

fast quantitativ; im anderen Falle entsteht etwas UO_3 . Die Angabe von Uhrlaub, dass bei der Reaction ein stickstoffhaltiger Körper $\text{U}_{10}\text{N}_4\text{O}_{18}$ entstehe, erwies sich als irrthümlich. Das auf Wasser von 4° und den luftleeren Raum bezogene specifische Gewicht des krystallisirten Urandioxyds ist höher als 10.95, möglicherweise gleich 11.

Foerster.

Ein weiteres Beispiel der Isomorphie von Thorerde und Urandioxyd, von W. F. Hillebrand (*Zeitschr. f. anorgan. Chem.* 3, 249—251). Glüht man ein Uranoxyd andauernd stark mit Borax bis zur Verflüchtigung des letzteren und zieht die erkaltete Masse mit Wasser und Salzsäure aus, so erhält man pechschwarze, zum Theil aus deutlichen Oktaedern bestehende Krystallaggregate von Urandioxyd. Das Aussehen der Krystalle ändert sich in keiner Weise, wenn sich ihnen Thorerde in beliebiger Menge dadurch beimischt, dass man ein Gemenge von dieser und von Uranoxyd mit Borax glüht.

Foerster.

Ueber die Bildung von Sulfosalzen des Vanadins, von G. Krüss (*Zeitschr. f. anorgan. Chem.* 3, 264—266). Von den vor einiger Zeit von Krüss und Ohnmais (*diese Berichte* 23, 2547) auf nassem Wege dargestellten Oxysulfovanadaten lassen sich, wie schon früher von Anderen vermuthet wurde, wenigstens die Natriumsalze auch auf trockenem Wege darstellen, während die Kalisalze durch Erhitzen Zersetzung erleiden. Durch Schmelzen von Vanadinsäure und Soda mit überschüssigem Schwefel konnte ein Salz erhalten werden, dessen Reactionen diejenigen der Verbindung $\text{Na}_2\text{VS}_3\text{O}$ waren

Foerster.

Organische Chemie.

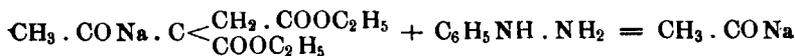
Einige Reactionen des Acetessigesters und des Salicylsäureesters, von P. C. Freer (*Americ. Chem. Journ.* 14, 407—422). In einer Abhandlung »Zur Kenntniss des Acetessigäthers« kommt J. U. Nef (*diese Berichte* 25, Ref. 18) zu dem Schlusse, dass bei der Einwirkung von Halogenen, Säurechloriden und Alkylhaloïden auf Natracetessigester keine directe Ersetzung des Natriums, sondern vorerst eine Addition stattfindet. Verf. untersuchte die Reactionen des Natriumsalicylsäureesters, welcher mit dem Natracetessigester, wenn der letztere mit β -Hydroxycrotonsäureester identisch ist, ähnliche Constitution hat, weil beiden die Gruppe $\text{C}(\text{OH}) = \text{C}(\text{COOC}_2\text{H}_5)$ gemeinsam ist. Wird Natriumsalicylsäureester in trockenem Chloroform suspendirt und mit trockenem Brom bis zur dauernden Färbung versetzt, so tritt sofort Abscheidung von Bromnatrium ein; im Chloro-

form gelöst sind viel Salicylsäureester und etwas weniger Dibromsalicylsäureester. Das Brom greift also nicht unmittelbar das Natrium an, sondern ersetzt Wasserstoff: $C_6H_4COO \cdot C_2H_5 \cdot ONa + 4 Br = C_6H_2Br_2COO \cdot C_2H_5 \cdot ONa + 2 HBr$; $2 C_6H_4 \cdot COO \cdot C_2H_5 \cdot ONa + 2 HBr = 2 C_6H_4COO \cdot C_2H_5 \cdot OH + 2 NaBr$. Hier ist also der Vorgang Nef's Anschauung entsprechend (durch Einwirkung von Brom auf freien Salicylsäureester entsteht *m*-Monobromsalicylsäureester) und dadurch wird auch die Annahme gestützt, dass Natracetessigester ein Derivat des Oxycrotonsäureesters sei. — Wird trockener Natracetessigester mit Benzoylchlorid überschichtet, so erfolgt in der Kälte sofort Reaction und Ausscheidung von Chlornatrium. Aus dem Reactionsproducte wird durch Aether Benzoylsalicylsäureester ausgezogen, welcher zwischen 79—80° schmilzt und durch alkoholische Kalilösung in Benzoësäure und Salicylsäure zerlegt wird. Das Benzoyl ist in diesem Falle zweifellos durch Sauerstoff verkettet; es kann also die Bildung eines Additionsproductes nicht vorhergegangen sein. Aethyl- und Methyljodid reagiren mit Natracetessigester nur in Gegenwart von Alkohol und unter Anwendung von Wärme. Es entstehen Diäthylsalicylsäureester (Sdp. 252°) und Methylsalicylsäureäthylester. Durch Verseifung erhält man daraus Aethylsalicylsäure und Methylsalicylsäure, welche durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure in geschlossenen Röhren hydrolysirt werden und Salicylsäure liefern. Auch hier wurden also Aethyl und Methyl an Sauerstoff gebunden, und keine Addition war vorhergegangen. Die Leichtigkeit, mit welcher das Natriumderivat des Acetessigesters mit Alkylhaloïden und Säurechloriden in der Kälte sich umsetzt, und die Schwierigkeit, mit welcher das Kupfer- und Bleiderivat selbst bei 130° diese Umsetzung vollziehen, waren für Nef ein Beweggrund, für den erstgenannten Fall die Bildung von Additionsproducten vor der Abscheidung von Chlornatrium anzunehmen. Verf. zeigt, dass Kupfersalicylsäureester selbst beim Kochen mit Methyljodid und Alkohol keine Einwirkung erfährt, dass also die Metallderivate des Salicylsäureesters sich genau wie diejenigen des Acetessigesters verhalten, und somit ein zwingender Grund für die Annahme intermediärer Additionsproducte bei den Reactionen des Acetessigesters nicht vorliegt. — Salicylsäureester reagirt im Gegensatz zu Acetessigester mit Acetylchlorid. Der Acetylsalicylsäureester bildet ein dickes Oel, welches bei 272° siedet. — Durch Einwirkung von Phenylhydrazinhydrochlorid auf Acetessigester entsteht neben Phenylmethylpyrazolon und etwas Mesityloxyd ein öliger Körper, welcher unter 40 mm Druck bei 220° siedet und in Kältemischungen erstarrt. Derselbe war vom Verf. (*diese Berichte* 25, Ref. 508) als ein Isomeres des Phenylmethylpyrazolon beschrieben worden. Die Analyse der reinen, weissen, körnig-krystallinischen, bei 36° schmelzenden Substanz ergab aber die Zusammensetzung $C_{12}H_{14}N_2O$ (für welche

nur der Stickstoffgehalt zu hoch gefunden wurde). Sie bildet mit Salzsäure ein krystallisiertes Salz, und wird weder durch alkoholisches Kali, noch durch concentrirte Schwefelsäure verändert. Mit Jodmethyl in geschlossenem Rohre erhitzt, bildet es ein in Wasser lösliches Product; sonach scheint wenigstens eines der im Phenylhydrazin an Stickstoff gebundenen Wasserstoffatome noch unter gleichen Verhältnissen in dem bei 36° schmelzenden Körper zu bestehen. Die Wiederholung von Nef's Versuchen zeigte, dass aus der Reaction zwischen β -Hydrazocrotonsäureester und Acetylchlorid nicht ein Diacetylproduct, $C_{13}H_{16}N_2O_2$, sondern Phenylmethylpyrazolon und der bei 36° schmelzende Körper hervorgeht. — Dennoch hält der Verf. dafür, dass die Phenylhydrazinverbindung des Acetessigesters ein Hydrazin sei, weil das durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf Benzophenon erhaltene Product, welches unzweifelhaft ein Hydrazon sein muss, an der Luft und gegen Benzoylchlorid sehr beständig ist. Schertel.

Ueber die Constitution des Natriumacetessigesters, von A. Michael (*Americ. Chem. Journ.* 14, 481—545, s. *diese Berichte* 25, 792). Die Arbeit ist veranlasst durch die Abhandlung von J. U. Nef (*diese Berichte* 25, Ref. 18), welche sich mit den Untersuchungen anderer Chemiker und auch des Verf. (*diese Berichte* 21, Ref. 530) im Widerspruch befindet. Einwirkung von Chlorkohlensäureäther auf Natriumacetessigester. Das Product der Einwirkung ist, wie Analyse und Dampfdichte ergab, Carbäthoxyacetessigester, $CH_3 \cdot C \begin{matrix} \text{< OCOOC}_2H_5 \\ \text{CH} \cdot \text{COOC}_2H_5 \end{matrix}$, neben etwas sogenanntem Acetmalonsäureester. Carbäthoxyacetessigester siedet unter 20 mm Druck bei 136° und zerlegt sich mit Natriumäthylat in Natriumcarbonat, Acetessigester und etwas Kohlensäureester. Mit Phenylhydrazinacetat liefert derselbe Pyrazolon und eine in weissen Nadeln krystallisirende, bei 81° schmelzende Verbindung $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot COOC_2H_5$. Das von Nef behauptete Ausscheiden von Wasser findet dabei nicht statt. Einwirkung von Acetylchlorid auf Natriummalonsäureester (vgl. Lange, *diese Ber.* 20, 1325). Als Reactionsproducte treten auf Acetmalonsäureester, $CH_3 \cdot CO \cdot CH(COOC_2H_5)_2$, welcher unter 17 mm Druck bei 120° siedet, unter Atmosphärendruck aber leichte Zersetzung erleidet und Diacetmalonsäureester, $(CH_3CO)_2 : C : (COOC_2H_5)_2$, welcher unter 17 mm Druck bei 156° übergeht. Der Acetmalonsäureester löst sich in ätzenden und kohlensauen Alkalien, wird aber in solcher Lösung langsam zersetzt. Er bildet ein Natriumderivat (weisse prismatische Tafeln von $CH_3 \cdot CO \cdot Na \cdot C(COOC_2H_5)_2$ und ein Hydrazon $CH_3 \cdot C(N_2HC_6H_5) \cdot CH(COOC_2H_5)_2$, welches ebenfalls in weissen prismatischen Tafeln krystallisiert und bei 119—121° schmilzt. Der Diacetmalonsäureester reagirt leicht mit freiem Phenylhydrazin und liefert dabei das von Fischer beschriebene β -Acetylphenylhydrazid,

$C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. — Chlorkohlensäureäther und Natriummalonsäureester. Der Methintricarbonsäureester ist nach Conrad und Guthzeit (*Lieb. Ann.* 214, 31) ein neutraler Körper. Verf. dagegen beobachtete, dass derselbe in wässrigen, ätzenden und kohlensauen Alkalien leicht löslich ist und durch Säuren aus der Lösung unverändert abgeschieden wird. Er bildet ein krystallisches Natriumderivat. — Durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Natriumäthylmalonsäureester entsteht hauptsächlich Acetäthylmalonsäureester, ein farbloses Oel, $CH_3 \cdot CO \cdot C(C_2H_5) \cdot (COOC_2H_5)_2$, welches unter 20 mm Druck bei $137-137.5^\circ$ siedet und gegen Alkalien sich neutral verhält. Wird die ätherische Lösung mit Kalilauge geschüttelt, so nimmt diese Kaliumacetat und Aethylmalonat auf, während die ätherische Schicht Aethylmalonsäureester enthält. Freies Phenylhydrazin wirkt auf den Aether unter Bildung von Aethylmalonsäureester und der oben erwähnten Verbindung $C_6H_5 N_2 H_2 \cdot COCH_3$. Dass aber das Acetyl im Acetäthylmalonsäureester an Kohlenstoff gebunden ist, wird bewiesen dadurch, dass der Ester mit Phenylhydrazinacetat ein Hydrazon, $CH_3 \cdot C(N_2HC_6H_5) \cdot C(C_2H_5) \cdot (COOC_2H_5)_2$, bildet. Dasselbe tritt in langen, schwach gelben Prismen auf, die bei $44-45^\circ$ schmelzen. — Aus der Reaction von Chlorkohlensäureäther auf Natriumäthylacetessigester (nach dem Verfahren von Conrad und Limpach dargestellt), erhält man Carbäthoxyläthylacetessigester, $CH_3 \cdot C \cdot OCOOC_2H_5 \cdot C \cdot C_2H_5 \cdot COOC_2H_5$, ein farbloses Oel, welches unter 20 mm Druck bei 146° siedet. Gegen Alkalien verhält es sich neutral, wird aber von denselben langsam zersetzt. Von dem isomeren Acetäthylmalonsäureester unterscheidet er sich durch sein Verhalten gegen Natriumäthylat, durch welches er zu Aethylacetessigester, Kohlensäure und Kohlensäureäther zerlegt wird, sowie durch die Reaction mit Phenylhydrazinacetat, bei welcher das schon erwähnte, bei 81° schmelzende Hydrazon, $C_6H_5 N_2 H_2 COOC_2H_5$, entsteht. Acetmethylmalonsäureester und Carbäthoxylmethylacetessigester verhalten sich wie die vorher behandelten Aethylderivate. — Einwirkung von Phenylhydrazin auf Natriumacetbernsteinsäureester. Obgleich in den Natriumderivaten kein Ketoncarbonyl anzunehmen ist, so erscheint doch die Bildung eines Hydrazons durch Angliederung von Hydrazin an den ungesättigten Kohlenstoff unter Ausscheidung von Natriumhydroxyd nicht unmöglich. Lässt man auf Natriumacetbernsteinsäureäther in Aether Phenylhydrazin einwirken, so erhält man statt des erwarteten Hydrazons, $C_{12}H_{16}N_2O_2$ die Natriumverbindung eines neuen, in grossen, weissen Prismen krystallisirenden Körpers $C_{12}H_{12}N_2O_3$, welcher nach vorhergehendem Erweichen bei 175 bis 177° schmilzt. Diese Natriumverbindung entsteht aus 1 Mol. Acetbernsteinsäureester und 1 Mol. Phenylhydrazin unter Austritt von 2 Mol. Alkohol:



$\cdot \text{C} \begin{matrix} \text{CH}_3 \text{CO} \\ \text{CO} \end{matrix} \text{>N} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5 + 2 \text{C}_2\text{H}_6\text{O}$. Durch Essigsäure wird der Verbindung das Natrium entzogen. Verf. behält sich das weitere Studium der Reaction vor. — Ein neues Verfahren, Acetessigester und seine Derivate in Pyrazolon umzuwandeln. Giebt man zu einer Mischung von Acetessigester und Phenylhydrazinchlorhydrat wenige Tropfen starker Salzsäure und erwärmt das Gefäss kurze Zeit im Wasserbade, so löst sich das Salz klar auf, und Alkohol und Wasser entweichen. Aus der Lösung scheidet sich nach sorgfältiger Neutralisation Pyrazolon als Oel in fast theoretischer Menge aus. Die Bildung geht selbst in wässriger Lösung bei Gegenwart freier Säure vor sich. Methyl- und Aethylacetessigester sowie Acetbernsteinsäureester verhalten sich wie Acetessigester. Der Bildung des Pyrazolons geht diejenige des Hydrazons voraus, welches aber in saurer Lösung sofort quantitativ in Pyrazolon übergeführt wird. — In längerer Ausführung wendet sich der Verf. gegen die Anschauungen und Beobachtungen von J. U. Nef in dessen oben angeführter Abhandlung. Unter Anderem wird Nef's Behauptung, dass Methyl- und Aethylacetessigester in ätherischer Lösung ohne Reduction in die Natriumverbindung übergeführt werden können, während Diacetylacetessigester theilweise reducirt werden, durch Versuche widerlegt. In Aether, welcher über Natrium destillirt war, wurde granulirtes Natrium gegeben und trockener Aethylacetessigester in berechneter Menge zutropfen gelassen. In drei Versuchen konnten nur 68—72 pCt. der theoretisch erforderlichen Menge Wasserstoff gesammelt werden. Aus dem Reactionsproducte könnte eine Säure extrahirt werden, welche Brom aufzunehmen vermochte, ohne Bildung von Bromwasserstoff. Es entsteht vermuthlich der Aether einer Hydroxysäure, welche beim Erwärmen sich in eine ungesättigte Säure umwandelt. — Auf die weiteren theoretischen Betrachtungen des Verf. über die Constitution des Natracetessigäthers und analoger Verbindungen kann nur hingedeutet werden.

Schertel.

Ueber benzoësaures und *m*-nitrobenzoësaures Diazoamidobenzol und *p*-toluol, von A. Haller und A. Guyot (*Compt. rend.* 116, 353—355). Wird eine alkoholische Lösung von Anilin (*p*-Toluidin) und Benzoësäure resp. *m*-Nitrobenzoësäure mit Amylnitrit behandelt, so erhält man statt des erwarteten benzoësauren (nitrobenzoësauren) Diazobenzols und -toluols die in der Ueberschrift genannten Salze, nämlich Diazoamidobenzolbenzoat, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}_2\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_5$ (aus Aether in gelben Nadeln vom Schmp. 91°), die entsprechende *m*-Nitroverbindung $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H}_2\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_5$,

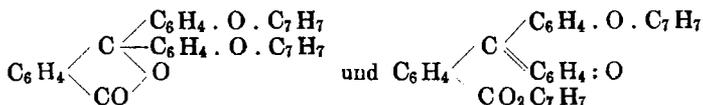
(gelbe Nadeln, Schmp. 90°), sowie Diazoamido-*p*-toluolbenzoat und das entsprechende *m*-Nitrobenzoat, gleichfalls in Form gelber Nadeln.

Gabriel.

Ueber Aldehyde aus Terpenen, von A. Etard (*Compt. rend.* 116, 434—436). Camphen vom Sdp. 156° und Schmp. 45° liefert in Schwefelkohlenstofflösung mit Chlorchromsäure einen braunen Niederschlag von $C_{10}H_{16}2CrO_2Cl_2$, den man absaugt und mit 3—4 Theilen Wasser zersetzt. Alsdann zieht man das Gemisch mit Aether oder Schwefelkohlenstoff aus und reinigt das nach dem Verdunsten dieser Lösungsmittel verbliebene Product durch Behandlung mit Natriumbisulfit, wobei ein krystallisirter Körper entsteht. Letzterer giebt durch Zerlegung mit Wasserdampf Camphenaldehyd, $C_{10}H_{14}O$, welcher dem Campher ähnlich sieht, auf Wasser in rotirende Bewegung geräth, einen Silberspiegel erzeugt, optisch inactiv ist, etwa bei 67° schmilzt und annähernd bei 220° siedet. An der Luft geht er zunächst in ein flüssiges Gemisch von Camphenaldehyd und Camphensäure, nach einigen Tagen völlig in Camphensäure, $C_{10}H_{14}O_2$, über, welche mit Wasserdampf sich verflüchtigt, bei 65° schmilzt, bei 263—264° siedet und sich in warmem Wasser löst. Durch Destillation mit Kalk giebt die Säure Gase der Olefinreihe, Wasserstoff und flüchtige Kohlenwasserstoffe (Sdp. 80—230°), ist also kein Derivat der Benzoësäure, sondern besitzt die Formel $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3)CO_2H$ und steht in ihren Eigenschaften der *p*-Methylhydratropasäure von Miller und Rhode (*diese Berichte* 23, 1070) nahe. Aus Rechts-Terebenten wurde in ähnlicher Weise Terebentaldehyd (C = 79.5, H = 9.7 pCt.) als angenehm riechende Flüssigkeit vom Sdp. 205—207° erhalten, welche rechts dreht, einen Silberspiegel erzeugt, mit Phenylhydräzin reagirt und Fuchsinchwefligsäure violett färbt.

Gabriel.

Neue Abkömmlinge des Phenolphtaleins und Fluoresceins, von A. Haller und A. Guyot (*Compt. rend.* 116, 479—482). Aus Phenylecyanat und Phenolphtalein resp. Fluorescein bei 130° erhält man Phenolphtalein-Diphenylbicarbat, $C_8H_4O_2(C_6H_4OCO NHC_6H_5)_2$ (aus Benzol in Nadeln vom Schmp. 135°) resp. Fluorescein-Diphenylbicarbat, $C_8H_4O_2:C_{12}H_6O:(OCONHC_6H_5)_2$, in Krystallkörnern vom Schmp. 195°. Die Bildung dieser Körper bestätigt die Annahme, dass die nicht in Alkali gelösten Phtaleine 2 Phenolhydroxyle enthalten (vergl. Friedländer, *diese Berichte* 26, 172; Bernthsen, *Chem. Ztg.* 1892, 1956). — Dibenzylphenylphtalein, aus Phenolphtalein und Natriumalkoholat (oder alkoholischem Kali) und Benzylchlorid bereitet, bildet perlmutterglänzende, blaue Blättchen vom Schmp. 150°; da es mit Hydroxylamin kein Oxim bildet, hat von den beiden Formeln



die zweite, welche den Ansichten von Bernthsen-Friedländer entspricht, wenig Wahrscheinlichkeit. Gabriel.

Ueber die Isomerie der Amidobenzoësäuren, von Oechsner de Coninck (*Compt. rend.* 116, 510—512). Verf. hat die Löslichkeit der 3 Amidobenzoësäuren in Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure, ferner in Salpeter-, Schwefel- und Essigsäure, sowie in Ammoniak, Kalk- und Barytwasser bestimmt. Gabriel.

Ueber Inulin und zwei neue Pflanzenstoffe: Pseudoinulin und Inulenin, C. Tanret (*Compt. rend.* 116, 514—517). Inulin ist, nach den abweichenden Angaben verschiedener Autoren über seine Löslichkeit und Rotation zu schliessen, noch nicht rein erhalten worden. Man isolirt es und seine beiden, in der Ueberschrift genannten Begleiter wie folgt: Der kochende Saft von Topinambur (*Helianthus tuberosus*) wird mit Bleiessig gefällt, filtrirt, mit Schwefelsäure entbleit, dann mit concentrirtem Barytwasser (solange als eine Fällung entsteht) und schliesslich mit Alkohol versetzt. Die Fällung wird mit Barytwasser ausgewaschen, mit Kohlensäure zerlegt und die Lösung mit viel Barytwasser versetzt: dabei entsteht eine inulinreiche Fällung (A), während die beiden anderen Stoffe hauptsächlich in der Mutterlauge (B) verbleiben. Nach wiederholter Reinigung wird aus A das Inulin freigemacht und durch Alkohol gefällt. B wird verdunstet, in Barytwasser gelöst und durch mehr Barytwasser vom Pseudoinulin befreit, während Inulenin in Lösung bleibt neben wenig Pseudoinulin. — Inulin zeigt $[\alpha]_D = -38^{\circ}8$; sein Barytsalz ist $\text{C}_{36}\text{H}_{62}\text{O}_{31} \cdot 3\text{BaO}$. — Pseudoinulin $\text{C}_{96}\text{H}_{162}\text{O}_{81}$ bildet Körner, löst sich leicht in Alkohol und verdünntem Alkohol, hat $[\alpha]_D = -32^{\circ}2$, doch steigt die Drehung durch verdünnte Säuren auf $-85^{\circ}6$; in wässriger Lösung fällt $16(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)\text{H}_2\text{O} \cdot 6\text{BaO}$, durch Alkohol wird $16(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)\text{H}_2\text{O} \cdot 8\text{BaO}$ (resp. 8CaO) gefällt; mit Bleiessig und Ammoniak fällt $16(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)\text{H}_2\text{O} \cdot 19\text{PbO}$. — Inulenin $\text{C}_{60}\text{H}_{104}\text{O}_{52}$ bildet mikroskopische Nadeln, löst sich in Wasser unter Bildung eines krystallisirten Hydrates und in Alkohol, und hat die Drehung $[\alpha_D] = -29^{\circ}6$, nach der Inversion $= -83^{\circ}6$. Gabriel.

Ueber das Diresorcin und die Einwirkung von Schwefelsäure auf dasselbe, von E. Selch (*Monatsh. f. Chem.* 14, 1—7). Das von Barth und Schreder (*diese Berichte* 12, 503) aus Resorcin durch Natronschmelze erhaltliche Diresorcin soll die 4 Hydroxyle in den 4 Metastellungen (von der Bindestelle der beiden Phenylkerne aus gerechnet) enthalten. Dem Verf. ist es nicht gelungen, durch Oxydation der Verbindung, sowie ihres Tetraäthyläthers

einen Beweis für jene Annahme zu erbringen. — Die Einwirkung der Schwefelsäure auf Diresorcín führt zu verschiedenen Producten, je nachdem man die Säure bei gewöhnlicher oder bei erhöhter Temperatur reagiren lässt. Trägt man Diresorcín in 6—7 Th. Schwefelsäure bei 150—160° ein, so erstarrt die Lösung beim Abkühlen zu einem Brei von Nadeln, die aus dem Sulfo des Diresorcíns $C_{12}H_4SO_2(OH)_4$ bestehen, welches sich nicht in kaltem Wasser und Aether, leicht in Alkohol, Eisessig und Kali löst, über 300° ohne vorangehende Schmelzung verkohlt und ein Tetracetat (Nadeln vom Schmp. 256°) liefert. — Wird Diresorcín in 4 Th. kalter conc. Schwefelsäure gelöst, so erstarrt die Lösung nach einigen Stunden zu einem eigelben, körnigen Krystallbrei der Disulfosäure des Diresorcíns, deren Bleisalz $C_{12}H_4(OH)_4(SO_3)_2Pb + 4H_2O$ in Prismen auschiesst.

Gabriel.

Ueber das Bergapten (II), von C. Pomeranz (*Monatsh. f. Chem.* 14, 28—32). Bei der Fortsetzung seiner Versuche (vergl. *diese Berichte* 24, Ref. 898) hat Verf. durch Eintragen von 2 g Bergapten, welches mit Eisessig verrieben war, in 50 ccm gekühlte Salpetersäure ($d = 1.41$) Nitrobergapten $C_{12}H_7(NO_2)O_4$ erhalten, welches aus Eisessig in hellgelben Nadeln anschiesst, bei 230° sich bräunt und bei 256° unter Zerfall schmilzt. Wird der Nitrokörper, mit Eisessig verrieben, in die 20fache Menge Salpetersäure ($d = 1.48$) eingetragen und nach einstündigem Stehen in 10 Th. Wasser gegossen, so fällt ein gelber Niederschlag aus, der bei der fractionirten Krystallisation ergibt: 1. Nitrobergapten, 2. Nitromethoxycumaroncarbonsäure $\left\langle \begin{array}{c} CH:CH \\ \quad \quad \quad O \end{array} \right\rangle C_6^{VI} (OH)(OCH_3)(NO_2)CO_2H$ (hellgelbe Nadelchen, Schmp. 200° unter Zerfall) 3. den der vorangehenden Säure entsprechenden Aldehyd $C_{10}H_7(NO_2)O_4$ in gelbrothen Kryställchen, die gegen 200° dunkelbraun werden und bei höherer Temperatur sich zersetzen.

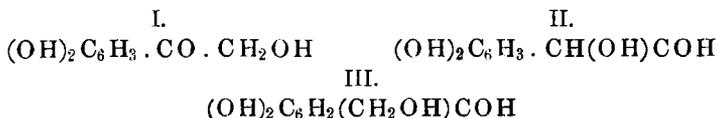
Gabriel.

Ueber die Oxydation der Säurehydrazide durch Fehling'sche Lösung, von H. Strache und S. Iritzer (*Monatsh. f. Chem.* 14, 33—38). Nach den Untersuchungen von Tafel, Gattermann, Johnson, Hölzle und Bölsing (*diese Berichte* 25, 413, 1075, 1551) werden die Säurehydrazide durch Oxydation mit Kupferacetat oder ammoniakalischer Kupferlösung in die entsprechenden Säurederivate des Diphenylhydrazins verwandelt. Wendet man dagegen siedende Fehling'sche Lösung als Oxydationsmittel an, so wird, wie der Verf. zeigt, der Stickstoff aus den Säurehydraziden quantitativ abgespalten. Zu dieser Umsetzung benutzte Verf. den früher (*diese Berichte* 25, Ref. 580) beschriebenen Apparat.

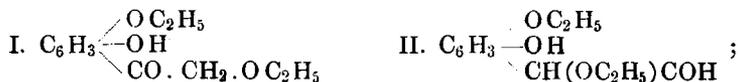
Gabriel.

Studien über Quercetin und seine Derivate, von J. Herzig.
VIII. Abhandlung. Zur Constitution des Fisetols, von J. Herzig

und Th. v. Smoluchowski (*Monatsh. f. Chem.* 14, 39—52). Das Fisetin zerfällt in seinen Alkylderivaten durch alkoholisches Kali in Protocatechusäure und Fisetol $C_8H_8O_4$ (*diese Berichte* 24 Ref. 825). Letzteres enthält 3 Hydroxylgruppen und das 4te Sauerstoffatom in einer Carbonyl- oder Formylgruppe, da die Alkylfisetoile mit Phenylhydrazin reagieren. Da Fisetin nun ferner ein Resorcinderivat ist, wird es eine der folgenden Formeln besitzen:



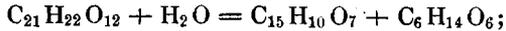
Verf. haben sich mit der Entscheidung dieser Frage beschäftigt. Methylfisetol giebt mit Phenylhydrazin eine Verbindung $C_{16}H_{18}N_2O_3$ (aus Alkohol in gelblichen, glänzenden Blättchen vom Schmp. 55—57°). — Aethylfisetol verbindet sich mit Hydroxylamin zu einem Körper $C_{12}H_{17}NO_4$ (aus Aether in Nadeln vom Schmp. 105—107°). — Aethylfisetol wird in alkalischer Lösung durch Chamäleon zu Monoäthylresorcylglyoxylsäure $C_{10}H_{10}O_5$ (Blättchen vom Schmp. 65—68°) und Monoäthylresorcylsäure $C_7H_5O_3(O_2C_2H_5)$ (Nadeln vom Schmp. 152—154°) oxydirt. Erstere ist in Wasser und Benzol leichter löslich als die zweite Säure, enthält nur noch eines der beiden im Aethylfisetol vorhandenen Aethoxye, nimmt bei der Behandlung mit Kali und Jodäthyl noch eine Aethylgruppe auf, indem eine Säure $C_8H_4O_3(O_2C_2H_5)_2$ (aus Benzol in Nadeln vom Schmp. 128—130°) entsteht, reagirt mit Hydroxylamin und besitzt demnach — gleichgültig, ob das Fisetol nach I oder II formulirt wird, — die Constitution $(\text{OH})_2 C_6 H_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO}_2 \text{H}$. (Ertheilt man dem Fisetol dagegen die Formel III, so müsste die Säure die Constitution $(\text{OH})_2 C_6 H_2 (\text{CO}_2 \text{H}) \text{COH}$ haben, also die Alkoholgruppe zu Carboxyl oxydirt sein, während die präformirte Formylgruppe intact blieb, was wohl unwahrscheinlich ist.) — Da sich von den beiden im Aethylfisetol vorhandenen Aethoxyen nur eines in den beiden genannten Oxydationsproducten vorfindet, so ist es wahrscheinlich, dass das zweite, weg-oxydirte, in der Seitenkette sass, und somit das freie Hydroxyl am Kern haftet: demnach ergeben sich für Aethylfisetol die Formeln



letztere ist jedoch unwahrscheinlich, da die einem solchen Aldehyd (II) entsprechende Carbonsäure unter den Oxydationsproducten nicht beobachtet worden ist.

IX. Abhandlung: Ueber die Formel des Quercitrins, von J. Herzig und Th. v. Smoluchowski (*Monatsh. f. Chem.* 14, 53—55).

Die Verf. haben bei ihren Analysen des Quercitrins Zahlen erhalten, welche mit den von Liebermann und Hamburger (*diese Berichte* 12, 1178) gefundenen gut übereinstimmen, und aus denen sich die Formel $C_{21}H_{22}O_{12}$ ableiten lässt. Die Zersetzung des Quercitrins in Quercetin und Rhamnose verläuft demnach im Sinne der Gleichung:



sie erfordert 64.80 pCt. Quercetin, gefunden wurden 63.85 (s. Herzig, *diese Berichte* 19, Ref. 27).

Gabriel.

Notiz über Methylbrasilin, von J. Herzig (*Monatsh. f. Chem.* 14, 56—58). Das Methylbrasilin vom Schmp. 137—138° ist entgegen den Angaben von Schall und Dralle (*diese Berichte* 21, 3009) nicht eine Tetra-, sondern eine Trimethylverbindung $C_{16}H_{10}O_5(CH_3)_3$, (s. C. Schall, *diese Berichte* 25, 3670).

Gabriel.

Ueber Isocarbostyryl, von A. Fernau (*Monatsh. f. Chem.* 14, 59—70). Wenn man Kalium (in Fäden) mit Isochinolin 4—5 Stunden auf dem Wasserbade und darauf 1 Stunde auf 170—180° erwärmt, dann 12—15 Stunden in einer flachen Schaaale an der Luft stehen lässt, das gelbrothe Oel in Alkohol löst, den Alkohol verjagt, den Rückstand in Wasser vertheilt und mit Aether auszieht, so bleibt beim Verdunsten desselben ein Oel zurück, aus dem sich Krystalle (a) abscheiden, während der flüssige Antheil bei der Destillation ein Oel (b) vom Sdp. 225—240° und gegen 400° noch weitere Mengen von (a) liefert. Der Körper (a) bildet monokline Nadeln vom Schmp. 209°, hat die Formel C_9H_7NO , liefert ein Platinsalz $(C_9H_7NO)_2H_2PtCl_6$ (gelbe Nadeln), giebt mit Kali eine durch Wasser zerlegbare Kaliumverbindung, wird durch Zinkstaubdestillation in Isochinolin zurückver-

wandelt und ist mit Bamberger's Isocarbostyryl, $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CH:CH} \\ \text{CO.NH} \end{matrix}$ identisch. (Ausbeute: 22—25 pCt.) Es wird durch Kali und Jodmethyl in den Pseudomethyläther, $C_9H_6ON.CH_3$ (Schmp. 54°) verwandelt, aus welchem durch Jodwasserstoff kein Methyljodid abgespalten wird, während das Silbersalz des Isocarbostyryls mit Jodmethyl den wahren Methyläther, $C_9H_6NO.CH_3$, als Oel vom Sdp. ca. 240° ergibt, aus dem das Methyl durch Jodwasserstoff leicht abgespalten wird. — Aus dem Product (b) wurde durch Ausfrierenlassen zunächst das Isochinolin theilweise entfernt und dann durch Fractioniren ein Antheil vom Sdp. 233—235° gewonnen, welches der Analyse nach entweder ein Gemisch von Isochinolin mit Tetrahydroisochinolin oder Dihydroisochinolin darstellt. — Somit unterscheidet sich Isochinolin im Verhalten gegen Alkalimetall und Sauerstoff wesentlich vom Chinolin, welches bekanntlich in Dichinoly (vergl. *diese Berichte* 19, Ref. 757) übergeht.

Gabriel.

Ueber den Abbau der fetten Säuren zu kohlenstoffärmeren Alkoholen [II. Mittheilung], von Angelo Simonini (*Monatsh. f. Chem.* 14, 81—92). Wie durch Einwirkung von Jod auf Silberacetat bezw. Silbercapronat bei wenig über 100° Methylacetat bezw. Amylcapronat entsteht (siehe *diese Berichte* 25, Ref. 581), so hat Verf. bei Fortführung seiner Versuche aus Silberbutyrat bezw. Silberpalmitinat nach derselben Methode Propylbutyrat bezw. Pentadecylpalmitinat erhalten. Bei der Durchführung dieser Versuche zeigte sich, dass die Reaction nicht in einer Phase verläuft, sondern dass schon bei gewöhnlicher Temperatur Jodsilber sich abscheidet, während zur Bildung jener Ester eine Temperatur von ca. 100° erforderlich ist. Die Reaction wurde daher schon bei 50° unterbrochen, und das Gemenge untersucht. Beim capronsäuren Silber gelang es, das Zwischenproduct zu fassen: mit Petroläther konnte dem bei 50° erhaltenen Reactionsproduct ein eigenthümlicher, aus Silber, Jod und Säurerest bestehender Körper entzogen und zur Krystallisation gebracht werden; er zerfällt durch Wasser in 2 AgJ, 1 AgJO₃ und 6 RCO₂H (R = C₃H₁₁), verhält sich also wie die nur in Lösung bekannten unterjodigsäuren Salze, die durch Wasser in 2 Mol. Jodid und 1 Mol. Jodat zerfallen. Das Zwischenproduct wird

daher $J \begin{cases} \text{OCOR} \\ \text{—COR} \\ \text{OAg} \end{cases}$ formulirt; es zerfällt beim Erhitzen in RCOOR + CO₂ + AgJ und wird durch gewöhnlichen Phosphor zu AgJ + RCO . O . CO . R (Säureanhydrid) reducirt. Gabriel.

Ueberführung von Pentenderivaten in Indenderivate, von Th. Zincke und H. Günther (*Lieb. Ann.* 272, 243—270). Wenn man Hexachloroxy-*p*-pentencarbonsäure (*diese Berichte* 21, 2723) oder die isomere Säure (*ebend.* 23, 812) mit Wasser erhitzt, so bildet sich nach der Gleichung $2 C_6 Cl_6 H_2 O_3 + H_2 O = 6 HCl + 3 CO_2 + C_9 Cl_6 O$

Perchlor- oder Hexachlorketoinden, $C_6 Cl_4 \begin{matrix} \diagup \text{CO} \\ \diagdown \text{CCl} \end{matrix} \text{CCl}$, welches aus Alkohol oder Essigsäure in goldglänzenden Blättchen vom Schmp. 148—149° anschießt und eine Reihe von Umsetzungen zeigt, die denen des Dichlorketoindens (*diese Berichte* 20, 1265 und 2053) analog sind. So wird das Hexachlorketoinden durch Anilin resp.

p-Toluidin in Perchlor-*α*-anilido-*α*-ketoinden, $C_6 Cl_4 \begin{matrix} \text{CO} \\ \diagdown \text{CCl} \\ \diagup \end{matrix} \text{CNHC}_6\text{H}_5$

(dunkelrothe Nadeln vom Schmp. 236—237°), bezw. Perchlor-*α*-toluido-*α*-ketoinden, C₈Cl₅O . NHC₇H₇ (ähnlich dem Vorigen, Schmp. 243°), verwandelt. Aus der Anilidoverbindung wird durch mehrstündiges Erwärmen mit Schwefelsäure und darauf folgendes Eingiessen in Wasser



(orangefarbenes, krystallinisches Pulver vom Schmp. 177°), erhalten, welches ein Acetylproduct (goldglänzende Blättchen vom Schmp. 178 bis 179°) liefert und im frischgefällten Zustande, mit Wasser erwärmt, ein Hydrat, $\text{C}_6\text{Cl}_4 \begin{array}{c} \diagup \text{C(OH)}_2 \\ \diagdown \text{C(OH)} \end{array} \text{CCl}$, giebt. Letzteres lässt sich

leichter direct aus dem Perchlorketoinden bereiten, indem man dieses mit Alkohol und Natronlauge löst, und das entstandene Natriumsalz (rothe Nadeln) mit Salzsäure versetzt; das Hydrat ist lachsfarben, färbt sich von etwa 110° an orange, schmilzt bei 174—177° und liefert ein Anilinsalz, $\text{C}_{15}\text{Cl}_5\text{H}_8\text{NO}_2$ (rothe Blätter vom Schmp. 205°), und ein Methylat, $\text{C}_9\text{Cl}_5\text{H}_2\text{O}_3\text{CH}_3$ (rothgelbe Nadeln). Das Perchloroxyketoinden wird (in Eisessig) durch Chlor zu Perchlor- α -diketohydrinden, $\text{C}_6\text{Cl}_4 \begin{array}{c} \diagup \text{CO} \\ \diagdown \text{CO} \end{array} \text{CCl}_2$ (aus verdünnter Essigsäure in Prismen vom Schmp. 155—156°), welches durch Kali in Hexachloracetophenoncarbonsäure, $\text{C}_6\text{Cl}_4 \begin{array}{c} \diagup \text{CO} \cdot \text{CHCl}_2 \\ \diagdown \text{CO}_2\text{H} \end{array}$ (aus Benzol in Nadeln vom Schmp. 192—193°), übergeht; diese verwandelt sich (in Sodalösung) durch Chlor in Perchloracetophenoncarbonsäure, $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{C}_6\text{Cl}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CCl}_3$ (aus Eisessig in Krystallkörnern vom Schmp. 240—241°), welche durch verdünnte Natronlauge sich in Tetrachlorphthalsäure und Chloroform spaltet. Perchlorketohydrinden, $\text{C}_6\text{Cl}_4 \begin{array}{c} \diagup \text{CO} \\ \diagdown \text{CCl}_2 \end{array} \text{CCl}_2$ (aus Benzin in Krystallwarzen vom Schmp. 112—113°), erhält man aus Perchlorketoinden und Chlor, während unter Anwendung von Brom statt Chlor Hexachlordibrom- α -ketohydrinden, $\text{C}_6\text{Cl}_4 \begin{array}{c} \diagup \text{CO} \\ \diagdown \text{OClBr} \end{array} \text{CClBr}$ (Krystallkörner vom Schmp. 148—149°), entstehen. Perchlorketohydrinden und Natronlauge geben Perchlor-*o*-vinylbenzoëssäure, $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{C}_6\text{Cl}_4 \cdot \text{CCl} : \text{CCl}_2$, welche aus verdünnter Essigsäure in Nadeln vom Schmp. 158—159° anschießt und deren Methylester bei 77—78° schmilzt. Perchlorinden, C_9Cl_8 , wird aus Perchlorketoinden und Phosphorpentachlorid bei 190—200° erhalten und krystallisirt aus Alkohol in Nadeln vom Schmp. 85°. Gabriel.

Ueber Additionsproducte und Verbindungen des Hexamethylenamins, von H. Moschatos und B. Tollens (*Lieb. Ann.* 272, 271—288). Die in *diesen Berichten* 24, 695 bereits angekündigte Untersuchung behandelt: 1. *Salze des Hexamethylenamins*: a) Dinitrat (vgl. Wohl, *ebend.* 19, 1842); b) Phosphat, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$ (Nadeln); c) Tartrat, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$ (krystallinisch). 2. *Verhalten des Hexamethylenamins gegen Metallsalze*: Quecksilberoxynitrat

bezw. Goldchloridgeben Fällungen von $(C_6H_{12}N_4)_4(HgNO_3OH)_3 + 10H_2O$ bzw. $C_6H_{12}N_4 \cdot AuCl_3$, Kupfervitriol giebt $8 CuO \cdot 2SO_3 + 7 H_2O$ und Bleinitrat $PbNO_3OH$. 3. *Verhalten des Hexamethylenamins gegen Phenole*: Die Base verbindet sich: mit Phenol zu Nadeln von $C_6H_{12}N_4 \cdot 3 C_6H_6O$, zwischen $115-124^{\circ}$ zerfallend; mit Brenzcatechin zu $C_6H_{12}N_4 \cdot 2 C_6H_4(OH)_2$ (Nadeln, bei 140° braun, bei ca. 156° theerartig werdend); mit Resorcin zu Nadeln von $C_6H_{12}N_4 \cdot C_6H_4(OH)_2$, welche sich zwischen $190-200^{\circ}$ zersetzen; mit Hydrochinon zu Prismen von $C_6H_{12}N_4 \cdot C_6H_4(OH)_2$; mit Pyrogallol zu $C_6H_{12}N_4 \cdot 2 C_6H_3(OH)_3$ (Blättchen, zersetzen sich bei $160-170^{\circ}$); mit Phloroglucin zu $C_6H_{12}N_4 \cdot C_6H_3(OH)_3$, Nadeln von inconstantem Schmelzpunkt; mit Eugenol zu $C_6H_{12}N_4 \cdot C_{10}H_{12}O_2$ (krystallinisch, Schmp. $80-85^{\circ}$). — 4. Die *Moleculargrösse des Hexamethylenamins* ergab sich auf kryoskopischem Wege zu $121-127^{\circ}$ (statt 140° für $C_6H_{12}N_4$).

Gabriel.

Notizen über Oxycellulose und über Bornesit, von E. R. Flint und B. Tollens (*Lieb. Ann.* 272, 288—290). Die Analysen der Oxycellulose (*diese Berichte* 25, Ref. 323) ergaben Werthe, welche auf eine Formel $C_{18}H_{30}O_{16.5}$ passen. Sie enthält kein Methoxyl, reducirt siedende Fehling'sche Lösung und färbt Fuchsinachweffigsäure violett. — Verf. haben Girard's Bornesit (Methylinosit) $C_6H_{11}(CH_3)O_6$ aus dem Waschwasser einer Kautschukfabrik untersucht und dabei den Schmp. $199-203^{\circ}$ und $[\alpha]_D = +31^{\circ}.16$ gefunden; das Methyl liess sich nach Zeisel's Verfahren quantitativ abspalten.

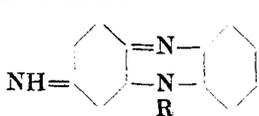
Gabriel.

Ueber den Furfur- oder Furalkohol und einige Derivate desselben, von L. von Wissell und B. Tollens (*Lieb. Ann.* 272, 291—306.) Zur Darstellung von Furalkohol (vgl. auch Schiff, *diese Berichte* 24, Ref. 277) schütteln Verf. eine Lösung von 35 g Natriumhydrat in 70 g Wasser mit 30 ccm Furfurol tüchtig durch, leiten dann, nachdem die heftige Reaction vorüber und völlige Abkühlung eingetreten ist, Kohlensäure durch das mit Wasser verdünnte Gemisch, erhitzen es im Oelbade auf ca. 140° und leiten dabei Wasserdampf hindurch; der Furalkohol geht über und wird mit Pottasche ausgesalzen. Er ist farblos bis strohgelb, siedet bei $168-170^{\circ}$, hat $d_{20^{\circ}} = 1.1354$, verharzt leicht durch Mineralsäuren, und besitzt, wenn er mit Natriumbisulfit von Furfurol völlig befreit ist, nicht mehr die Eigenschaft, Anilinacetat zu röthen. Aus dem Furalkohol, Kali und Halogenalkyl werden folgende Aether bereitet: Furfuryl-methyläther, $C_5H_5O_2CH_3$, Sdp. $134-136^{\circ}$, $d_{20^{\circ}} = 1.0315$; Furfuryl-äthyläther, Sdp. $148-150^{\circ}$, $d_{20^{\circ}} = 0.9884$; Furfuryl-n-propyläther, Sdp. $164-166^{\circ}$, $d_{20^{\circ}} = 0.9722$; Furfurylamyläther, Sdp. $196-198^{\circ}$. Furfurylbenzoyl ester, $C_5H_5O_2 \cdot CO C_6H_5$ siedet bei $275-285^{\circ}$ (?) und hat $d_{20^{\circ}} = ca. 1.1766$; Furfurylacetyl ester hat

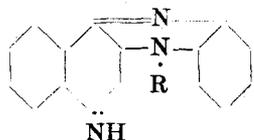
Sdp. 175—177° und $d_{20} = 1.1175$. — Bezüglich der Zersetzung des Furfurols mit Kali und Natron wird bemerkt, dass, wenn man nach Schiff (l. c.) zu 10 ccm Furfurol eine Lösung von 5 g Kali in 5 ccm Wasser (nicht 10 ccm, wie l. c. irrthümlich angegeben) fügt, keine »fast ungefärbte« sondern eine dunkelgelbe Krystallmasse entsteht.

Gabriel.

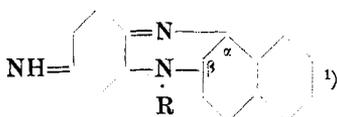
Studien in der Indulingruppe, IV., von O. Fischer und Ed. Hepp (*Lieb. Ann.* 272, 306—354). [Abhandl. III, siehe *diese Berichte* 25, Ref. 28.] Zur *Systematik und Nomenclatur der Induline*. Verf. unterscheiden:



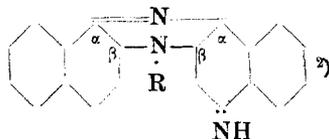
I. Benzolinduline.



II. Rosinduline.

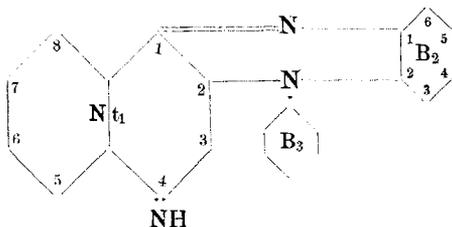


III. Isorosinduline ($\alpha\beta$).



Naphtinduline (sym. $\alpha\beta$).

Zur Vermeidung von Irrungen wird nunmehr das sogen. *Iso-p*-tylosindulin (*diese Berichte* 23, Ref. 392) als *p*-Methylphenylosindulin, und das sogen. *Isonaphtylosindulin* (ebenda) als sym. $\alpha\beta$ -Phenylosindulin, ferner das *Anilidoisonaphtylosindulin* (ebenda 24, Ref. 310) als sym. $\alpha\beta$ -Anilidophenylnaphtindulin bezeichnet. Zur Angabe der Stellung der Substituenten in den Indulinen werden die Benzolkerne mit B_1, B_2, B_3 etc., der Stickstoffkern mit N_r , die Naphtalinkerne mit Nt_1, Nt_2 etc., und Orte der einzelnen Ringe durch Zahlen im Sinne folgenden Schemas bezeichnet:



1) Theoretisch ist noch ein $\beta\beta$ -Isorosindulintypus denkbar, in welchem die 2 verknüpfenden Stickstoffatome an 2 benachbarten β -Stellen des Naphtalins haften.

2) Theoretisch ist ausser dem durch die Formel gegebenen symmetrischen $\alpha\beta$ -Naphtindulintypus, je nach der Stellung der zwei verknüpfenden Stickstoffatome, noch ein asymmetrischer $\alpha\beta$ - und ein $\alpha\beta\beta\beta$ -Naphtindulintypus denkbar.

I. Benzolinduline. Das Indulin, $C_{18}H_{13}N_3$, schmilzt bei 215° , (nicht 135° , *diese Berichte* 23, 839), löst sich in säurefreiem Aether und Benzol mit braungelber Farbe; es entsteht in kleinen Mengen, wenn man salzsaures Amidoazobenzol mit Anilinchlorhydrat in wässriger neutraler Lösung kocht, wobei neben anderen Körpern *p*-Phenylendiamin und Di-*p*-diamidodiphenylamin (Schmp. 158°) auftreten. — Casella's Indazin aus Nitrosodimethylanilin und Diphenyl-*m*-phenylendiamin ist B₂4-Dimethylamidophenylindulin. — Aus Diphenylphenylendiamin, Nitrosoanilin (in Alkohol) und Salzsäure entsteht beim Erwärmen B₂4-Anilidoindulin, $C_{24}H_{18}N_4$, in bronze glänzenden Krystallen vom Schmp. 246° ; als Nebenproduct tritt ein Farbstoff $C_{30}H_{23}N_5HCl$ auf.

II. Rosinduline. *Amidophenylrosinduline*. Aus Phenylrosindulin wird durch Einwirkung von *p*-Phenylendiamin B₄-*p*-Amidophenylrosindulin vom Schmp. 247° (*diese Berichte* 23, 840) erhalten; analog wird aus Phenylrosindulin und *o*-Toluidin das B₄-*o*-Methylphenylrosindulin, $C_{29}H_{21}N_3$ (bronzeglänzende Prismen vom Schmp. 197°), gewonnen. Nt-3-Anilidophenylrosindulin ist durch Oxydation des Tetranilidonaphtalins erhältlich (*diese Berichte* 23, Ref. 393). B₂-Amidophenylrosindulin wird aus Nitroso- β -naphthylamin, salzsaurem *p*-Phenylendiamin und Anilin bei 150° in bronze glänzenden Blättchen vom Schmp. 147° (unter Zersetzung) erhalten; es wird durch Eisessig und Salzsäure bei 190 — 200° in Nt₂-Oxyisorosindulin, $C_{22}H_{15}N_3O$ (grünliche Prismen, bei ca. 270° unter Zerfall schmelzend), und durch weiteres Erhitzen mit denselben Agentien in Oxyrosindon, $C_{22}H_{14}N_2O_2$ (rothbraune Spiesse), verwandelt.

III. Isorosinduline bereitet man am zweckmässigsten aus Nitrosobasen. So entsteht B₁-Dimethylisorosindulinchlorhydrat, ein bronze glänzendes Pulver, aus Nitrosodimethylanilin, Anilin und salzsaurem α -Naphtylamin; die freie Base tritt als $(C_{24}H_{20}O_3)_2O$ (fast schwarze Blättchen) auf; ihr Nitrat ist $C_{24}H_{20}N_2 \cdot NO_3 + HNO_3$. Aus dem 2.7-Diphenylnaphtylendiamin $C_{10}H_6(NHC_6H_5)_2$ wurden folgende Isorosinduline dargestellt: 1) mit Nitrosoanilin das Anilido- $\alpha\beta$ -isorosindulin, $C_{28}H_{20}N_4$, (bronzeglänzend), welches die Salze $C_{28}H_{20}N_4 \cdot 2HCl$ und $C_{28}H_{20}N_4 \cdot H_2PtCl_6$ liefert; 2) mit *p*-Nitrosodiphenylamin das Anilidophenyl- $\alpha\beta$ -isorosindulin (Salze: $C_{34}H_{23}N_4 \cdot HCl$ und $(C_{34}H_{23}N_4)_2H_2PtCl_6$), welches durch Salzsäure und Eisessig bei 180° in Anilin und Nt₂-7-Oxyisorosindon, $C_{22}H_{14}N_2O_2$, ein braunes krystallinisches Pulver zerlegt wird 3) mit Nitrosodimethylanilin die Ammoniumbase eines Indulins, $C_{30}H_{24}N_4O$, in blauen Flocken, deren Chlorhydrat die Formel $C_{30}H_{25}N_4Cl_2$ besitzt.

IV. Naphtinduline. In diese Klasse gehören das sym. $\alpha\beta$ -Phenylnaphtindulin (früheres Isonaphtylrosindulin) ferner sym. $\alpha\beta$ -Phenyl-Nt₂-4-Anilidonaphtindulin = Naphtylblau (früheres Anilidoisonaphtylrosindulin). Aus salzsaurem Benzolazo- α -naphtylamin, salzsaurem α -Naphtylamin und Anilin entsteht beim Schmelzen u. A. neben den beiden genannten Naphtindulinen das sym. $\alpha\beta$ -Nt₂-4-Anilidonaphtindulin (= Naphtylviolett). Verringert man in obiger Schmelze das salzsaure α -Naphtylamin, so wird neben obigen Farbstoffen auch sym. $\alpha\beta$ -Naphtindulin (schwarze Spiesse vom Schmp. 248—250°) gebildet, aus welchem durch Salzsäure und Eisessig bei 200° Naphtindon (früheres Naphtorosindon) vom Schmp. 295° entsteht. Wird ein Gemisch von Nitroso- β -naphtylamin, α -Naphtylamin und Anilin direct auf 100° erhitzt, so erhält man Naphtylblau und wenig Naphtylviolett; beide liefern bei der Spaltung mit Säuren Nt₂-4-Oxynaphtindon, C₂₆H₁₆N₂O₂ (Blättchen, gegen 300° sich zersetzend). Das Naphtylblau bildet sich auch, wenn man salzsaures Benzolazophenyl- α -naphtylamin condensirt (durch Erhitzen mit Phenol auf 120—130°). — Durch partielle Spaltung des Naphtylblaus mit 50procentiger Essigsäure bei 250° wird neben Anilin Anilido- $\alpha\beta$ -naphtindon, C₃₂H₂₁N₃O (bläulich-schwarze Blättchen), erhalten. — Derivate des Oxy- $\alpha\beta$ -naphtindons: Acetylverbindung C₂₃H₁₈N₂O₃ (rothe Nadeln vom Schmp. 290—295°); Benzoylderivat, C₃₃H₂₂N₂O₃, in rothbraunen Spiessen; Aethyläther in rothen Krystallen, Schmp. über 340°; Methyläther in Blättchen, Schmp. über 300°; Bromproduct, C₂₆H₁₃N₂O₂Br₃, in röthlichen, metallglänzenden Blättern. — Als Nebenproducte der Naphtylblauschmelze wurden Phenylrosindulin und das Anilidonaphtochinondianil aufgefunden; letzteres schmilzt, aus Benzol-Ligroin umkrystallisirt, bei 159°, während es aus Alkohol mit $\frac{1}{2}$ C₂H₆O anschießt und so bei 142—143° schmilzt. — Während unter den weiter vorher beschriebenen Bedingungen aus Nitroso- β -naphtylamin, salzsaurem α -Naphtylamin und Anilin viel Naphtylblau neben wenig Naphtylviolett entsteht, erhält man bei langsamer Einwirkung des Nitrosokörpers auf überschüssiges α -Naphtylamin in Anilinlösung wenig Violett, kein Blau und ausserdem Anilidonaphtazin, C₂₆H₁₇N₃, in gelbbraunen Nadeln vom Schmp. 280°, aus welchem durch Salzsäure und Eisessig bei 200° Oxynaphtazin, C₂₀H₁₂N₂O (dunkelrothe Nadelchen), hervorgeht, das durch Zinkstaubdestillation sym. $\alpha\beta$ -Naphtazin vom Schmp. 243° ergibt. — Dagegen erhält man asym. $\alpha\beta$ -Naphtazin (Schmp. 283°), wenn Nitroso- β -naphtylamin und salzsaures α -Naphtylamin mit α -Naphtylamin (nicht Anilin) erhitzt wird, und zwar zweckmässig in alkoholischer Lösung. — Auch aus α -Nitroso- β -naphtol entsteht beim Zusammenschmelzen mit salzsaurem α -Naphtylamin in Anilinlösung Naphtylviolett und Naphtylblau, während dieselben Com-

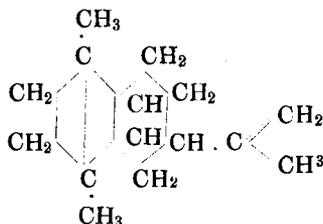
ponenten in kochender, alkoholischer Lösung fast gar keine Napht-induline ergeben; vielmehr wurde unter diesen Umständen Naphtalido-naphtochinonnaphtalid, $C_{30}H_{20}N_2O$, (dunkelbraune Krystalle vom Schmp. 237°) erhalten.

Gabriel.

Ueber Cytisin und Ulexin, von A. Partheil (*Arch. d. Pharm.* 230, 448 — 498). Die Abhandlung enthält eine Zusammenstellung der bei der Untersuchung des Cytisins gewonnenen Resultate, von welchen ein Theil in diesen Berichten 24, 634 u. 23, 3201 bereits veröffentlicht worden ist. Die in der letzten Publication in Aussicht gestellte nähere Erforschung der Einwirkung von Jodmethyl auf Cytisin hat zu dem Ergebnisse geführt, dass das gebildete Product als jodwasserstoffsäures Methylcytisin, $C_{11}H_{13}N_2O \cdot CH_3 \cdot HJ + 2 H_2O$, aufzufassen ist. Das mit Alkali daraus abgeschiedene Methylcytisin, $C_{11}H_{13}N_2O \cdot CH_3$, ist krystallisirt und schmilzt bei 134°. Das Platindoppelsalz bildet Krystalle von der Formel $C_{12}H_{16}N_2O \cdot H_2PtCl_6 + 2\frac{1}{2} H_2O$; die Goldverbindung, $C_{12}H_{16}N_2O \cdot HAuCl_4$, schmilzt bei 196°. Die entsprechenden Aethylderivate haben folgende Zusammensetzung: $C_{11}H_{13}N_2O \cdot C_2H_5 \cdot HJ$, $C_{13}H_{18}N_2O \cdot H_2PtCl_6 + H_2O$; $C_{13}H_{18}N_2O \cdot HAuCl_4$. Das Methylcytisin vereinigt sich mit Jodmethyl nochmals zum Methylcytisinmethyljodid, $C_{11}H_{12}N_2O(CH_3)_2 \cdot HJ$ (jodwasserstoffsäures Dimethylcytisin). Letzteres liefert beim Kochen mit Kalilauge das Dimethylcytisin, dessen Platinsalz $C_{11}H_{12}(CH_3)_2N_2O \cdot H_2PtCl_6 + 2\frac{1}{2} H_2O$, und Goldsalz, $C_{11}H_{12}(CH_3)_2N_2O \cdot HAuCl_4$, analysirt wurde. Das Dimethylcytisin verbindet sich nochmals mit Jodmethyl zum Dimethylcytisinmethyljodid, welches sich mit Kalilauge in Trimethylamin und eine basische Verbindung, $C_{10}H_{13}NO_2$, zerlegt; ob nebenbei Formaldehyd entsteht, konnte bisher nicht festgestellt werden. Von der erwähnten Base gelangte das Platinsalz, $(C_{10}H_{13}NO_2)_2H_2PtCl_6$, zur Analyse. Schliesslich führt Verf. noch den Nachweis, dass bei der Acetylirung des Cytisins der Imidwasserstoff substituirt wird. — Im Anschluss hieran werden einige Constitutionsformeln discutirt, welche für das Cytisin in Frage kommen könnten.

Freund.

Ueber das Santonin I, von J. Klein (*Arch. d. Pharm.* 230, 499—513). Verf. weist darauf hin, dass für den dem Santonin zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoff die Structur



angenommen werden könne, wonach das Santonin in nähere Beziehung zu den Terpenen gebracht würde. Indem er diesen Kohlenwasserstoff, $C_{15}H_{24}$, mit dem Namen »Santogenen« belegt, gelangt er für die Santoninsäure, $C_{15}H_{20}O_4$, zur Bezeichnung »Ketoxydsantogenensäure« oder »Oxohydroxydsantogenensäure«, während das Santonin, $C_{15}H_{18}O_3$, als Ketosantogenenlacton oder Oxosantogenenlacton erscheint. Durch Reduction des Santonins mit Natrium in alkoholischer Lösung entsteht die Dioxydsantogenensäure, $C_{15}H_{22}O_4$, Schmp. 162—164°; bei der Behandlung mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor wurde Oxydsantogenensäure, $C_{15}H_{22}O_3$, erhalten, welche bei 174° schmelzende Krystalle bildet. Die Reduction des Santonins mit Zinkstaub und Essigsäure führte zur Bildung des α -Santogendilacton, $(C_{15}H_{18}O_2)_2$, welches aus gelben Nadeln vom Schmp. 163—164° besteht; durch Auflösen in alkoholischer Kalilauge und Fällen mit Säuren verwandelt sich das α -Lacton in das isomere β -Santogendilacton vom Schmp. 260—261°.

Freund.

Ueber das Santonin II, von J. Klein (*Arch. d. Pharm.* 230, 675—683). Siehe *diese Berichte* 25, 3317.

Freund.

Beiträge zur Kenntniss der Geoffroyarinden, von O. Hiller-Bombien (*Arch. d. Pharm.* 230, 513—548). Verf. hat aus der Rinde die Verbindung $C_{10}H_{13}NO_3$ isolirt, welche gleichzeitig basischen und sauren Charakter besitzt. Dieselbe bildet Nadeln vom Schmp. 257°, welche in Wasser und Alkohol schwer, in den meisten anderen Mitteln fast unlöslich sind. Der Körper liefert ein Chlorhydrat, $C_{10}H_{13}NO_3 \cdot HCl$, und ein violettes, krystallisiertes Kupfersalz, $(C_{10}H_{12}NO_3)_2 Cu$. Mit Brom entsteht die Verbindung $C_{10}H_{11}Br_2NO_3$. — Der erhaltene Körper zeigt grosse Aehnlichkeit in seinem Verhalten mit dem Tyrosin und ist als Methyltyrosin, $C_9H_{10}(CH_3)NO_3$, zu betrachten. Ein solcher ist bereits von E. Ruge in einem amerikanischen Ratanhiaextract aufgefunden und »Ratanhin« benannt worden. Ferner hat Gintl aus *Ferreia spectabilis* eine Verbindung, das »Angelin«, isolirt, welches er mit dem Ratanhin für identisch hielt. Verf. hat nun dies Angelin nochmals bereitet und es mit dem von ihm aus der Geoffroyarinde isolirten Körper identisch befunden. Da es ihm ausserdem gelungen ist, ebendieselbe Verbindung in der Rinde von *Andira anthelmintica* nachzuweisen, so schlägt er vor, die Bezeichnungen Geoffroyin (identisch mit Surinamin), Ratanhin, Angelin fallen zu lassen und den Namen »Andirin« dafür einzuführen.

Freund.

Ueber die Theeröl-Seifenlösungen in ihrer Anwendung zur Desinfection, insbesondere über das Lysol, von C. Engler und E. Dieckhoff (*Arch. d. Pharm.* 230, 561—589). Die Abhandlung zerfällt in drei gesonderte Theile, in deren erstem die Geschichte der verschiedenen Theerölseifenpräparate enthalten ist, welche als Lysol,

Creolin, Solveol etc. im Handel vorkommen. Der zweite Theil handelt über die Löslichkeit der Kohlenwasserstoffe des Petroleums in wässrigen Lösungen fettsaurer Salze, während im dritten Kapitel die Versuche beschrieben werden, welche die Löslichkeit der Phenole, der Benzolkohlenwasserstoffe und des Terpentins in Seifen zum Gegenstand haben.

Freund.

Studium über die Guttapercha, von O. Osterle (*Arch. d. Pharm.* 230, 641—670). Die Ergebnisse der chemischen Untersuchung der Guttapercha werden von dem Verf. in folgenden Sätzen zusammengestellt: Die Guttapercha besteht aus den wohlcharakterisirten Körpern Gutta, Alban und Fluavil, daneben enthält sie Guttan, einen sehr unbeständigen, in seinen physikalischen Eigenschaften der Gutta ähnlichen Körper. Ferner enthält die Rohguttapercha des Handels Gerbstoffe, Salze und zuckerähnliche Substanzen. Flüchtigtes Oel und Pflanzensäuren konnten nicht nachgewiesen werden. — Die Gutta ist ein rein weisser, amorpher Kohlenwasserstoff von der Formel $(C_{10}H_{16})_n$ und jedenfalls hohem Moleculargewicht. Sie ist nicht so unbeständig wie das Guttan, schmilzt bei 53° und bindet Brom unter Bromwasserstoffentwicklung. Durch Luft und Licht wird die reine Gutta nach einiger Zeit verändert, indem sie gelb, zerreiblich, teilweise löslich in Alkohol und Kalilauge und zum Theil in Benzol löslich wird. Bei Abschluss von Licht und Luft hält sich die reine Gutta monatelang unverändert. Bezüglich des Albans ist festgestellt, dass ihm die Formel $C_{40}H_{64}O_2$ zukommt und der Schmelzpunkt bei 195° liegt. Mit alkoholischem Kali auf 150° erhitzt, gelangt man vom Alban zu einem Kohlenwasserstoff, dem Alben. — Das Fluavil ist gelb, amorph, besitzt die Formel $(C_{10}H_{16}O)_n$ und schmilzt zwischen 82 — 85° . Gutta, Alban und Fluavil, aus der von Payena Leerii gesammelten Guttapercha dargestellt, unterscheiden sich in keiner Weise von den aus der Handelswaare dargestellten Körpern. Der Verf. stellt ferner Betrachtungen über den Wert der einzelnen Bestandtheile der Guttapercha für die Handelswaare an.

Freund.

Ein Beitrag zur Kenntniss der Chebulinsäure, von W. Adolphi (*Arch. d. Pharm.* 230, 684—705). Verf. hat nach den Angaben von Fridolin Chebulinsäure dargestellt und bestätigt die von letzterem aufgestellte Formel $C_{28}H_{24}O_{19} + H_2O$. Die Säure ist optisch activ und zwar nimmt die Drehung beim Stehen der Lösung zu; am siebenten Tage betrug sie $\alpha_D = 66.94$. Durch die Analyse der amorphen Salze wurde die Monobasicität der Säure dargethan. Mittels Benzoylchlorid und Natronlauge gewann Verf. ein Tetrabenzoylderivat $C_{28}H_{20}(C_7H_5O)_4O_{19}$; ferner wurde eine amorphe Phenylhydrazinverbindung erhalten.

Freund.

Ueber einige Säuren der Pyrazolreihe, von L. Balbiano u. O. Severini (*Atti d. R. Acc. d. Lincei Rendet.* 1893, I. Sem. 3—8).

Von den beiden aus Phenyl-dimethylpyrazol entstehenden Phenylmethylpyrazolcarbonsäuren (*diese Berichte* 25, Ref. 943) geht diejenige vom Schmp. 191.5—192.5° beim Erhitzen auf 230—250° in das von Claisen und Roosen (*diese Berichte* 24, 1888) dargestellte 1-Phenyl-3-methylpyrazol (Schmp. 37°, Sdp. 254—255°) über. Da das zu Grunde liegende Phenyl-dimethylpyrazol seiner Entstehung nach beide Methylgruppen in benachbarter Stellung enthält, so ist die oben genannte Säure die 1-Phenyl-3-methyl-4-pyrazolcarbonsäure, und die bei 133.5°—134.5° schmelzende Säure enthält Methyl- und Carboxylgruppe in umgekehrter Anordnung. Da die durch Oxydation des 1-Phenyl-3,4-dimethylpyrazols entstehende Dicarbonsäure vom Schmp. 200.5° die beiden Carboxylgruppen in 3,4-Stellung enthalten muss, folgt für die aus Phenyl-methyläthylpyrazol entstehende Dicarbonsäure vom Schmp. 231.5°, dass in ihr die beiden Carboxylgruppen in der 4,5-Stellung sich befinden. Damit sind, mit der schon länger bekannten 1-Phenyl-3,5-pyrazoldicarbonsäure, die drei möglichen Phenylpyrazoldicarbonsäuren, welche die Carboxylgruppen im Pyrazolkern enthalten, ihrer Constitution nach bekannt. Wird 1-Phenyl-4,5-pyrazoldicarbonsäure mit Brom behandelt, so erfolgt, wie bereits mitgeteilt (a. a. O.) keine Reaction; lässt man aber einen Ueberschuss von Brom bei Gegenwart von Alkali auf die Säure einwirken, so entsteht eine dibromirte Säure, welche in kleinen, gelblichen Nadeln krystallisirt und bei 197—199° unter Zersetzung schmilzt. Beim Erhitzen auf 240 bis 250° geht die Säure in ein bei 74° schmelzendes Dibromphenylpyrazol über, welches wahrscheinlich ein Bromatom an Stelle des 3-Wasserstoffes im Pyrazolkern enthält.

Foerster.

Ueber die Hydrirung der substituirtten 1-Phenylpyrazole, von G. Marchetti (*Atti d. R. Acc. d. Lincei Rendet.* 1893, I. Sem. 44 bis 48). Bei der Hydrirung mittels Natrium und Alkohol verhält sich das 1-Phenyl-3,4-dimethylpyrazol sowohl ähnlich dem 1-Phenyl-4-methyl-5-äthylpyrazol (*diese Berichte* 25, Ref. 163), indem ausser dem Pyrazolin Dimethyltrimethylenphenyldiamin entsteht, als auch ähnlich dem 1-Phenyl-3,5-Dimethylpyrazol, indem ein Tetrahydrophenyldimethylpyrazol gebildet wird und gleichzeitig eine Spaltung in Dimethylpyrazol und Benzol erfolgt (*diese Berichte* 25, Ref. 430). Die Reactionen wurden nur soweit verfolgt, dass das Vorhandensein der genannten Reactionsproducte erwiesen wurde, ohne dass dieselben isolirt wurden. Bei der Hydrirung von 1-Phenylpyrazol entsteht Trimethylenphenylendiamin; eine Spaltung in Pyrazol und Benzol konnte nicht beobachtet werden. Triphenylpyrazol giebt bei der Hydrirung nur das entsprechende Pyrazolin (vergl. Knorr, *diese Berichte* 21, 1209).

Foerster.