

von trockenem, gepulvertem Natriumnitrat und Ammoniumsulfat kann man eine gute Ausbeute von sehr reinem Stickoxydulgas erhalten. Die Entwicklung geht ruhig vor sich und bietet auch in höheren Temperaturen gegen Ende der Reaction keine Gefahr. Die Gasentwicklung beginnt bei 230° und geht lebhafteren Schrittes vor sich bei 240° , wo die Masse erst halb geschmolzen erscheint, Ammoniumnitrat aber bereits stürmisch zersetzt wird. — Ammoniumsulfat schmilzt nicht schon bei 140° , wie in Gmelin angegeben, sondern erweicht anfänglich und schmilzt erst nach theilweiser Zersetzung bei etwa 330° . Auch durch Erhitzen von Bleinitrat und Ammoniumnitrat wird Stickoxydulgas erhalten.

Schertel.

Ueber die Verflüssigung der Gase mittels Electricität, von H. N. Warren (*Chem. News* 66, 235). In einer rechtwinklig gebogenen, an beiden Enden geschlossenen Glasröhre wird aus einer geeigneten Lösung mit Hülfe des Stromes ein Gas oder Gasgemisch entbunden, welches in dem anderen Schenkel durch eine Kältemischung condensirt wird.

Schertel.

Ueber ein basisches Nitrat des Calciums, von A. Werner (*Ann. Chem. Phys.* [6] 27, 570—574). Zu einer kalt gesättigten Lösung von Calciumnitrat giebt man so lange in wenig Wasser vertheilten gelöschten Kalk, bis nichts mehr davon gelöst wird. Man schüttelt die Lösung in verschlossener Flasche; nach einigen Minuten verwandelt sich der Inhalt zu einer halbfesten Masse langer Nadeln. Man lässt einige Tage bei wechselnder Temperatur stehen, saugt dann die Flüssigkeit von den Krystallen ab und trocknet dieselben auf poröser Unterlage unter einer Glocke, welche kohlenäurefreie Luft enthält. Ihre Zusammensetzung ist $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Das Krystallwasser entweicht bei 160° . — Grössere Mengen Wassers zerlegen das basische Salz.

Schertel.

Organische Chemie.

Ueber die Einwirkung von Alkalien auf Jodalkylate des Pyridins und ähnlicher Basen, von H. Decker (*Journ. f. prakt. Chem.* 47, 28—44). Die vorliegende Abhandlung bildet eine Fortsetzung der in *diesen Berichten* 25, 443, Ref. 421 u. 3326 mitgetheilten. Trägt man eine nicht zu concentrirte Lösung von Pyridinjodmethylat in eine, genau die zur Oxydation nothwendige Menge Ferricyankalium haltende Natronlauge ein, fügt dann festes Natronhydrat hinzu und schüttelt mit Aether oder Benzol aus, so erhält man das bei 250°

siedende, schon aus α -Oxypyridin dargestellte n -Methyl- α -pyridon. In analoger Weise wurde das ebenfalls bereits bekannte n -Aethyl- α -Pyridon, Sdp. 250° , dargestellt. γ -Pyridone wurden neben den α -Verbindungen nicht beobachtet. Trägt man eine Lösung von Chinolinjodmethylat in eine alkalische Ferricyankaliumlösung ein, so fällt die Beendigung der Bildung des n -Methyl- α -chinolons mit dem Verschwinden der gelben Farbe zusammen. Auch die Bildung des n -Aethyl- α -chinolons und des n -Methyl- α -isochinolons, Sdp. $318-320^{\circ}$, Schmp. $38-40^{\circ}$, lässt sich titrimetrisch verfolgen. Das nur in concentrirt salzsaurer Flüssigkeit und in trockner Luft beständige Chloroplatinat des n -Methyl- α -isochinolons krystallisirt mit 2 Mol. aq. In der angegebenen, glatten Weise verläuft auch die Bildung des n -Methylnitroisochinolons, welches gegen 120° schmilzt.

Schotten.

Ueber Abkömmlinge des Diphenyltrichloräthans und ihre Umwandlung in Stilbene, von K. Elbs (*Journ. f. prakt. Chem.* 47, 44—79). Die schon *diese Berichte* 22, Ref. 335 erwähnte, in alkoholischer Lösung unter der Einwirkung von Zinkstaub und Ammoniak vor sich gehende Umlagerung findet bei allen Trichloräthanen statt, in denen mit dem Methin die Reste eines aromatischen Kohlenwasserstoffs, eines Phenols oder eines Phenetols verbunden sind. In der angegebenen Weise wurden dargestellt: aus p -Ditolyltrichloräthan p -Dimethylstilben, Schmp. 177° , Sdp. 305° ; aus m -Dixyltrichloräthan m -Tetramethylstilben, Schmp. 105° ; aus Di- p -xyltrichloräthan p -Tetramethylstilben, Schmp. 157° ; aus Dipseudocumyltrichloräthan, Schmp. 143° , das Hexamethylstilben, Schmp. 161° , neben α -Dipseudocumyläthan. Alkoholisches Kali führt das Dipseudocumyltrichloräthan beim Kochen in Dipseudocumyldichloräthylen über, Schmp. 118° , welches unter der Einwirkung rauchender Schwefelsäure in seine Disulfosäure umgewandelt wird. Wenn Brom in Schwefelkohlenstofflösung auf Hexamethylstilben wirkt, so entsteht neben Hexamethylstilbenbromid scheinbar ω -Brom- σ -dipseudocumyläthan und Bromhexamethylstilbenbromid. Aus Di- α -naphyltrichloräthan wurde α -Dinaphtostilben, $C_{22}H_{16}$, Schmp. 161° , dargestellt; neben ihm entsteht α - α -Dinaphtyläthan, $C_{22}H_{18}$, Schmp. 136° . Das α -Dinaphtostilbenbromid, Schmp. 211° , wird von alkoholischem Kali nicht in α -Dinaphtolan, sondern zurück in α -Dinaphtostilben verwandelt. Dinaphtyläthan liefert ein bei 215° schmelzendes Dibromdinaphtyläthan. Bezüglich des Diphenoltrichloräthans, des p -Dioxystilbens und ihrer Derivate vergl. *diese Berichte* 22, Ref. 488. Die loc. cit. gegebene Vorschrift zur Reduction des p -Dinitrostilbens wird berichtigt. — Die Naphtole liefern bei der Condensation mit Chloralhydrat und Schwefelsäure nicht die Dinaphtoltrichloräthane, sondern die Dinaphtylenoxydtrichloräthane, es wird also

noch ein weiteres Molekül Wasser weggenommen. Di- β -naphtylenoxydtrichloräthan, Schmp. 241°, wird in alkoholischer Lösung von Zinkstaub zu Aethyliden-di- β -naphtylenoxyd reducirt; Di- α -naphtylenoxydtrichloräthan wurde nicht näher untersucht. Nach dem angegebenen Reductionsverfahren wurden ferner dargestellt: Di- p -methoxystilben aus Dianisyltrichloräthan und Di- α -äthoxynaphtostilben, welches in zwei Modificationen auftritt und gegen 185° schmilzt, aus Di- α -äthoxynaphtyltrichloräthan, Schmp. 198°. In welcher Weise die Reduction des gegen 206° schmelzenden Di- β -äthoxynaphtyltrichloräthans verläuft, ist noch nicht festgestellt worden. Am Schluss der Abhandlung sind die Angaben über die Löslichkeit der beschriebenen Körper in kaltem und heissem Alkohol in einer Tabelle zusammengestellt.

Schotten.

Zur Kenntniss einiger der Reihe der Sulfonverbindungen angehörenden Abkömmlinge des Naphtalins, von R. Otto, A. Rössing und J. Tröger (*Journ. f. prakt. Chem.* 47, 94—104). Die α -Naphtalinsulfinsäure, Schmp. 84°, und die β -Naphtalinsulfinsäure, Schmp. 105°, wurden durch Behandlung der Naphtalinsulfonsäurechloride mit Alkohol und Zinkstaub hergestellt. Zink und Salzsäure reducirt die Sulfinsäuren leicht zu den Mercaptanen; heisses Wasser zerlegt sie unter Bildung von α - u. β -Naphtylsulfonsäure und α - und β -Naphtyldisulfoxyd $C_{10}H_7SO_2 \cdot S \cdot C_{10}H_7$, Schmp. 104°, bezw. 106°—107°. Brom und Jod verwandeln die Sulfinsäuren (entgegen der Angabe von Gessner, *diese Berichte* 9, 1500) in Sulfonsäurebromide, bezw. Jodide. Wässrige Kalilauge führt die Jodide wieder in sulfinsaure Salze über unter gleichzeitiger Bildung von Kaliumjodat. In Benzinlösung mit molecularem Silber behandelt, verhalten sich die Jodide, wie die entsprechenden Verbindungen der Benzolreihe; es entsteht Sulfonsäureanhydrid und Disulfoxyd. Bei der Behandlung mit Jodmethyl liefern die Natriumsalze der Sulfinsäuren α - und β -Naphtylmethylsulfon, Schmp. 102°, bezw. 142°; bei der Behandlung mit Jodäthyl die bei 88°, bezw. 42° schmelzenden α - und β -Naphtyläthylsulfone.

Schotten.

Ueber die Elektrolyse der Trichloressigsäure [vorl. Mitth.], von K. Elbs (*Journ. f. prakt. Chem.* 47, 104). Der bei der Elektrolyse der Trichloressigsäure auftretende Körper scheint der kürzlich von Anschütz und Emery (*diese Berichte* 26, Ref. 47) beschriebene Trichloressigsäuretrichlormethylester, $CCl_3 \cdot CO_2 \cdot CCl_3$, zu sein.

Schotten.

Chemisches Verhalten einiger dimolecularen Nitrile, von P. S. Burns (*Journ. f. prakt. Chem.* 47, 105—134). Benzoylchlorid wirkt auf Dipropionitril in ätherischer Lösung unter Bildung von Benzoyldipropionitril, welches nach der Formel $CH_3 \cdot CN \cdot C \cdot C(C_2H_5)_2 : N \cdot C(OH)C_6H_5$, constituirt gedacht wird. Es ist eine bei

199° schmelzende Base, die mit Säuren krystallisirte Salze bildet. Mit Hydroxylamin und mit Phenylhydrazin vereinigt sie sich nicht zu einem Oxim, bzw. Hydrazon; von Chlorphosphor wird sie in das bei 97° schmelzende Chlorid übergeführt, letzteres von alkoholischer Kalilauge in das Aethoxyd, Schmp. 55°, beides Basen. Auf Natriumdipropionitril wirkt Benzoylchlorid in ätherischer Lösung unter Bildung des öligen Isobenzoyldipropionitrils, $\text{CH}_3 \cdot \text{CN} \cdot \text{C}_7\text{H}_5\text{O} \cdot \text{C} \cdot \text{C} (\text{C}_2\text{H}_5) \text{NH}$. Aus Acetylchlorid und Dipropionitril entsteht das ölige Acetyldipropionitril. Phtalsäureanhydrid wirkt in der Wärme auf Dipropionitril unter Bildung von α -Cyandiäthylketon und Phtalimid. Mit Benzoacetonitril setzt sich Benzoylchlorid in ätherischer Lösung unter Bildung von Benzoylbenzoacetonitril, Schmp. 250°, um, welches, obwohl ohne basische Eigenschaften, wahrscheinlich analog dem Benzoyldipropionitril constituirt ist. Diacetonitril vereinigt sich in ätherischer Lösung mit 2 Molekülen Benzoylchlorid unter Bildung von Dibenzoyldiacetonitril, Schmp. 158°, indem ein Methylenwasserstoff und der Imidwasserstoff durch Benzoyl ersetzt wird. Dieses Nitril wird von Schwefelsäure von 50 pCt. unter Bildung von Acetophenon, Benzoëssäure, Kohlensäure und Ammoniak gespalten; von alkoholischer Kalilauge unter Bildung von Ammoniak, Benzoëssäure und α -Cyanbenzoylacetone, Schmp. 74°. Das letztere hat die Eigenschaften einer Säure; von Wasser wird es bei 150° in Benzoylacetone, von alkoholischem Ammoniak in das bei 148° schmelzende α -Cyanimidobenzoylacetone, von Phenylhydrazin in das bei 189° schmelzende Methylidiphenylcyanpyrazol übergeführt. Die letzteren beiden Körper entstehen auch bei derselben Behandlung des Dibenzoyldiacetonitrils. Das dem eben erwähnten α -Cyanimidobenzoylacetone isomere Benzoyldiacetonitril, Schmp. 82°, entsteht, wenn Benzoëssäureäthylester mit Natriumäthylat und Diacetonitril in ätherischer Lösung zusammengebracht werden und der Niederschlag durch Eiswasser und etwas Essigsäure zersetzt wird. Von warmer Salzsäure wird es in Cyanacetone, Ammoniak und Benzoëssäure gespalten. Diacetonitril liefert bei der Behandlung mit salzsaurem Hydroxylamin ein wahres Oxim, das Cyanacetoxim, Schmp. 96°, welches mit Wasser erwärmt in das isomere Methylisoxazonimid, Schmp. 84°, übergeführt wird. Dipropionitril und Benzoacetodinitril liefern bei der Behandlung mit Hydroxylaminchlorhydrat sofort die Isoxazonimide, das bereits *diese Berichte* 22, Ref. 323 und 325 erwähnte, bei 42° schmelzende und das bei 111° schmelzende Phenylisoxazonimid. Die Gründe, welche für die hier gegebenen und gegen die von Hanriot (*diese Berichte* 24, Ref. 567) angenommenen Constitutionsformeln sprechen, vergl. im Original. Unter der Einwirkung des Phenylhydrazins geht das Diacetonitril in das bei 97° schmelzende Cyanacetonehydrazon, das Benzoacetodinitril in das bei 121° schmelzende Cyanacetophenonehydrazon über.

Constitution des Thioharnstoffs und des Phenylthiobiurets, Ad. Claus (*Journ. f. prakt. Chem.* 47, 135—138). Verf. wendet sich mit Bezugnahme auf eine Abhandlung von Fromm (*diese Berichte* 25, 1277) gegen die Annahme der tautomeren Formen des Thioharnstoffs und seiner Derivate. Nach seiner Auffassung sind die Umsetzungen, welche der Thioharnstoff erleidet, sämmtlich unter Festhaltung an der Diamidformel zu erklären. Speciell die von Fromm beobachtete Umsetzung des Phenylthiobiurets mit Aceton wird als eine Wasserbildung aus den Wasserstoffatomen der Amidgruppe und dem Acetonsauerstoff erklärt. Aus dem zwei Thiocarbonylgruppen enthaltenden Phenylldithiobiuret würde die Dibenzylverbindung durch Anlagerung je eines Moleküls Benzylchlorid an je ein Schwefelatom, Umlagerung unter Bildung der Gruppen Cl. C. S. C₇H₇ und Abspaltung von Chlorwasserstoff entstehen. Schotten.

Zur Theorie der Oxime, von Ad. Claus (*Journ. f. prakt. Chem.* 47, 139—151). Die Abhandlung wendet sich gegen einige von denen des Verf. abweichende Auffassungen in den Mittheilungen von Minunni (*diese Berichte* 26, Ref. 51—56). Schotten.

Neue Beiträge zur Kenntniss der Sulfinsäureester, von R. Otto und A. Rössing (*Journ. f. prakt. Chem.* 47, 152—172). Die Abhandlung bildet eine Ergänzung zu der vorläufigen Mittheilung in *diesen Berichten* 25, 230—233. Der S. 233 als Naphtylsulfonameisensäureäther angesprochene Körper hat sich als β -Naphtyldisulfoxyd, Schmp. 107°, ausgewiesen; die bei der Oxydation des β -Naphtylsulfinsäureesters mit Permanganat entstehende Säure als die von damals vermuthete β -Naphtalinsulfonsäure (*diese Berichte* 25, 2255). Aus α -Naphtalinsulfinsäuresalz und Chlorkohlensäuremethyläther entsteht ebenfalls unter Abspaltung von Kohlensäure der ölige α -Naphtalinsulfinsäuremethyläther neben wenig α -Naphtyldisulfoxyd, Schmp. 104—106°. Der Aether liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat den bei 78° schmelzenden α -Naphtalinsulfonsäuremethyläther. Aus dem Natriumsalz der β -Naphtalinsulfinsäure und Chlorkohlensäureäthyläther wurde der ölige β -Naphtalinsulfinsäureäthyläther hergestellt und zu dem Sulfonsäureäther oxydirt. Die weiter dargestellten Aether: Benzol-, *p*-Toluol- und *p*-Brombenzolsulfinsäuremethyläther sind ölige Körper. In Benzollösung mit Zink und Magnesium versetzt und dann mit Chlorwasserstoff behandelt, wird der Benzolsulfinsäureäthyläther zu Alkohol und Phenyldisulfid reducirt. Schotten.

Ueber die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Pyrotraubensäure, von J. M. Lovén (*Journ. f. prakt. Chem.* 47, 173—182). Der durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in verdünnte wässrige Pyrotraubensäurelösung, Fällung mit rauchender Salzsäure und Umkrystallisiren aus Chloroform gewonnene Körper ist, wie schon früher

vermuthet wurde (*Journ. f. prakt. Chem.* 29, 366), Trithiodilactylsäure, $C_3H_5O_2 \cdot S_3 \cdot C_3H_5O_2$. Die bei 95^0 schmelzende Säure wird in wässriger Lösung von Brom zu α -Sulfopropionsäure oxydirt, deren Bariumsalz nicht, wie Kurbatow angiebt, mit 2, sondern mit 1.5 Mol. Wasser krystallisirt.

Schotten.

Zur Kenntniss der Piazinabkömmlinge, von P. W. Abenius (*Journ. f. prakt. Chem.* 47, 183—190). Das Di-*o*-tolyl- α - γ -diacidichlorpiazin (*diese Berichte* 21, Ref. 831 und 23, 244) wird, mit Phosphor und Jodwasserstoffsäure am Rückflusskühler gekocht, zu Di-*o*-tolyl- α - γ -diaciapiazin, $C_7H_7N \cdot (CH \cdot CO)_2 \cdot NC_7H_7$, Schmp. 232^0 reducirt. Das Ditolyldiacidihydropiazin wird in essigsaurer Lösung von Chromsäure zu Di-*o*-tolyltetraciapiazin, $C_7H_7N \cdot (CO)_4NC_7H_7$, Schmp. 274^0 , und zu Di-*o*-tolylparabansäure oxydirt. Warme Alkalilauge spaltet das Tetraciapiazin unter Bildung von Di-*o*-tolylloxamid, Oxalsäure und Oxal-*o*-toluidsäure. Das Diphenyl- α - γ -diacidichlorpiazin (*diese Berichte* 23, Ref. 245) wird von Phosphor und Jodwasserstoffsäure zu Diphenyl- α - γ -diaciapiazin reducirt, einem in verdünnten Säuren und Alkalien und in Alkohol sehr schwer löslichen, aus Aceton in glänzenden Schuppen krystallisirenden Körper, der von Chromsäure zu Diphenyltetraciapiazin oxydirt wird.

Schotten.

Ueber die Werthigkeit des rechten Terpens aus dem russischen Terpentinöl, von A. Stachukareff (*Journ. f. prakt. Chem.* 47, 191—196). Während nach Wallach die Pinene nur zwei Atome Brom addiren können, findet der Verf., dass, wenn Brom nur bis zur Färbung zu einer Chloroformlösung von Rechtsterpen gefügt wird, allerdings nur ein Molekül Brom addirt wird, dass aber das Pinen, wenn es mit überschüssigem Brom im Dunkeln stehen gelassen wird, zwei Moleküle Brom aufnimmt. Bromwasserstoff bildet sich in diesem, wie in jenem Fall, indess viel weniger, als die einem Molekül HBr entsprechende Menge. Daraus wird geschlossen, dass das Rechts-Terpen aus dem russischen Terpentinöl ein vierwerthiger Kohlenwasserstoff ist, dass aber das Tetrabromid ein sehr unbeständiger Körper ist, der, wie die Camphenbromide, leicht einen Theil des Broms als Bromwasserstoff abspaltet. Ein Pinentetrabromid hat auch Tilden (*Journ. chem. Soc.* 1888, 882, siehe *diese Berichte* 22, Ref. 135) beobachtet; die von ihm angewendete Methode der Bromirung mit unterbromigsaurem Natron und Salzsäure gestattete indess nicht, die Menge des bei der Reaction auftretenden Bromwasserstoffs zu bestimmen.

Schotten.

Ueber Phenyluracil und analoge Verbindungen, von E. War-
mington (*Journ. f. prakt. Chem.* 47, 201—221). Die hier beschriebenen Versuche haben es wahrscheinlich gemacht, dass das Phenyluracil und seine Analogen Abkömmlinge des Miazins (Pyrimidins) sind. Durch Zusammenschmelzen von Benzoylessigester und Harnstoff bei einer Temperatur von 170^0 erhält man das Phenyluracil oder

Phenyldioxy Diazin, $C_{10}H_8N_2O_2$, Schmp. 262—263°, fast unlöslich in kaltem Wasser, löslich in heissem Wasser und noch leichter in warmem Alkohol und Eisessig; löslich in ätzenden, nicht aber in kohlensauren Alkalien. Von conc. Salzsäure wird es selbst bei 200° nicht verändert; von Chlorphosphor wird es in Phenyldichlor Diazin, Schmp. 86.5°, übergeführt; das letztere durch Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 240° in salzsaures Phenyldiamid Diazin, $C_{10}H_{10}N_4 \cdot 2HCl$, Schmp. 147°. Phenylthiouracil, $C_{10}H_8N_2SO$, Schmp. 253°, erhält man durch Zusammenschmelzen von Benzoylessigester mit Thioharnstoff. In Eisessig gelöst, wird es von rauchender Salpetersäure in Phenyluracil verwandelt. Alkoholisches Ammoniak führt das Phenylthiouracil bei 150° in eine bei 293° schmelzende Base $C_{10}H_9N_3O$ über. Dieselbe Base entsteht neben einer isomeren, bei 272° schmelzenden, beim Erwärmen von Benzoylessigester mit Guanidin in alkoholischer Lösung. Die höher schmelzende Base wird durch Erhitzen mit Alkohol im Rohr auf etwa 180° in die niedriger schmelzende übergeführt. Beide Basen liefern dieselbe, bei 248° schmelzende Acetylverbindung, aus welcher durch Kalilauge die höher schmelzende Base abgespalten wird. Beide Basen werden, mit Salzsäure auf 200° erhitzt, in Phenyluracil übergeführt; desgleichen bei der Behandlung mit salpetriger Säure in Eisessiglösung. Wird Benzoylessigester mit Sulfocarbonyl bei 180° zusammengeschmolzen, so bildet sich das Benzoylessigsäureanilid, welches von siedender Kalilauge in Benzophenon, Anilin, Diphenylharnstoff und Kohlensäure zerlegt wird. Auf Diphenylharnstoff wirkt Benzoylessigester in ätherischer Lösung im Rohr bei 160° nicht ein. Beim Zusammenschmelzen mit Monophenylharnstoff resultirt nur Diphenylharnstoff; Benzoylessigester tritt also auch hier nicht in Action.

Schotten.

Zur Geschichte der sogen. Chinoliniumbasen, von H. Decker (*Journ. f. prakt. Chem.* 47, 222—235). Eine Besprechung der Abhandlungen von Roser (*diese Berichte* 26, Ref. 45) und Claus (*diese Berichte* 25, Ref. 778 u. 789).

Schotten.

Nitroderivate des Isochinolins, von A. d. Claus und K. Hoffmann (*Journ. f. prakt. Chem.* 47, 252—266). Beim Nitriren des Isochinolins bei niedriger Temperatur entsteht immer nur ein und dasselbe Mononitroisochinolin, bei höherer Temperatur Dinitroisochinolin. *B-a*-Nitroisochinolin, Schmp. 110°, ist eine starke Base, deren übrigens gut krystallisirende Salze gegen Wasser vollkommen beständig sind. Das Jodmethylat und das Chlormethylat des α -Nitroisochinolins verhalten sich Alkalien und Silberoxyd gegenüber nicht wie Abkömmlinge des Isochinolins, sondern wie solche des Chinolins; denn schon ganz verdünntes Ammoniak zerlegt die Methylate, und Alkalien, Ammoniak und Silberoxyd erzeugen eine und dieselbe, in

Aether leicht lösliche Base, deren salzsaures Salz mit dem Chlormethylat, Schmp. 225—227^o, identisch ist. Dieses Verhalten spricht für die schon früher von dem einen der Verf. vertretene Auffassung, dass allein durch die α - oder β -Stellung des Stickstoffatoms das abweichende Verhalten der Chinolin- und Isochinolinverbindungen nicht erklärt wird, sondern dass bestimmte Functionen des Stickstoffatoms von der Art, wie die inneren Bindungen auf die beiden Ringsysteme vertheilt sind, abhängig sein müssen, welche Bindungen im vorliegenden Fall durch den Eintritt der Nitrogruppe eine Aenderung erfahren. Das B- α -Amidoisochinolin, Schmp. 128^o, wird über das Diazobromid in ein bei 80.5^o schmelzendes B- α -Bromisochinolin umgewandelt, welches bei der Nitrirung ein bei 140^o schmelzendes Nitro- α -bromisochinolin liefert. Das B- α -Bromisochinolin-Jodmethylat, Schmp. 274^o, verhält sich zu Alkalien und Silberoxyd, wie ein Isochinolinderivat, also entgegengesetzt, wie die Nitroverbindung; es liefert bei der Behandlung mit Silberoxyd eine in Aether unlösliche Ammoniumbase, mit Alkalien eine in Aether lösliche Base, deren Chlorhydrat mit dem Chlormethylat des Bromisochinolins nicht identisch ist. Das Dinitroisochinolin, Schmp. 238^o, ist eine schwache Base; es liefert ein krystallisirtes, wasserfreies Platinsalz, mit Jodmethyl erst bei höherer Temperatur ein Jodmethylat, welches sich zu Basen verhält, wie das Jodmethylat des Mononitroisochinolins.

Schotten.

Die Isomerie asymmetrischer Hydrazone, von Ad. Claus (*Journ. f. prakt. Chem.* 47, 267—273). Die Abhandlung polemisiert gegen die in *diesen Berichten* 26, 9—17 niedergelegten Anschauungen von Hantzsch und V. Meyer.

Schotten.

Ueber die Ester der Methylbernsteinsäure (Brenzweinsäure), von R. Braunschweig (*Journ. f. prakt. Chem.* 47, 274—300). Brenzweinsäuredimethylester, durch Behandlung der methylalkoholischen Lösung der Säure mit Chlorwasserstoff, Schwefelsäure oder Chlorzink hergestellt, Sdp. 197^o, löst sich leicht in Wasser und wird dadurch allmählich verseift; ist aber gegen gesättigte Salzlösung beständig. Brenzweinsäure-*o*-monomethylester, Sdp. 153^o unter 20 mm Druck, bildet sich beim Kochen des bei 240^o siedenden Brenzweinsäureanhydrids mit Methylalkohol und beim Behandeln des Anhydrids mit Alkohol und Natrium. Dieser Ester ist ebenfalls in Wasser leicht löslich und wird von ihm bald verseift. Brenzweinsäure-*o*-äthylester siedet unter 20 mm Druck bei 158—159^o. Ob sich bei der partiellen Verseifung der Neutralester die den eben beschriebenen Orthoestern isomeren Alloester bilden, hat nicht festgestellt werden können, da weder physikalische, noch chemische Verschiedenheiten zwischen den auf verschiedenen Wegen gewonnenen Estersäuren nachweisbar waren. Von gemischten Neutralestern konnte

nur der Brenzweinsäureäthylmethylester, Sdp. 200° unter 754 mm Druck, aus dem sauren *o*-Aethylester hergestellt werden; indess glaubt der Verf. auf Grund seiner bei den Versuchen zur Darstellung eines Isomeren gemachten Erfahrungen den experimentellen Nachweis der Asymmetrie der beiden Carboxylgruppen der Brenzweinsäure als erreichbar bezeichnen zu können. Von allen den untersuchten Estern hat der Verf. die Brechungsindices festgestellt, und er spricht sich dahin aus, dass die spectroscopische Untersuchung der Körper dasselbe leistet, wie die Elementaranalyse, und als bequemes analytisches Hilfsmittel zur Feststellung der empirischen Zusammensetzung, wie der Moleculargrösse, dienen kann.

Schotten.

Ueber Abkömmlinge des Dichlorchinazolins [vorl. Mitth.] von A. Kötz (*Journ. f. prakt. Chem.* 47, 303). Bei der Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Dichlorchinazolin entsteht ein bei $248-250^{\circ}$ schmelzender Körper von der Zusammensetzung eines Diamidochinazolins; bei der Einwirkung von alkoholischem Kaliumsulfhydrat ein Dithiochinazolin. Auch bei der Behandlung des Dichlorchinazolins mit Methylamin und mit Anilin sind krystallisirte Producte erhalten worden.

Schotten.

Ueber Tribromacetonitril, [vorl. Mitth.] von C. Broche (*Journ. f. prakt. Chem.* 47, 304). Tribromacetonitril, durch Destillation von Tribromacetamid mit Phosphorpentoxyd dargestellt, Sdp. 170° , wird, mit trockenem Salzsäuregas übersättigt, im Verlauf von Tagen allmählich vollkommen polymerisirt. Das polymere Tribromacetonitril, $(\text{CBr}_3 \cdot \text{CN})_3$ krystallisirt aus Alkohol in Nadeln, Schmp. $129-130^{\circ}$.

Schotten.

I. Ueber Nitrosoguanidin, von Johannes Thiele (*Lieb. Ann.* 273, 133—144). Wenn man 30 g Nitroguanidin (*diese Berichte* 25, Ref. 734) mit 1.5 L Wasser und 100 g Zinkstaub verrührt, dann ein Gemisch von 10 ccm Vitriolöl und ca. 50 ccm Wasser hinzugiebt und alsdann die Temperatur nicht über $40-50^{\circ}$ steigen lässt, so sind nach 5—10 Minuten die feinen Nadelchen des Nitrokörpers verschwunden, und an ihre Stelle ist ein graugelber Niederschlag getreten. Man saugt die gelbe Lösung ab, zieht das Filter wiederholt mit kleinen Mengen (im Ganzen etwa 1—1.5 L) heissen (nicht kochenden) Wassers aus. Aus den Filtraten scheidet sich dann bei 0° in einigen Stunden Nitrosoguanidin, $\text{CH}_4\text{N}_4\text{O}$ [= $\text{NH}_2(\text{NH}) : \text{C} \cdot \text{NH} \cdot \text{NO}$], in gelben Flocken ab, die aus Nadelchen bestehen. Der Nitrosokörper verpufft bei $160-165^{\circ}$ oder wenn man ihn mit einem glühenden Draht berührt, ist wenig in kaltem, besser in heissem Wasser mit gelber Farbe, nicht in Alkohol und Aether löslich, und wird aus seiner (gelben) Lösung in Aetzalkalien durch Kohlensäure gefällt. Im Gegensatz zum Nitroguanidin wird er auch von verdünnten Mineral-

säuren gelöst und dabei in Salpetrigsäure und Guanidin gespalten. Er zeigt die Liebermann'sche Reaction, giebt mit Eisenoxydsalzen in alkalischer Lösung Purpurfärbung, wird durch Kochen mit Wasser in $\text{CN} \cdot \text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{N}_2$ zerlegt und liefert die Salze: $\text{CH}_4\text{N}_4\text{O} \cdot \text{HCl}$ (unbeständig), $\text{CH}_3\text{N}_4\text{AgO}$ (weisse Flocken, durch Reibung oder Hitze verpuffend), $(\text{CH}_3\text{N}_4\text{O})_2\text{Cu}$ (rothbraun), $(\text{CH}_3\text{N}_4\text{O})_2\text{Ni}$ (ziegelroth). Das Nitrosoguanidin wird durch Chamäleon in saurer Lösung wesentlich zu Nitroguanidin oxydirt. 2 Mol. des Nitrosokörpers werden durch 2 Mol. Hydrazin in Wasser bei $40-45^\circ$ nach der Gleichung $(\text{NH}_2)(\text{NH}) : \text{C} \cdot \text{NH} \cdot \text{NO} + \text{N}_2\text{H}_4 = \text{H}_2\text{O} + \text{N}_2 + (\text{NH}_2)(\text{NH}) : \text{C} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}_2$ (Amidoguanidin) umgesetzt, dagegen durch 1 Mol. Hydrazin (und ebenso durch Amidoguanidin) in Hydrazodicarbonamidin, $[(\text{NH}_2)(\text{NH}) : \text{C} \cdot \text{NH} \cdot]_2$, (vergl. diese Berichte 25, Ref. 736) verwandelt.

II. Tetrazolderivate und Diazotetrazotsäure, von Johannes Thiele und J. T. Marais (*Lieb. Ann.* 273, 144—160). Wird Amido-

tetrazotsäure, $\text{NH}_2 \cdot \text{C} \begin{matrix} \text{N} = \text{N} \\ \vdots \\ \text{NH} \cdot \text{N} \end{matrix}$ (diese Berichte 25, Ref. 736), in stark

verdünnter (etwa 2 pCt.) Lösung diazotirt, so explodirt die so erhaltene Lösung von Diazotetrazotsäure nicht mehr; kocht man diese Flüssigkeit, so zerfällt der grösste Theil (94.9 pCt.) der Diazosäure in Cyan und Stickstoff, während der Rest in eine saure, in Aceton lösliche Substanz (Oxytetrazol?) verwandelt wird. Diazotetrazot-saures Natrium, $\text{NaO} \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{CN}_4\text{Na}$, wird erhalten, wenn man 20.6 g Amidotetrazotsäure, in wenig warmem Wasser gelöst, allmählich in Wasser und viel Eis einträgt und gleichzeitig eine Chloroformlösung, welche die nöthige Menge Stickstofftrioxyd enthält, eintröpfelt, bis eine Probe Jodkaliumstärke bläut; dann wird die Lösung (1.5 bis 2 L) vom Chloroform getrennt und mit 16 g Aetznatron (kohlen-säurefrei) versetzt und im Vacuum unter 80° bis auf ca. 100 ccm eingeeengt, worauf sich beim Erkalten meist ein gelbes Salz (a) abscheidet; das Filtrat giebt, mit absolutem Alkohol versetzt, eine Fällung des gewünschten Natriumsalzes, welches aus alkoholhaltigem Wasser in meist schwachgelben Nadelchen anschießt, beim Erhitzen schwach verpufft und mit Vitriolöl sich unter Feuererscheinung zersetzt. — Das Salz (a), welches man zweckmässiger durch Einleiten von Kohlensäure in die siedende Lösung des Diazotetrazolnatriums gewinnt, bildet gelbe Blättchen von der Formel $\text{C}_2\text{N}_{10}\text{ONa}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$, explodirt heftig beim Erhitzen, aber nicht durch Schlag oder Reibung; vielleicht liegt ein Oxyazotetrazolnatrium, $\text{Na} \cdot (\text{N}_4) : \text{C} \cdot \text{N} : \text{N} \cdot (\text{N}_4) : \text{C} \cdot \text{ONa}$, vor; das Baryumsalz, $\text{C}_2\text{H}_{10}\text{OBa} + 4\text{H}_2\text{O}$, ist dem Natriumsalz ähnlich. — Wird eine wässrige Lösung von 25.8 g Amido-tetrazotsäure, 13.6 g Soda und 17.65 Natriumnitrit in ein Gemisch

von Eis und überschüssiger Salzsäure getropft und nun die ganze, etwa 1 L betragende Flüssigkeit in eine mit Eis versetzte Lösung von 150 g Zinnchlorür in 200 g rauchender Salzsäure gegossen, so erhält man Tetrazylylhydrazin, welches durch Zusatz von Benzaldehyd als Benzaltetrazylylhydrazin, $C_6H_5CH:N.NH.CN_4H$, (aus viel Alkohol in Nadeln vom Schmp. 235°) abgeschieden wird. Letzteres liefert die Salze $C_8H_7N_6Na + 3aq$, $(C_8H_7N_6)_2Ca + 6aq$, $(C_8H_7N_6)_3Ca + 6aq$ und wird durch Kochen mit Salzsäure langsam in Benzaldehyd und salzsaures Tetrazylylhydrazin, $CH_4N_6 \cdot 2HCl$, (Nadeln vom Schmp. 176°) gespalten; die aus dem Chlorhydrat durch Natriumacetat abgeschiedene freie Base, CH_4N_6 , bildet kugelige Krystallaggregate vom Schmp. 199° (unter Zerfall), löst sich schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser, nicht in Benzol, Alkohol und Aether, ist sehr leicht oxydirbar und wird durch kochenden Acetessigester in Methyltetrazylylpyrazolon,

$$\begin{array}{c} \text{CH} \cdot \text{CO} \quad \diagdown \quad \text{N} \cdot \text{C} \begin{array}{l} \diagup \quad \text{N} - \text{N} \\ \diagdown \quad \text{NH} \cdot \text{N} \end{array} \\ \text{CH}_3\text{C} - \text{NH} \quad \cdot \quad \cdot \end{array}$$

(aus heissem Wasser in Nadelchen vom Schmp. 215° [unter Zerf.] verwandelt.

Gabriel.

Ueber Spaltungsproducte der α -Oxysäuren, von H. v. Pechmann [5. Abhandl.] Ueber die Cumalinsäure [2. Theil] (*Lieb. Ann.* 273, 164—185.) Im 1. Theil dieser Untersuchung (*diese Berichte* 24, Ref. 748) hatte Verf. angenommen, dass die Cumalinsäure

als δ -Lactonsäure, $\begin{array}{c} \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C} \cdot \text{CO}_2\text{H} \\ \text{CO} \cdot \text{O} - \text{CH} \end{array}$ durch hydrolytische Aufspaltung des Ringes in die zweibasische Oxymethylen-glutaconsäure,

$\begin{array}{c} \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C} \cdot \text{CO}_2\text{H} \\ \text{CO}_2\text{H} \quad \text{CH} \cdot \text{OH} \end{array}$ übergehen und letztere im freien Zustande die

tautomere Form einer Formylglutaconsäure $\begin{array}{c} \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H} \\ \text{CO}_2\text{H} \quad \text{COH} \end{array}$

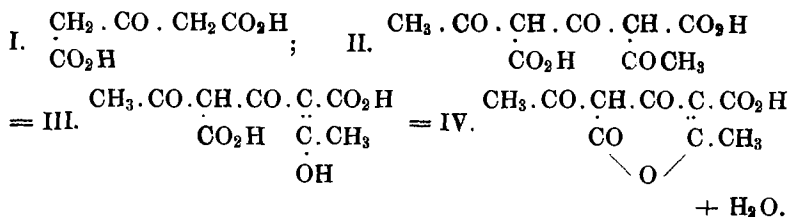
besitzen würde. Seitdem ist es in der That gelungen, aus der Cumalinsäure (oder deren Methyl ester) durch Einwirkung von Methylalkohol und Salzsäure den Trimethylester der Oxymethylen-

glutaconsäure, $\begin{array}{c} \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C} \cdot \text{CO}_2\text{CH}_3 \\ \text{CO}_2\text{CH}_3 \quad \text{CH} \cdot \text{OCH}_3 \end{array}$ (= 2-Penten-4-methenyloldisäure) zu erhalten. Ueber die Bedingungen der Darstellung des Methyl esters vgl. d. Orig. Der neue Ester $C_9H_{12}O_5$ bildet Blättchen vom Schmp. 62°, löst sich nicht in Wasser und Ligroin, leicht in den anderen Lösungsmitteln, siedet in kleiner Menge unzersetzt gegen 280° und wird nach einigen Tagen klebrig. Der Ester wird

1. durch concentrirte Bromwasserstoffsäure in Cumalinsäure zurückverwandelt, 2. durch Brom in Bromcumalinsäureester (*diese Berichte* 17, 3397) übergeführt, und 3. durch Natronlauge bei 30—40° in das

Natriumsalz des Oxymethylenglutacondimethylesters
 $\text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C} \cdot \text{CO}_2 \text{CH}_3$
 $\text{CO}_2 \text{CH}_3 \quad \text{CHOH}$ verwandelt, welcher in Nadelchen vom Schmp.
 88—89° anschiesst. Dieser Oxymethylenglutacondimethylester lagert
 sich entgegen der früheren Vermuthung (s. oben) nicht in die tauto-
 mere Aldehydverbindung um. Er giebt im Gegensatz zum Tri-
 methylester eine violette Eisenchloridreaction, wird durch heisse
 rauchende Bromwasserstoffsäure in Cumalinsäure, durch Kochen für
 sich theilweise in Cumalinsäuremethylester und, durch Benzoylchlorid
 und Natronlauge in das Benzoat $\text{CH}_3 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}(\text{CO}_2 \text{CH}_3)$
 $: \text{CH} \cdot \text{O} \text{C}_7 \text{H}_5 \text{O}$ (Nadeln vom Schmp. 90°) verwandelt. Aus Ammoniak
 und dem Trimethylester erhält man Aminomethylenglutacon-
 säuremethylester $\text{CH}_3 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}(\text{CO}_2 \text{CH}_3) : \text{CH} \cdot \text{NH}_2$
 (flache Nadeln, bei 135° erweichend, bei 140—141° schmelzend); die
 entsprechende Methylaminoverbindung bildet Nadeln, sintert gegen
 140° und schmilzt bei 143—144°. Anilinomethylenglutacon-
 säuredimethylester, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}(\text{CO}_2 \text{CH}_3) : \text{CH} \cdot \text{NHC}_6 \text{H}_5$,
 ist dimorph (fast farblose Nadelbüschel, sintern und werden gelb bei
 107—108°, schmelzen bei 117—118°; in der alkoholischen Mutterlauge
 verwandeln sie sich in gelbe Prismen vom Schmp. 119—120°); dieses
 Anilinderivat entsteht aus dem Di- und dem Trimethylester der Oxyme-
 thylenglutaconsäure, sowie aus dem Benzoat des ersteren durch Anilin,
 ferner aus der oben genannten Aminoverbindung durch Erhitzen mit
 Anilinchlorhydrat, endlich durch Esterificirung ihres Monomethylesters
 (s. unten): Durch diese Bildungsweisen ist die Constitution der be-
 schriebenen Körper festgestellt. Anilinomethylenglutaconsäure,
 $\text{CO}_2 \text{H} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}(\text{CO}_2 \text{H}) : \text{CH} \cdot \text{NHC}_6 \text{H}_5$, liegt vermuthlich in der
 gelben, körnigen Substanz vom Schmp. 120—121° vor, welche auf
 Zusatz von Anilin zu einer heissen Lösung von Cumalinsäure in
 Alkohol sich abscheidet. Anilinomethylenglutaconmonomethyl-
 ester, $\text{CO}_2 \text{H} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}(\text{CO}_2 \text{CH}_3) : \text{CHNHC}_6 \text{H}_5$, d. i. die früher
 (*diese Berichte* 17, 2393) Cumalanilidsäuremonomethylester genannte,
 aus Cumalinsäuremethylester und Anilin erhaltliche Substanz schmilzt
 bei 140°, die entsprechende *p*-Toluidoverbindung bei 147—148°.

**6. Abhandlung: Ueber die Einwirkung von Essigsäurean-
 hydrid auf Acetondicarbonsäure, von H. v. Pechmann und
 F. Neger (*Lieb. Ann.* 273, 186—214).** Zur Vervollständigung
 der vorläufigen Mittheilung v. Pechmann's über den vorliegenden
 Gegenstand (in *diesen Berichten* 24, 3600 und 4098) sei Folgendes
 nachgetragen. Der Verlauf der Einwirkung von Essigsäureanhydrid
 (oder -chlorid) auf Acetondicarbonsäure I. erklärt sich am einfachsten
 durch die Annahme, dass letztere zunächst in eine Diacetylverbindung II.
 übergeht, welche sich umlagert in III. und dann unter Wasserabspaltung
 Dehydraceticarbonsäure IV. giebt:



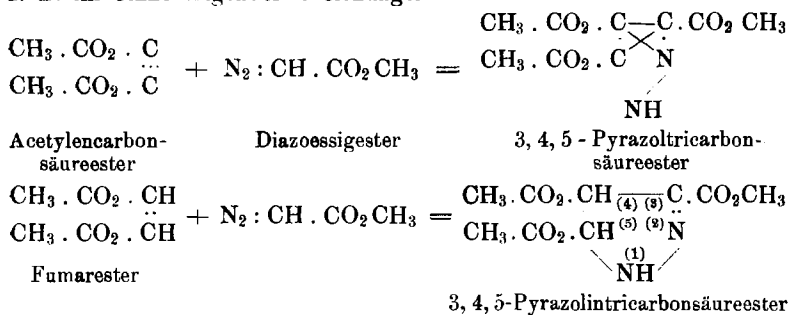
Die Dehydracetcarbonsäure, $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_6$, schmilzt bei 154° , zerfällt durch Kochen mit Alkalien oder durch Destillation in CO_2 und Dehydracetsäure und liefert die Salze $\text{C}_9\text{H}_7\text{KO}_6 + 2\text{aq}$ und $\text{C}_9\text{H}_6\text{K}_2\text{O}_6$ in Nadeln und einen Methylester, $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_6$ in Blättchen vom Schmp. 65° . Analog wird aus Acetondicarbonensäure und Propionsäureanhydrid Dehydropropionyllessigcarbonyl, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ (aus Alkohol in Blättchen vom

Schmp. $114-115^\circ$) gewonnen, welche durch Eindampfen der wässrigen Lösung ihres Monokaliumsalzes in CO_2 und Dehydropropionyllessigsäure, $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_4$ (aus verdünntem Alkohol in Nadeln vom Schmp. 72°) zerfällt. Dehydracetcarbonyl wird durch Brom hauptsächlich in Pentabromacetylaceton ($\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CO} \cdot \text{CBr}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CHBr}_2$), welches aus verdünntem Alkohol in Nadelchen vom Schmp. 79° anschießt, und zum kleineren Theil in Bromdehydracetsäure vom Schmp. 134° verwandelt. Dehydracetcarbonylanilid, $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5$ (Nadeln vom Schmp. 185°) entsteht aus der Säure, Anilin und wenig Eisessig bei 100° und geht bei der Destillation im Vacuum theilweise in Phenylmethylacetylpyridonon, $\text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} \cdot \text{COCH}_3$ (Blättchen vom Schmp. $217-218^\circ$ über; kocht man Dehydracetsäure mit Anilin, so bildet sich schliesslich das Anil des Dehydracetcarbonylanilids, $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_4$, in hellgelben Nadelchen vom Schmp. $156-157^\circ$. Das Phenylhydrazid der Dehydracetcarbonylsäure, $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_5$, (in Eisessiglösung bereitet) ist ein citronengelbes Pulver vom Schmp. $190-191^\circ$. — In einem Schlusswort über die Constitution des Acetondicarbonesters vertheidigt Verf. die Ketonformel des Esters gegen Nef (*diese Ber.* 25, Ref. 778) und Perkin (ebend. 26, Ref. 138).

Gabriel.

Ueber das Pyrazol. I. Allgemeines über Synthesen von Pyrazolderivaten mittels Diazoessigester, von Ed. Buchner (*Lieb. Ann.* 273, 214—231). Ungesättigte Säureester vereinigen sich mit Diazoessigester nach gleichen Molekülen zu wohlcharakterisirten Additionsproducten; diese Körper sind in den ersten Mittheilungen (*diese Ber.* 21, 2637, 22, 842, 23, 701)

mit dem empirischen, aus den Componenten zusammengezogenen Namen (z. B. Fumardiazoessigester) bezeichnet worden; durch die weitere, vorliegende Untersuchung haben sie sich als Pyrazol- bzw. Pyrazolinabkömmlinge erwiesen, und zwar vollzieht sich ihre Bildung z. B. im Sinne folgender Gleichungen:



Auch die Ester halogensubstituierter ungesättigter Säuren reagieren mit Diazoessigester unter Bildung bromhaltiger Pyrazolin-derivate, die aber unter Austritt von Halogenwasserstoff entweder (z. B. Brommaleinester) schon bei der Reaction oder (z. B. α -Bromzimmtester) bei allen Verseifungsversuchen in die entsprechenden Pyrazolderivate übergehen. Ferner reagieren auch die Ester halogenisirter gesättigter Säuren (z. B. β -Jodpropionsäure, $\alpha\beta$ -Dibrompropionsäure) mit Diazoessigester unter Bildung von Pyrazolin- resp. Pyrazolderivaten, indem offenbar zuvor 1 resp. 2 Mol. Halogenwasserstoff austreten. — Die Pyrazolincarbonensäuren werden 1. in Form ihrer Silbersalze durch Erhitzen in Silber, Kohlensäure und Pyrazol, 2. durch Oxydation (mit Braunstein und Schwefelsäure oder mit Ferricyankalium und Alkali) in Pyrazolcarbonensäuren übergeführt, und die Pyrazolincarbonester werden durch Brom glatt zu Pyrazolcarbonestern oxydirt. Andererseits lässt sich Wasserstoff (mittels Natriumamalgam) anlagern z. B. Phenylpyrazolindicarbonsäure zum Pyrazolidinderivat reduciren. (Vgl. auch *diese Ber.* 26, 256 ff.)

II. **Synthese der Pyrazolin-3,5-dicarbonensäure**, von Ed. Buchner und A. Papendieck (*Lieb. Ann.* 273, 232—238). Den Trimethylester dieser Säure erhält man durch Anlagerung von Diazoessigmethylester an Acrylsäuremethylester bei etwa 50° (vgl. *diese Ber.* 23, 701); der neue Ester, $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_4$, krystallisirt aus heissem Wasser, schmilzt bei 94°, wird durch Brom (in Chloroform) zu Pyrazolin-3,5-dicarbonensäureester (aus Wasser in Schuppen vom Schmp. 151,5°) oxydirt, liefert mit Silbernitrat und Ammoniak eine Silberverbindung, $\text{C}_7\text{H}_9\text{N}_2\text{O}_4\text{Ag}$ (gelbliche Masse) und wird durch methylalkoholisches Kali zu Pyrazolin-3,5-dicarbonensäure, $\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_4$, verseift, welche Prismen darstellt, bei 240° sich bräunt, bei 242° unter Zerfall schmilzt und durch Destillation ihres Silber-

salzes in Pyrazol (Schmp. 70°) übergeht. Ein Pyrazolindicarbonsäureäthylester, $C_9H_{14}N_2O_4$, Prismen vom Schmp. 99° wird durch 25 stündiges Erhitzen auf $100-110^{\circ}$ aus β -Jodpropionsäureester und Diazoessigester erhalten.

III. Synthese der Pyrazolin-3, 4, 5-tricarbonsäure, von Ed. Buchner und H. Witter; (*Lieb. Ann.* 273, 239—245). Der Trimethylester dieser Säure wird aus Fumarester (bezw. Maleinester) und Diazoessigester (vergl. *diese Berichte* 21, 2639) erhalten, schießt aus Aether in Krystallen vom Schmp. 61° an, wird durch kochende, verdünnte Mineralsäuren unter Bildung von Hydrazin aufgespalten, liefert mit Ammoniak das Triamid, welches bei 160° erweicht und bei 230° sich völlig zersetzt. Die freie Tricarbonsäure $C_6H_6N_2O_6$ (Nadeln aus Alkohol-Aether) erweicht bei 84° , bräunt sich bei 180° und schmilzt unter Zerfall bei 220° . Pyrazolintricarbonsäuredimethylestermonamid, $C_8H_{11}N_3O_5$, wird in Krystallen vom Schmp. ca. 108° aus Diazoacetamid und Fumarester bei 70° gewonnen. Salze der Tricarbonsäure: $(C_6H_3N_2O_6)_2Ba_3$ ist schwer löslich (nicht leicht löslich, *diese Berichte* 21, 2640); $C_6H_3N_2O_6Ag_3$ ist farblos und giebt beim Erhitzen Pyrazol.

IV. Synthese der Pyrazol-3, 5-dicarbonsäure, von Ed. Buchner und A. Papendieck; (*Lieb. Ann.* 273, 246—251). $\alpha\beta$ -Dibrompropionmethylester und Diazoessigmethylester reagiren durch 30 stündiges Erhitzen auf $80-90^{\circ}$ nach der Gleichung: $C_2H_3Br_2CO_2CH_3 + 3 CH N_2 CO_2 CH_3 = 2 N_2 + 2 CH_2 Br CO_2 CH_3$ (Bromessigester) + $C_3H_2N_2(CO_2CH_3)_2$ (Pyrazoldicarbonester). Letzterer krystallisirt aus Aether in Blättchen vom Schmp. $151,5^{\circ}$ und giebt die freie Säure $C_5H_4N_2O_4 + H_2O$, welche aus Wasser in Nadeln anschießt, bei $287-290^{\circ}$ unter Gasentwicklung schmilzt, die Salze ($C_5H_3N_2O_4Na + C_5H_4N_2O_4 + 11 aq$, $C_5H_2N_2O_4Ca + 5 aq$, $C_5H_2N_2O_4Ca + 4 aq$ und $C_5H_2N_2O_4Ag_2$) liefert.

V. Synthese der Pyrazol-3, 4, 5-tricarbonsäure, von Ed. Buchner und M. Fritsch (*Lieb. Ann.* 273, 252—256). Der Ester dieser früher Acetylendicarbon diazoessigsäure genannten Substanz wird erhalten, wenn man Diazoessigester entweder mit Acetylendicarbonester (*diese Berichte* 22, 842) oder mit Brommaleinester zusammenbringt, und entsteht auch anscheinend bei Anwendung von Dibrombernsteinsäure. Beim schnellen Destilliren der Tricarbonsäure bildet sich neben Pyrazol die Pyrazol-4-monocarbonsäure, $C_4H_4N_2O_2$, welche aus kochendem Wasser in gelblichen Prismen anschießt und bei 275° unter Gasentwicklung schmilzt.

VI. Darstellung und Derivate des freien Pyrazols, von Ed. Buchner und M. Fritsch (*Lieb. Ann.* 273, 256—266). Zur Ergänzung der älteren Angaben über diese Base (*diese Berichte* 22, 846

und 2165; vergl. auch Balbiano, ebend. **23**, 1105) diene Folgendes. Salze $C_3H_4N_2 \cdot HCl$, hygroskopische Nadeln vom Schmp. $94-104^0$; $C_3H_4N_2 \cdot HNO_3$, Nadelchen vom Schmp. 148^0 ; $(C_3H_4N_2)_2H_2SO_4$, Krystalle vom Schmp. 134^0 ; $C_3H_4N_2 \cdot C_2H_2O_4$, Nadelchen, Schmp. 192^0 [unter Zerfall]; $C_3H_4N_2 \cdot HAuCl_4$ mikrokristallinisch; $C_3H_4N_2 \cdot HgCl$ weiss; *n*-Methylpyrazol, $C_3H_3N_2CH_3$, aus Pyrazolsilber und Jodmethyl in Aether bei 120^0 , wurde als $(C_4H_6N_2)_2H_2PtCl_6$ (Prismen vom Schmp. $196-198^0$ u. Zerf.) und $C_4H_6N_2 \cdot CH_3J$ (Prismen vom Schmp. 190^0) analysirt. Brompyrazol $C_3H_3N_2Br$ schmilzt bei $96-97^0$ (nicht $87-88^0$; *diese Berichte* **22**, 2166); sein Bromhydrat schmilzt bei $222,5^0$, sein Nitrat bei $184-185^0$ (unter Zerf.), sein Silbersalz, $C_3H_2N_2BrAg$, ist weiss. Jodpyrazol, $C_3H_3N_2J$, aus dem Pyrazolsilber, bildet Nadelchen vom Schmp. $108,5^0$, und Nitro pyrazol $C_3H_3N_3O_2$ in Nadeln vom Schmp. 162^0 . Gabriel.

Studien über Imidazole, von Eug. Bamberger (*Lieb. Ann.* **273**, 267 — 379).

I. Die Constitution, der Bildungsmodus und die Imidgruppe der Benzimidazole, von E. Bamberger und Jul. Lorenzen (*Lieb. Ann.* **273**, 269 — 302).

II. Die α -ständige Methylgruppe der Benzimidazole und das Verhalten der letzteren bei der Oxydation, von E. Bamberger und B. Berlé (*Lieb. Ann.* **273**, 303 — 342).

III. Aufspaltung des Imidazolrings, von E. Bamberger und B. Berlé (*Lieb. Ann.* **273**, 342 — 363).

IV. Producte der Addition von Chloral an Chinolinbasen und Benzimidazole, von E. Bamberger und B. Berlé (*Lieb. Ann.* **273**, 364 — 373). Den wesentlichen Inhalt dieser Abhandlungen haben die Verf. bereits in *diesen Berichten* **25**, 269 — 281 und 3653 bis 54 mitgetheilt.

V. Zur Constitution fünfgliedriger Ringsysteme, von E. Bamberger (*Lieb. Ann.* **273**, 373 — 379). Auseinandersetzung mit Ciamician (*diese Berichte* **24**, 2122). Gabriel.

Ueber die Isomerie der Amidobenzoësäuren, von Oechsner de Coninck (*Compt. rend.* **116**, 588 — 591). Verf. hat nunmehr auch die Löslichkeit der 3 Säuren in Ligroïn, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Essigester und Wasser bestimmt. Sie sind unlöslich in Ligroïn; von Wasser (10 ccm) werden gelöst bei $+12^06$ resp. 13^05 0.034 resp. 0,0349 g Orthosäure, bei 16^063 resp. 14^06 0.0568 resp. 0.05847 g Metasäure und bei 12^058 0.0336 g Parasäure. Nach sämtlichen Bestimmungen (vergl. auch *diese Berichte* **26**, Ref. 233) ist die Metasäure am löslichsten. Gabriel.

Krystallisiertes Veratrin, von E. Merck (*Jahresbericht der Merck'schen Fabrik* 1893). Das von dem Verf. als »Veratrin cryst.« be-

zeichnete Alkaloïd ist identisch mit dem »Cevadin« und besitzt demnach die Zusammensetzung $C_{32}H_{49}NO_9$. Krystallwasserfrei schmilzt die Substanz bei 202° .

Freund.

Hydrastininbitartrat, von E. Merck (*Jahresbericht der Merck'schen Fabrik 1893*). Das Hydrastininbitartrat, $C_{21}H_{21}NO_6 \cdot C_4H_6O_6 + 4H_2O$, bildet weisse Nadeln und unterscheidet sich hierin von den anderen Salzen des Alkaloids, welche bisher nur amorph erhalten werden konnten.

Freund.

Ueber die Beziehungen zwischen Atropin, Apotropin und Belladonnin, von E. Merck (*Jahresbericht der Merck'schen Fabrik 1893*). Im Anschluss an seine letzte Mittheilung (*diese Berichte* 25, 573) bringt der Verf. weitere Beweise, dass das von Pesci aufgefundene Apotropin, $C_{17}H_{21}NO_2$, identisch ist mit Hesse's Atropamin. Der letzte Zweifel hieran wird beseitigt durch den Nachweis, dass auch das Apotropin ebenso wie das Atropamin beim öfteren Eindampfen mit Salzsäure in Belladonnin übergeht. Letzteres wurde als Platindoppelsalz isolirt, welches den Schmelzpunkt $236 - 237^{\circ}$ und die Zusammensetzung $(C_{17}H_{21}NO_2 \cdot HCl)_2 PtCl_4 + 3H_2O$ zeigte. Das Atropin geht also unter Wasserabspaltung in Apotropin über und letzteres lagert sich unter dem Einfluss von Säuren zu Belladonnin um.

Freund.

Beiträge zur Kenntniss des Hyoscyamins, von E. Merck (*Jahresbericht der Merck'schen Fabrik 1893*). Verf. hat beobachtet, dass Hyoscyamin durch längeres Kochen mit Wasser unter Spaltung sich auflöst. Das dabei gewonnene Tropin erwies sich inactiv, während die erhaltene Tropasäure links drehte. Doch war das Drehungsvermögen sehr viel schwächer wie bei der durch Cinchoninspaltung von Ladenburg und Hundt erhaltenen Linkstropasäure. Auch ist letztere amorph, während die vorliegende Säure krystallisirte.

Freund.

Ueber Pseudohyoscyamin, ein neues Alkaloïd aus Duboisia myoporoides, von E. Merck (*Jahresbericht der Merck'schen Fabrik 1893*). Das durch wiederholte Krystallisation und dann durch Ueberführen in das Goldsalz und Zerlegen des letzteren gereinigte Alkaloïd scheidet sich aus Chloroformlösung durch Aetherzusatz in kleinen, gelblichen Nadeln ab, leicht löslich in Alkohol und Chloroform, schwer in Wasser und Aether, Schmp. $133 - 134^{\circ}$. Es besitzt wie Atropin und Hyoscyamin die Formel $C_{17}H_{23}NO_3$, $[\alpha]_D = -21.15^{\circ}$. Das Goldsalz, $C_{17}H_{23}NO_3 \cdot HCl \cdot AuCl_3$, schmilzt bei 176° und bildet Blättchen, die in heissem Wasser ziemlich leicht löslich sind. Die Platinverbindung $(C_{17}H_{23}NO_3 \cdot HCl)_2 PtCl_4 + 2H_2O$ bildet federartig vereinigte Nadeln, mässig löslich in heissem Wasser; sie fangen bei 116° zu sintern an und sind bei 150° zersetzt. Das Pikrat schmilzt bei 220° . Bei der Spaltung des neuen Alkaloïds durch Kochen seiner alkoh-

lisch-wässrigen Lösung mit Baryhydrat wurde eine Base erhalten, deren Platindoppelsalz die Zusammensetzung $(C_8H_{15}NO \cdot HCl)_2PtCl_4 + H_2O$ hat. Dasselbe fängt bei 210° an, sich zu färben und schwärzt sich bei höherem Erhitzen, ohne einen bestimmten Zersetzungspunkt zu zeigen. Hieraus geht hervor, dass die erhaltene Base mit Tropin und Pseudotropin isomer ist. Die bei der Spaltung gewonnene Säure ist Tropasäure.

Freund.

Ueber Champacol, ein neuer Campher aus Champacaholz, von E. Merck (*Jahresbericht der Merck'schen Fabrik 1893*). Bei der Destillation des Holzes mit Dampf geht ein Oel über, welches allmählich erstarrt und, aus alkoholischer Lösung mit Wasser gefällt, den Schmp. $86-88^\circ$ zeigt. Die reinen Krystalle sind geruchlos und besitzen die Zusammensetzung $C_{17}H_{30}O$.

Freund.

Alkaloide aus der Corydalis cava, von E. Merck. (*Jahresbericht der Merck'schen Fabrik 1893*.) Verf. hat unabhängig von Dobbie und Lauder einerseits, von Freund und Josephi andererseits die Wurzelknollen der Corydalis cava untersucht und darin folgende Alkaloide aufgefunden. 1) Corydalin, Prismen vom Schmp. 135° . 2) Base vom Schmp. 218° , vielleicht identisch mit dem Corycavin von Freund und Josephi, schwer löslich in allen Lösungsmitteln. Dasselbe wurde in kleinen, verfilzten Nadelchen erhalten. 3) Bulbocapuin, Krystalle, vom Schmp. 199° , löslich in Alkali. Dasselbe ist in relativ grösster Menge in der Droge vorhanden. 4) Corydin, amorph, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Freund.

Untersuchungen über die Dinitrosacyle, von A. F. Holleman. (*Rec. trav. chim.* 11, 258—274). Vergl. diese Berichte 25, Ref. 683, und 21, 2835). Verf. giebt für die Darstellung des Diphenyldinitrosacyl eine verbesserte Methode an. Durch Einwirkung von Anilin verwandelt es sich in Benzanilid und einen in braunen Nadeln krystallisirenden Körper. Letzterer geht beim Erhitzen wahrscheinlich durch Umlagerung in eine gelbliche Verbindung vom Schmp. 205° über, welche die Zusammensetzung $C_{15}H_{11}N_3O_2$ hat. Vermittelst Paratoluidin erhält man aus Diphenyldinitrosacyl ganz analog den Körper $C_{16}H_{13}N_3O_2$ vom Schmp. 210° ; alkoholisches Ammoniak führt dasselbe in weisse Nadeln vom Schmp. 135° über, welche die Formel $C_9H_7N_3O_2$ haben. Dianisyldinitrosacyl und Anilin liefern Anisanilid und die Verbindung $C_{16}H_{13}N_3O_3$, Schmp. 185° . Die Einwirkung von Ammoniak und primären Aminen kann also durch die Gleichung: $\text{R}_2 \cdot C_{16}H_8N_2O_4 + 2NH_2R^1 = R \cdot R^1C_9H_5N_3O_2 + R \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NHR^1 + H_2O$ repräsentirt werden. Der oben erwähnten Verbindung $C_{15}H_{11}N_3O_2$, Schmp. 205° , kommt wahrscheinlich die Formel $C_8H_5CO \cdot \overset{\cdot}{C} : \overset{\cdot}{N} \cdot \overset{\cdot}{N} \cdot C_6H_5$ zu; beim Kochen mit $\overset{\cdot}{C}H : \overset{\cdot}{N} \cdot \overset{\cdot}{O}$

Anilin liefert sie nämlich wieder Benzanilid. Ausserdem entsteht dabei Diphenylharnstoff. Durch Einwirkung von Ammoniak bei 120—140° liess sich etwas Guanidin gewinnen. Da ähnliche Producte auch aus Knallquecksilber erhalten werden können, so folgerte Verf. hieraus die Möglichkeit einer analogen Constitution des letzteren, welcher durch die Formel $\text{Hg} < \begin{matrix} \text{C} : \text{N} \cdot \text{O} \\ \text{C} : \text{N} \cdot \text{O} \end{matrix}$ Ausdruck geliehen wird.

Freund.

Ein Product, erhalten durch die Einwirkung von Phtalylchlorid auf Trinitranilin, von H. A. Rouffaer (*Rec. trav. chim.* 11, 275—277). Es entsteht bei dieser Reaction die Verbindung $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CO}_2)\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3$. Aus Eisessig krystallisirt, schmilzt dieselbe bei 251°.

Freund.

Daturinsäure, eine neue Fettsäure, gewonnen aus dem Oele von Datura stramonium, von E. Gerard (*Ann. Chim. Phys.* [6] 27, 549—566). Das aus dem Samen von Datura stramonium ausgezogene Oel enthält eine Fettsäure, welche die Zusammensetzung der Magarinsäure $\text{C}_{17}\text{H}_{34}\text{O}_2$ besitzt, aber in ihren Eigenschaften von den durch Synthese erhaltenen isomeren Säuren verschieden ist und deshalb mit dem besonderen Namen Daturinsäure bezeichnet worden ist. Zur Darstellung wurde das Oel mit alkoholischer Natronlauge verseift und die Lösung der Seife mit Bleiessig gefällt. Der Bleiniederschlag wurde im Vacuum getrocknet, gepulvert, mit gewaschenem Sande vermischt und mit wasserfreiem Aether erschöpft. Der ungelöste, von den Bleisalzen der Oelsäure und Leinölsäure befreite Rückstand lieferte durch Behandlung mit kochender, verdünnter Salzsäure ein öliges Product, welches zu einer leicht schmelzenden, weissen Masse erstarrte. Dieselbe, in 85grädigem, kochendem Alkohol gelöst, gab einen Brei farbloser Nadeln, welche nach wiederholtem Umkrystallisiren bei 56° schmelzen; aus den Mutterlaugen erhält man bei 58.5° schmelzende Krystalle. Aus beiden Gemischen wurden die Fettsäuren durch fractionirte Fällung mit Bariumacetat rein dargestellt. Die ersten, die kohlenstoffreicheren Verbindungen enthaltenden Fällungen gaben eine Säure vom Schmp. 55°, die letzten Fällungen lieferten reine Palmitinsäure vom Schmp. 62°. Die bei 55° schmelzende Säure zeigte die oben angeführte Zusammensetzung, welche sich auch aus der Analyse des Barytsalzes ergab. Sie bildet weisse, nadelförmige, bisweilen zu Bündeln vereinigte, geruchlose Krystalle, welche bei 55° schmelzen und bei 53° in krystallischen Schuppen erstarren. Sie sind in kaltem, 90grädigem Alkohol schwer, in kochendem sehr leicht löslich, ebenso in Aether, Benzol und Chloroform, weniger in Petroläther, unlöslich in Wasser. Die alkoholische Lösung röthet Lakmus stark und zerlegt die Carbonate

der Alkalien. — Neutrales daturinsaures Kalium $C_{17}H_{33}KO_2$, durch Auflösen von Daturinsäure in heisser Kalilösung dargestellt, scheidet sich in der Kälte als Gallerte aus, in welcher sich nach langem Stehen durchsichtige krystallische Körner bilden. Durch Zusatz einer sehr grossen Menge Wassers wird das saure Kaliumsalz $C_{17}H_{33}KO_2 \cdot C_{17}H_{33}O_2$ als gallertiger Niederschlag gefällt, der in längerer Ruhe sich in farblose, sehr leichte Blättchen verwandelt. Das Natriumsalz $C_{17}H_{33}NaO_2$ bildet kleine, warzige Krystalle, welche beim Trocknen zu weissem Pulver zerfallen. Durch Wasser in grossem Ueberschusse wird ihm Alkali entzogen. Das saure Salz kann aus Alkohol in farblosen, mikroskopischen Nadeln erhalten werden. — Das Bariumsalz $(C_{17}H_{33}O_2)_2Ba$ erscheint als leichtes Pulver, welches aus feinen, verschiedenartig gruppirten Nadeln besteht. Das Zinksalz ist ebenfalls wasserfrei und bildet sehr dünne Nadeln. Das Magnesiumsalz besteht aus mikroskopischen, sternförmig gruppirten Nadeln. Das Kupfersalz krystallisirt aus alkoholischer Lösung in sehr feinen Nadeln und erscheint nach dem Trocknen als ein leichtes, körniges Pulver von blaugrüner Farbe. Das neutrale Bleisalz ist ein amorphes Pulver, welches bei $104-105^\circ$ schmilzt. Das Silbersalz fällt aus wässriger Lösung als voluminöser Niederschlag, welcher feucht am Lichte sehr veränderlich ist. Aus Alkohol krystallisirt es in feinen, zu kugelförmigen Aggregaten vereinigten Nadeln, die nach dem Trocknen im Vacuum als perlmutterglänzende, lichtbeständige Schüppchen erscheinen. — Daturinsäureäthylester $C_{17}H_{33}O \cdot OC_2H_5$ krystallisirt in langen, glänzenden, sehr zerbrechlichen Nadeln, die beim Trocknen im Vacuum zu grossen, durchsichtigen Blättern werden, welche bei 27° schmelzen und bei 25° wieder erstarren. Die durch Verseifung daraus gewonnene Säure zeigte wieder den Schmp. 55° . Der Methylester schmilzt bei 30° und erstarrt bei 28° . — Daturon $C_{16}H_{33}CO \cdot C_{16}H_{33}$ durch Destillation der Säure mit dem vierten Teile ihres Gewichtes Aetzkalk erhalten, bildet schöne, perlmutterglänzende, geruchlose Blättchen, welche bei 95° schmelzen. — Monobromdaturinsäure wird erhalten, wenn man gleiche Moleküle Daturinsäure und Brom etwa 18 Stunden lang mit Wasser auf $130^\circ-140^\circ$ erhitzt. Sie bildet eine butterartige, nicht krystallisirende Masse, welche bei $35^\circ-36^\circ$ schmilzt.

Schertel.

Einwirkung von Phosphin auf Selendioxyd, von C. A. Cameron (*Chem. News* 66, 271). Leitet man trockenes Phosphin-gas in eine Lösung von seleniger Säure in absolutem Alkohol, so findet vollständige Absorption statt, und ein gelber Niederschlag fällt in reichlicher Menge aus. Die Zusammensetzung desselben konnte nicht festgestellt werden, weil er sich unter Abscheidung von Selen rasch zersetzt. Dabei tritt Selenäthyl $(C_2H_5)_2Se$ auf.

Schertel.

Ueber die Condensation der Aldehyde der Fettreihe mittels Cyanessigsäure, von Fiquet (*Bull. soc. chem.* [3] 7, 767—771).
 Cyancrotonsäure. Aldehyd und Cyanessigsäure verbinden sich bei 90—95°, indem Wasser und Aethylidencyanessigsäure gebildet

werden: $\text{CH}_3 \cdot \text{CHO} + \text{CH}_2 < \begin{matrix} \text{CN} \\ \text{COOH} \end{matrix} = \text{CH}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{C} < \begin{matrix} \text{CN} \\ \text{COOH} \end{matrix} + \text{H}_2\text{O}$.

Die Reaction ist schwierig zu leiten, weil durch zu langes Erhitzen oder zu hohe Temperatur Verbindungen sehr complexer Art entstehen. Die Säure zersetzt sich bei etwa 95° zu Kohlensäure und Nitril der Crotonsäure; auch bildet sich durch Kondensation zweier Moleküle Aldehyd Crotonaldehyd, welcher wieder auf Cyanessigsäure einwirkt. Nach Beendigung der Reaction wird der überschüssige Aldehyd abdestillirt, und der Rückstand krystallisirt. Man erhält weisse, geruchlose, zerfliessliche Nadeln vom Schmp. 92°, die in Alkohol, Benzol, besonders aber in Wasser löslich sind. Die Säure, deren Formel durch Analyse und die Bestimmung der Moleculargröße nach Raoult's Methode bestätigt worden ist, bildet mit Alkalien gut krystallisirende Salze. Wird sie mit Kalilauge erhitzt, so entsteht Malonsäure, durch Erhitzen mit Salpetersäure Oxalsäure. — Destillirt man das Rohproduct der Einwirkung von Cyanessigsäure auf Aldehyd und rectificirt man das zwischen 100° und 150° Uebergegangene noch einmal, so erhält man aus dem bei 120° siedenden Antheile Crotonitril. — Als eine Mischung von Cyanessigsäure mit Chloral und Eisessig in einer mit Rückflusskühler versehenen Flasche 48 Stunden lang erhitzt wurde, entstand Trichlorcyancrotonsäure. — Hexylcyanacrylsäure, $\text{C}_6\text{H}_{13} \cdot \text{CH} \cdot \text{C} < \begin{matrix} \text{CN} \\ \text{COOH} \end{matrix}$, wird durch Einwirkung von Oenanthol auf Cyanessigsäure erhalten. Sie bildet weisse, perlmutterglänzende Blättchen vom Schmp. 116—118°, die in Alkohol sehr löslich sind. — Cyanessigsäure und Glyoxylsäure vereinigen sich bei 180° zu einer nach dem Erkalten festen Masse, welche aus einer zähflüssigen Substanz und einem krystallischen Körper vom Schmp. 210° besteht. Weitere Untersuchung soll entscheiden, ob man in demselben Cyanfumarsäure oder Cyanomalsäure vor sich habe. Schertel.

Ueber die Darstellung des Perjodäthylens (Tetraiodäthen), von L. Maquenne (*Bull. soc. chem.* [3] 7, 777). Fügt man zu einer wässerigen Lösung von Acetylen einen Ueberschuss von Kali und trägt dann Jod in kleinen Portionen ein, so entsteht rasch ein Niederschlag krystallischer Flocken von Perjodäthylen. Dasselbe wird auch erhalten, wenn man in einer Flasche mit flachem Boden von etwa 250 ccm Inhalt 30 g rohes Kohlenstoffbarium (*siehe diese Berichte* 25, Ref. 268 und 850) und 30 g Jod mit 75—100 ccm reinem Benzol übergiesst und langsam Wasser zuträufelt, so dass nur eine schwache Gasentwicklung und eine geringe Temperaturerhöhung entstehen. Sobald

durch weiteren Zusatz von Wasser kein Gas mehr entbunden wird, ist die Reaction beendet. Dann wird die Benzollösung von der teigigen Masse von Magnesia und Jodbarium abgegossen, der Rückstand mit heissem Benzol erschöpft, die vereinigten Flüssigkeiten bis auf ein kleines Volum abdestillirt, und der Rückstand in einer Porzellanschale zur Trockne verdampft. Der zurückbleibende Jodkohlenstoff wird mit kleinen Mengen Alkohol gewaschen und aus Benzol krystallisirt. Man erhält etwa 6 g Perjodäthylen vom Schmp. 192° (corr.). Dasselbe ist trotz des verschiedenen Schmelzpunktes vermuthlich identisch mit dem von Homolka und Stolz (*diese Berichte* 18, 2282) erhaltenen Körper.

Schertel.

Einwirkung des Ammoniaks und der Amine der Fetteihe auf Acetylaceton (Pentanedion 2.4), von A. und C. Combes (*Bull. soc. chim.* [3] 7, 778—788). Wird das Additionsproduct von Ammoniak und Acetylaceton (*diese Berichte* 21, Ref. 82) in Gegenwart von überschüssigem Ammoniakgas gelinde erwärmt, so bildet sich unter Austritt von Wasser Acetylacetonamin, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} \cdot \text{CNH}_2 \cdot \text{CH}_3$, eine bei 43° schmelzende und bei 209° unzersetzt siedende Substanz. Dieselbe löst sich mit neutraler Reaction in kaltem Wasser, beim Erwärmen und in Gegenwart von Säuren bildet sie unter Wasseraufnahme wieder Acetylaceton. Das Amin vereinigt sich nicht mit trockenem Chlorwasserstoffgas, bildet aber mit Kupfer die gut krystallisirende Verbindung $(\text{C}_5\text{H}_9\text{NO})_2\text{Cu}$. — Gegen Aethylamin verhält sich Acetylaceton wie gegen Ammoniak; es entsteht eine bei 210 — 215° siedende Verbindung $\text{C}_5\text{H}_7\text{ONHC}_2\text{H}_5$. — Acetylaceton und Diäthylamin mischen sich unter Wärmeentbindung; erhitzt man dieselben in geschlossener Röhre im Wasserbade, so findet Wasseraustritt statt. Die neue Verbindung siedet bei 155° unter 24 mm Druck und besitzt die Zusammensetzung $\text{C}_5\text{H}_7\text{ON}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. Die Bildung dieses Körpers beweist, dass ein Atom des in Verbindung mit Sauerstoff austretenden Wasserstoffes an Stickstoff, das andere an Kohlenstoff gebunden sein musste, und dass seine Constitution nur durch die Formel $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} : \text{C} \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{CH}_3$ ausgedrückt werden kann. Tertiäre Amine wirken nicht auf Acetylaceton. — Methylacetylaceton (Methyl-3-pentanedion 2.4) vereinigt sich wie Acetylaceton mit Ammoniakgas; man erhält schliesslich die bei 105° schmelzende Verbindung $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C} \cdot \text{CH}_3 : \text{C}(\text{NH}_2) \cdot \text{CH}_3$; auf Dimethylacetylaceton, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$, wirkt dagegen Ammoniakgas nicht. Man darf daraus schliessen, dass ein Diketon β , um mit Ammoniak in Verbindung zu treten, mindestens ein bewegliches, durch ein Metall vertretbares Wasserstoffatom besitzen müsse. (Zur Darstellung des Dimethylacetylacetons wird Methylacetylaceton mittels Natriumäthylat in die Natriumverbindung verwandelt und diese sodann mit Jodmethyl behandelt; die Verbindung ist eine farblose Flüssigkeit, welche bei 175 — 177° siedet.) Secundäre Amine,

welche eine aromatische Gruppe enthalten, wie z. B. Methylanilin, wirken nicht mehr auf Acetylaceton. — Erhitzt man eine Mischung von Jodmethyl und Acetylacetonamin in geschlossener Röhre, so erhält man Ammoniumjodid und Methylacetylaceton. Ausserdem erhält man die Jodide methylirter Hydropyridinbasen, welche noch nicht genügend gekennzeichnet sind. Wird Acetylacetonamin längere Zeit auf 220° erhitzt, so schwärzt sich die Masse und bildet zwei Schichten. Die untere besteht aus Wasser und Ammoniak, die obere enthält verschiedene basische Körper, die noch nicht genau untersucht sind.

Schertel.

Einwirkung der Diamine auf Acetylaceton (Pentanedion 2.4), von A. und C. Combes (*Bull. soc. chim.* [3] 7, 788—793). 1 Mol. Aethylendiamin vereinigt zwei Mol. Acetylaceton zur Verbindung $C_{12}H_{20}N_2O_2$ (vergl. *diese Berichte* 22, Ref. 573). — Harnstoff und Acetylaceton (vergl. Evans, *diese Berichte* 25, Ref. 857) — Guanidin und Acetylaceton wirken in der Weise aufeinander, dass beide Carbonyle des Acetylacetons mit den beiden Amidgruppen eines Moleküles Guanidin gleichzeitig in Reaction treten, unter Bildung von Amino-2-dimethyl-4.6-pyrimidin $C_8H_9N_3$. Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Schertel.

Nachweis des Radicals Benzoyl in organischen Verbindungen, von E. Leger (*Bull. soc. chim.* [3] 7, 796). Ferreira da Silva weist bei toxicologischen Untersuchungen Cocaïn dadurch nach, dass er einige Milligramme der Substanz mit rauchender Salpetersäure (1.4) behandelt, auf dem Wasserbade zur Trockene dampft und den Rückstand mit einigen Tropfen concentrirter alkoholischer Kalilauge übergiesst. Es entwickelt sich dann ein Geruch nach Benzoësäureester. Diese Reaction ist aber eine allgemeine für alle Körper, welche eine Benzoylverbindung enthalten wie Aconitin, Benzonaphtol, Populin u. A. Bei einigen Substanzen ist der Geruch anfänglich durch einen anderen verdeckt, so bei Benzanilid durch Bittermandelgeruch, bei Benzoylharnstoff durch Ammoniak; doch dringt nach kurzer Zeit der Geruch nach Benzoësäureester hindurch.

Schertel.

Ueber ein neues Fluorderivat des Kohlenstoffs, von F. Swarts (*Acad. Roy. de Belgique* [3] 24, 309—320). Versetzt man eine wässrige Lösung von Antimontrifluorid mit Brom im Verhältniss gleicher Moleküle, so wird das Brom absorbirt und die Lösung bleibt farblos. Trockenes Antimontrifluorid absorbirt Brom weit langsamer. Die Producte dieser Reactionen sind noch nicht vollständig untersucht. — Mischt man in einer Glasflasche trockenes, reines Antimontrifluorid (1 Mol.) mit 1 Mol. Brom und fügt sodann einen Ueberschuss von Tetrachlorkohlenstoff hinzu, so tritt bei 45° — 50° eine lebhaft Gasentwicklung auf. Wird das Gas über Natronlauge aufgefangen, so wird es von mitgeführtem Brom befreit und teilweise

verflüssigt, wenn die Temperatur unter 25° bleibt. Lässt man das Gas, nachdem es getrocknet worden, durch U-Röhren streichen, welche in Kältemischungen stehen, so verdichtet es sich zu einer sehr beweglichen, äusserst flüchtigen Flüssigkeit. Durch fractionirte Destillation wurde aus derselben, sowie aus dem unter Natronlauge verflüssigten Anteile eine farblose Flüssigkeit gewonnen, deren Geruch gleichzeitig an das Chorbromid des Kohlenstoffes CCl_3Br und an Heliotrop erinnert. Sie ist unlöslich in Wasser und sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Schwefelsäure, rauchende Salpetersäure oder wässrige Kalilösung sind ohne Einwirkung; alkoholische Kalilauge zerstört sie langsam bei gewöhnlicher, rasch bei höherer Temperatur unter Bildung von Kaliumchlorid, -fluorid und -carbonat. Glas wird erst bei dunkler Rothglut von der Verbindung angegriffen. Dieselbe hat bei $17,2^{\circ}$ das spec. Gew. 1,4944, ihr Refraktionsindex ist 1,3865 bei $18,5^{\circ}$. Unter Atmosphärendruck siedet sie bei $24,9^{\circ}$; bei -73° verliert sie an Beweglichkeit, ohne zu erstarren. Die Analyse ergibt die Zusammensetzung CCl_3F , die Dampfdichte wurde der für diese Formel berechneten (4.74) gleich gefunden. — Durch gleichzeitigen Angriff von Antimontrifluorid und Antimonpentachlorid auf Perchlormethan entsteht die beschriebene Verbindung gleichfalls; Antimontrifluorid allein ist aber ohne Wirkung. Daraus ist zu schliessen, dass die Antimonverbindung, welche durch die Reaction von Brom auf Trifluorid entsteht, SbBr_2F_3 oder vielleicht SbF_3F_2 sei, weil das mit der vierten und fünften Valenz des Antimons verbundene Fluor besonders beweglich ist. Schertel.

Physiologische Chemie.

Pankreas und Nervencentren als Regulatoren der Blutzuckermenge, von A. Chauveau und M. Kaufmann (*Compt. rend.* 116, 463—469).

Pankreas und Nervencentren als Regulatoren der Blutzuckermenge; Versuche, den Einfluss eines jeden dieser Factoren auf die Zuckerbildung in der Leber zu bestimmen, von A. Chauveau und M. Kaufmann (*Compt. rend.* 116, 551—557).

Gabriel.

Wirkung des Kohlenoxyds auf reducirtes Hämatin und Hämochromogen, von H. Bertin-Sans und J. Moitessier (*Compt. rend.* 116, 591—592). Wird durch eine frisch bereitete Lösung von reducirtem Hämatin (vergl. dieselben Autoren, *diese Berichte* 26, Ref.