidet sich beim freiwilligen Verdunsten seiner verdünnten alkoholischen Lösung in Krystallen vom Schmp. 94—95° ab.

Foerster.

Ueber die Reductionsproducte des Nitrils der Orthophenylendiessigsäure, von C. U. Zanetti (*Gazz. chim.* 22, 2, 510—514). Wird das Nitril der Orthophenylendiessigsäure $C_6H_4(CH_2CN)_2$ mit Natrium und Alkohol in der Siedehitze reducirt, und das Reductionsproduct mit Wasserdampf abgeblasen, so erhält man aus dem dabei

gewonnenen Destillat ein Gemenge von Basen, welche unter 16 mm Druck bei 150—190° übergehen, durch fractionirte Destillation aber nicht getrennt werden können. Führt man die Basen in ihre neutralen Oxalate über, so kann man letztere in einen leicht löslichen und einen schwer löslichen Theil zerlegen. In jenem Salz liegt das Oxalat des Phenylen-*o*-diäthylendiamins, $C_6H_4(C_2H_4NH_2)_2$, vor. Diese Base ist bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, riecht wie Tetramethylendiamin und giebt ein Pikrat, welches bei 170° anfängt, sich zu zersetzen und bei 210° schmilzt. Das schwerer lösliche Oxalat (Schmp. 216—220°) gehört grösstentheils einer Base $C_{10}H_{12}NH$ an, welche vermuthlich das Imin des obigen Diamins darstellt. Das Benzoylderivat dieser Base krystallisirt aus Alkohol in Nadelchen vom Schmp. 150—152°.

Foerster.

Ueber einige Derivate der Kresolglycolsäuren, von O. Forte (*Gazz. chim.* 22, 2, 525—546). Von den drei Kresolglycolsäuren (vgl. *diese Berichte* 23, Ref. 765) werden eine Reihe von Salzen, ferner die Methyläther, die Amide und die Anilide beschrieben. Dieselben sind im Folgenden zusammengestellt, der Rest $C_9H_9O_3$ ist stets mit A bezeichnet. Aus der *o*-Kresolglycolsäure wurden erhalten: KA; NaA + H_2O ; $NH_4A + \frac{1}{2} H_2O$; LiA + $2\frac{1}{2} H_2O$; $SrA_2 + 4 H_2O$; $CaA_2 + 3 H_2O$; $MgA_2 + 6 H_2O$; $ZnA_2 + 3 H_2O$; $CdA_2 + 2 H_2O$; $PbA_2 + H_2O$; $CuA_2 + 5 H_2O$; AgA; $MnA_2 + 2 H_2O$; $CoA_2 + 2 H_2O$; $NiA_2 + 4 H_2O$. Von der *m*-Kresolglycolsäure leiten sich ab: KA; NaA + $2 H_2O$; NH_4A ; LiA + H_2O ; $SrA_2 + 4 H_2O$; $CaA_2 + 3 H_2O$; $MgA_2 + 4 H_2O$; $ZnA_2 + 2 H_2O$; $CdA_2 + 2 H_2O$; PbA_2 ; $CuA_2 + 2 H_2O$; AgA; $MnA_2 + 2 H_2O$; $CoA_2 + 4 H_2O$; $NiA_2 + 4 H_2O$. Aus der *p*-Kresolglycolsäure wurden dargestellt: KA; NH_4A ; LiA + H_2O ; SrA_2 ; $CaA_2 + H_2O$; $MgA_2 + 4 H_2O$; ZnA_2 ; $CdA_2 + 2\frac{1}{2} H_2O$; $CuA_2 + 2 H_2O$; $MnA_2 + 2 H_2O$; $CoA_2 + 4\frac{1}{2} H_2O$; $NiA_2 + 4 H_2O$. Die Methyläther der *o*-, *m*- und *p*-Kresolglycolsäure sieden bei 248°, 258° bzw. 257°, die Amide schmelzen bei 128°, 111—112° bzw. 125—127° und die Anilide bei 110°, 95° bzw. 109°; die Amide krystallisiren aus Benzol, die Anilide aus Alkohol.

Foerster.

Ueber ein neues Acridin und über eine Acridylpropionsäure, von A. Volpi (*Gazz. chim.* 22, 2, 549—556). Ueber die vorliegende Arbeit wurde schon aus den *Atti d. R. Acc. d. Lincei* referirt; s. *diese Berichte* 25, Ref. 940.

Foerster.

Neue Untersuchungen über das Carbazol, von G. Mazzara und A. Leonardi (*Gazz. chim.* 22, 2, 569—582). Wird Benzoylcarbazol bei gewöhnlicher Temperatur in Eisessiglösung mit 1 Mol. Brom behandelt, so entsteht Benzoylbromcarbazol (Schmp. 124—125° corr.), welches aus Alkohol, Petroleumäther und Benzol krystallisirt werden kann. Das beim Verseifen entstehende Bromcarbazol ist identisch mit demjenigen, welches Ciamician und Silber

aus Acetylbromcarbazol erhielten. Wendet man bei obiger Bromirung 2 Mol. Brom an, so entsteht Benzoyldibromcarbazol, welches aus Eisessig oder Benzol in Nadelchen oder Prismen vom Schmp. 215—216° (corr.) krystallisirt. Das entsprechende Dibromcarbazol bildet, aus Benzol krystallisirt, zu Tafeln vereinigte Prismen vom Schmp. 212—213° (corr.). Nitriert man Benzoylbromcarbazol bei 80—90° mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1.46, so entsteht ein aus Eisessig oder Benzol krystallisirbares Benzoylnitrobromcarbazol vom Schmp. 267—268° (corr.). Das daraus durch Verseifung erhaltene Nitrobromcarbazol schießt aus essigsaurer Lösung in dunkelgelben Nadeln vom Schmp. 288—289° (corr.) an; acht Stunden mit Essigsäureanhydrid im Rohr auf 200—220° erhitzt, giebt es das aus Benzol krystallisirende Acetylnitrobromcarbazol vom Schmp. 236—237° (corr.). Wird Benzoylnitrocarbazol in Chloroformlösung in der Wärme bromirt, so entsteht das gleiche Benzoylnitrobromcarbazol wie beim Nitriren des Benzoylbromcarbazols. Hieraus und auf Grund der Erfahrungen, welche Blank (*diese Ber.* 24, 306) und Täuber (*diese Berichte* 23, 3266) in der Carbazolreihe gemacht haben, ist zu folgern, dass sehr wahrscheinlich in dem oben beschriebenen Nitrobromcarbazol NO₂ und Br zur NH-Gruppe in den Parastellungen stehen.

Foerster.

Ueber einige Aether des Dibromthymols, von F. Pellacani (*Gazz. chim.* 22, 2, 583—586). Folgende Derivate des Dibromthymols wurden nach den gebräuchlichen Methoden dargestellt: Dibromthymolmethyläther ist eine bei —18° noch nicht erstarrende Flüssigkeit. Dibromthymoläthylenäther krystallisirt aus Petroleumäther, auch aus Alkohol oder Essigsäure, in Nadeln vom Schmp. 151—153°. Acetyldibromthymol ist flüssig. Benzoyldibromthymol bildet, aus Alkohol oder Petroleumäther krystallisirt, kleine Prismen vom Schmp. 88—90°.

Foerster.

Ueber die Reduction des Benzilhydrazons, von A. Purgotti (*Gazz. chim.* 22, 2, 611—613). Wird Benzilhydrazon in Essigäther gelöst und auf dem Wasserbade mit Zinkstaub und Essigsäure reducirt, so entsteht eine starke Base, welche ein in Wasser und Alkohol leicht lösliches Sulfat und ein nadelförmiges Chlorhydrat giebt. Es liegt in ihr nicht, wie zu erwarten gewesen wäre, Diphenyläthylen-diamin vor, sondern ihre Zusammensetzung entspricht der Formel C₁₄H₁₅N; weitere Versuche werden die Natur dieser Base aufzuklären haben.

Foerster.

Einwirkung von Schwefelnatrium auf Orthodiazophenolchlorid, von A. Purgotti (*Gazz. chim.* 22, 2, 614—620). Lässt man die Lösung von Orthodiazophenolchlorid zu einer Lösung von Schwefelnatrium langsam hinzufließen, erwärmt dann einige Zeit auf

dem Wasserbade und säuert schliesslich mit Salzsäure schwach an, so fällt eine harzige, dunkle Masse aus, welche man mit Soda auszieht. Man macht die so erhaltene Lösung sauer und reinigt die dabei sich ausscheidende Substanz durch häufig wiederholtes Lösen in Alkohol und Fällen mit Wasser; zuletzt krystallisirt man aus Benzol um und erhält lange, seidenglänzende Nadeln vom Schmp. 127°. Denselben kommt die Formel $C_{12}H_{10}O_2S_3$ zu, welche auch durch eine kryoskopische Moleculargewichtsbestimmung bestätigt wurde. Durch nascirenden Wasserstoff wird der Körper in Orthooxyphenylmerkaptan und Schwefelwasserstoff gespalten, woraus für ihn die Constitutionsformel $(OH \cdot C_6H_4S)_2S$ folgt. Durch Essigsäureanhydrid lässt sich der Körper in ein Diacetylderivat verwandeln; dasselbe konnte bisher nicht krystallisirt werden. Zu der vorstehenden Untersuchung vgl. auch Tassinari, *diese Berichte* 25, Ref. 908. Foerster.

Analytische Chemie.

Die schweflige Säure im Weine und deren Bestimmung, von M. Ripper (*Journ. f. prakt. Chem.* 46, 428—473). In sogen. geschwefelten Weinen ist die schweflige Säure theils als freie, theils als aldehydschweflige Säure enthalten. Aldehyd wurde in sämmtlichen darauf untersuchten Weinen nachgewiesen. Beide Arten der schwefligen Säure lassen sich durch Jod direct, d. h. ohne Destillation, titriren. Als andere Jod aufnehmende Körper kommen im Wein nur der rothe, bezw. weisse Weinfarbstoff und Tannin in erheblicher Menge vor. Eiweiss findet sich nur spurenweise und ebenso spurenweise in manchen Weinen ein anderer Jod absorbirender Körper, vielleicht Glyconsäure. Die Aufnahmefähigkeit des Farbstoffs und des Tannins für Jod wird durch Mineralsäure derart verzögert, dass man die schweflige Säure in dem mit Säure versetzten Wein ohne nennenswerthen Fehler titriren kann. Die Menge der freien schwefligen Säure findet man, wenn man je 50 ccm Wein mit 5 ccm Schwefelsäure (1:3) und mit Stärkelösung versetzt und bis zur Blaufärbung mit Jodlösung titriert; die Menge der gesammten schwefligen Säure, wenn man auf 50 ccm Wein 25 ccm Normalkalilauge 10 bis 15 Minuten wirken lässt, 10 ccm Schwefelsäure (1:3) und etwas Stärkelösung zufügt und nun titriert. Die nach der letzteren Methode erhaltenen Resultate stimmen mit den nach der Haas'schen Methode (*diese Berichte* 15, 154) erhältlichen überein. Bezüglich der Bestimmung des aus Wein gefällten Baryumsulfats empfiehlt der Verf., das Sulfat nach dem Glühen im Tiegel mit etwas Schwefelsäure und