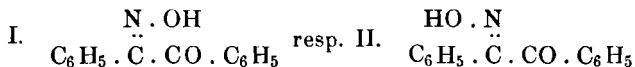


**Darstellung des Iridiumbisulfids und des Lithiumiridiumchlorids.** U. Antony (*Gazz. chim.* 23, 1, 190—193). Mischt man gut getrocknetes Lithiumchlorid mit metallischem Iridium, indem man dabei Sorge trägt, dass das Lithiumchlorid nicht feucht wird, und erhitzt die Mischung im Chlorstrom auf 300°, so erhält man Lithiumiridiumchlorid, welches in etwas zerfliesslichen Nadeln krystallisirt. Durch Einwirkung von Schwefelwasserstoffgas bei + 4°—7° auf dieses Salz entsteht reines Iridiumbisulfid, welches man durch Waschen mit Alkohol vom Chlorlithium befreit und bei 19° trocknet (vergl. *diese Berichte* 24, Ref. 351). Dasselbe ist ein braunes Pulver, unlöslich in Salzsäure, Salpetersäure und in Schwefelammonium, löslich in rauchender Salpetersäure und in Königswasser; Kalium- oder Natriumpolysulfide lösen das Sulfid langsam zu einer dunklen Flüssigkeit. Beim Erhitzen an der Luft zersetzt sich Iridiumbisulfid unter Hinterlassung von metallischem Iridium; bei Luftabschluss entsteht, wie schon Berzelius fand, blaues Iridiummonosulfid JrS. Foerster.

## Organische Chemie.

**Zur Umlagerung der Oximidverbindungen, III. Abhdlg.,** Umlagerung der Benziloxime, von E. Beckmann und A. Köster, (*Lieb. Ann.* 274, 1—36). (II. Abhdlg., vgl. *diese Berichte* 22, Ref. 592.)

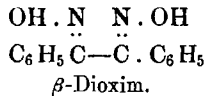
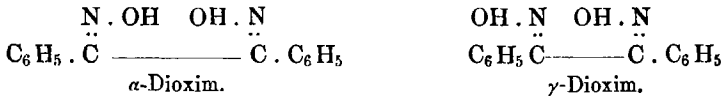
A. Benzilmonoxim kann nach der Theorie von Hantzsch und Werner in 2 Formen nämlich



existiren. Die Verf. zeigen, dass das  $\alpha$ -Benziloxim (Schmp. 134°) die Constitution I besitzt, da es 1) bei der Umlagerung und darauf folgender hydrolytischer Spaltung Ammoniak und Benzoësäure giebt, 2) mit Phosphorpentachlorid ein Oel (gewiss  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CCl}:\text{NO} \cdot \text{COC}_6\text{H}_5$ ) liefert, welches mit Hydroxylamin Dibenzenylazoxim giebt, 3) durch Erhitzen in Benzonitril und Benzoësäure zerfällt. Das  $\gamma$ -Benziloxim (Schmp. 113°) entspricht dagegen der Formel II, da es durch Phosphorpentachlorid und darauf folgende Behandlung mit Sodalösung in Benzoylameisensäureanilid  $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{HN} \\ \vdots \\ \text{O}:\text{C} \cdot \text{COC}_6\text{H}_5 \end{array}$  (goldgelbe Nadeln vom Schmp. 63°) verwandelt wird; als Producte der Spaltung weiterer

Einwirkung von Wasser oder Schwefelsäure sind beobachtet worden: Phenylcarbylamin, Benzoylchlorid, Benzoësäure und Sulfanilsäure. In der Hitze verhält sich das  $\gamma$ -Monoxim ganz wie die  $\alpha$ -Verbindung: Die Untersuchung hat gelehrt, dass der Zersetzung der  $\alpha$ -Verbindung durch Hitze eine Umlagerung in die  $\gamma$ -Verbindung vorausgeht. (Von Hantzsch und Werner [*diese Berichte* 23, 25] und Claus [*diese Berichte* 25, Ref. 123] wird umgekehrt dem  $\alpha$ -Oxim Formel II, dem  $\gamma$ -Oxim die Formel I zugeschrieben.) Das vorher erwähnte Benzoylameisensäureanilid liefert mit Hydroxylamin eine Oximidoverbindung,  $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C(NO H)C_6H_5$  (aus Alkohol in Nadeln vom Schmp. 205–206°), welche durch Phosphorchlorid in Oxanilid umgelagert wird.

B. Benzildioxim kann theoretisch in 3 Formen existiren; in der That sind 3 Dioxime bekannt; dieselben besitzen nach den Resultaten der Umlagerung folgende Formeln:



Ersteres hat nach Beckmann und Günther (*diese Berichte* 22, Ref. 592) Anhydride, nämlich Dibenzylazoxim und Isodibenzylazoxim, geliefert, in welchen die Phenylkerne noch an Kohlenstoff haften. Das  $\beta$ -Dioxim, welches nach denselben Autoren durch Pentachlorphosphor sich in Oxanilid umlagert, wird durch Schwefelsäure in die  $p$ -Sulfosäure des Oxanilids verwandelt. Das  $\gamma$ -Dioxim wird durch Umlagerung mit Phosphorpenta- oder -oxychlorid sowie mit Schwefelsäure in Dibenzylazoxim, Benzoylphenylharnstoff oder deren Spaltungsproducte bezw. Derivate übergeführt.  $\gamma$ -Dioxim lagert sich unter gewissen Bedingungen in  $\alpha$ -, unter anderen Bedingungen in  $\beta$ -Dioxim um.  $\alpha$ - sowie  $\gamma$ -Dioxim bilden leichter  $\beta$ -Dioxim als normales Anhydrid vom Schmp. 94°. Während die Verseifung der Acetylverbindung nur bei  $\gamma$ -Dioxim zu einem Anhydrid führt, zeigt sich bei der Einwirkung von umlagernden Agentien insbesondere  $\alpha$ -Dioxim zur Bildung von (umgelagertem) Anhydrid geneigt. Gabriel.

IV. Abhandlung: Ein basisches Nebenproduct, welches bei der Benzylierung des Acetoxims entsteht, hat sich nach E. Beckmann und A. Köster (*Lieb. Ann.* 274, 37–41) als  $\beta\beta$ -Dibenzylhydroxylamin erwiesen; seine Bildung ist vielleicht auf ein Freiwerden geringer Mengen Hydroxylamin und einer selbstständigen Benzylierung desselben zurückzuführen.

Gabriel.

**Ueber Isonitrosocampher und dessen Umwandlungsproducte,**  
von L. Claisen und O. Manasse (*Lieb. Ann.* 274, 71—94). Zur  
bequemeren und besseren Darstellung des Isonitrosocamphers,

$C_8H_4 < \begin{matrix} C:NOH \\ \cdot \\ \dot{C}O \end{matrix}$  (*diese Berichte* 22, 530), fügt man zu einer ätherischen

Lösung des Camphers Natriumdraht und dann unter Kühlung allmählich Amylnitrit. Das entstandene Natriumsalz der Nitrosoverbindung wird in Wasser gelöst, mit Essigsäure zerlegt und die Fällung wiederholt aus Ligroin unter Zusatz von etwas Benzol oder verdünntem Holzgeist oder aus verdünntem Holzgeist unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure umkrystallisirt. Das Product schießt in rhombischen Prismen vom Schmp. 153—154° an, liefert ein Phenylhydrazon,  $C_{16}H_{21}N_3O$ , in gelben Nadelchen vom Schmp. 130°, wird durch heisse concentrirte Salzsäure zunächst in Campheraminsäure,  $CO_2H.C_8H_{14}.CONH_2$  (aus siedendem Wasser in Blättchen oder Täfelchen vom Schmp. 174—176°), und nach längerer Zeit in Campher-säure und deren Imid verwandelt und geht durch Salpetrigsäure oder

Natriumbisulfit in Campherorthochinon,  $C_8H_{14} < \begin{matrix} CO (\alpha) \\ \cdot \\ \dot{C}O (\beta) \end{matrix}$  (vergl. loc. cit.), über. Letzteres liefert ein Monophenylhydrazon,

$C_8H_{14} < \begin{matrix} CO (\alpha) \\ \cdot \\ \dot{C}:N_2H.C_6H_5 (\beta) \end{matrix}$ , in gelben Prismen vom Schmp. 170 bis 171°, welches identisch ist mit der Verbindung, die Claisen und Bishop (*Sitzungsber. d. kgl. Bayer. Akad.* 1890, 460, 478) aus Oxy-

methylencampher,  $C_8H_{14} < \begin{matrix} CO (\alpha) \\ \cdot \\ \dot{C}:CH.OH (\beta) \end{matrix}$ , und Diazobenzolchlorid erhalten haben. Der Isonitrosocampher wird durch Zinkstaub und Essigsäure zu Amidocampher reducirt, welcher eine paraffin-ähnliche Masse darstellt, Fehling'sche und ammoniakalische Silberlösung stark reducirt, bei 243—245° siedet und die Salze  $C_{10}H_{15}ONH_2.HCl$  (Nadeln vom Schmp. 223—225°),  $(C_{10}H_{17}NO)_2H_2PtCl_6$  (krystallinisches Pulver) und  $C_{10}H_{17}NO.HNO_2$  (krystallinisch), sowie die Derivate  $C_{10}H_{16}ON.CO$  (Schmp. 76—77°),  $C_{10}H_{16}ON.C_2H_5O$  (Blättchen vom Schmp. 108°) und  $C_{10}H_{16}ON.CO.C_6H_5$  (Schmp. 140°) liefert. Dieser Amidocampher scheint mit der von Schiff aus Nitrocampher erhaltenen Verbindung (*diese Berichte* 13, 1404; vergl. auch Kachler und Spitzer, *diese Berichte* 16, 2524) identisch zu sein.

Gabriel.

**Ueber die Einwirkung des Chlors auf die Isonitrosoketone,**  
von L. Claisen und O. Manasse (*Lieb. Ann.* 274, 95—98). Zur Ueberführung in die Isonitrosoketone bringt man die Ketone mit Amylnitrit und entweder Natriumäthylat oder geringen Mengen Salzsäure zusammen (vergl. *diese Berichte* 22, 526): überschüssige

Salzsäure dagegen führt zur Bildung von gechlorten Isonitrosoketonen; so wurde aus Acetophenon das Chlorisonitrosoacetophenon,  $C_6H_5CO \cdot CCl:NOH$  (Schmp. 131—132°) erhalten, welches man bequemer durch Chloriren von fertigem Isonitrosoacetophenon gewinnen kann. Auf analogem Wege wurde durch Chloriren Chlorisonitrosoacetone,  $CH_3 \cdot CO \cdot CCl:NOH$ , vom Schmp. 109° bereitet, welches von Glutz (*Zeitschr. f. Chem.* 1870, 529) und Barbaglia (*diese Berichte* 6, 321) aus Chloraceton erhalten worden ist (vergl. auch Sandmeyer, *diese Berichte* 20, 639).

Gabriel.

Ueber die Natur der Gemische von Angelicasäuredibromür und Tiglinsäuredibromür und die Ermittlung ihrer Zusammensetzung; eine Antwort an Rudolf Fittig, von Joh. Wislicenus (*Lieb. Ann.* 274, 99—119). Verf. weist die Einwendungen Fittig's (*diese Berichte* 26, Ref. 50) zurück.

Gabriel.

Wirkung der Baumwolle auf das aus verdünnten Lösungen absorbierte Sublimat, von Léo Vignon (*Compt. rend.* 116, 645 bis 647). Das von Baumwolle aus verdünnten Sublimatlösungen absorbierte Quecksilber (vergl. *diese Berichte* 26, Ref. 248) ist theils in Wasser, theils in kalter verdünnter Salzsäure, theils in heisser Kochsalzlösung löslich. Verf. schliesst aus seinen Versuchen Folgendes: 1) die Baumwolle vermag mehr Quecksilberoxyd, als der aufgenommenen Salzsäure entspricht, zu fixiren (unter Umständen mehr als  $3HgO$  auf  $1HCl$ ). 2) Die getrocknete Baumwolle giebt das nach mehrtägigem Verweilen in Sublimatlösung aufgenommene Sublimat nur theilweise als  $HgCl_2$  und  $HCl$  ab und hält den Rest als  $HgO$  und  $Hg_2Cl_2$  zurück; letzteres ist offenbar nach der Gleichung  $HgCl_2 + HgO = Hg_2Cl_2 + O$  entstanden, wobei der frei gewordene Sauerstoff aus der Baumwolle Oxycellulose bildet. 3) Durch mehrstündige Andauer einer Wärme von 60° nehmen  $HgCl_2$  und  $HgO$  ab, während  $Hg_2Cl_2$  zunimmt; dieselbe Wandlung vollzieht sich langsamer bei gewöhnlicher Temperatur.

Gabriel.

Ueber die Bildung des Gallanilids, sein Tribenzoyl- und Triacetylderivat, von P. Cazeneuve (*Compt. rend.* 116, 698—700). Wenn man Gallusgerbsäure,  $CO_2H(OH)_2C_6H_2 \cdot O \cdot COC_6H_2(OH)_3$ , mit Anilin eine Stunde lang auf ca. 150° erhitzt, so entsteht neben gallussaurem Anilin das Gallanilid,  $(OH)_3C_6H_2CONHC_6H_5$ , welches aus verdünntem Alkohol in Blättchen (mit 2 Mol. Wasser) krystallisirt, gegen 205° schmilzt, sich leicht in siedendem Wasser löst, mit Eisenchlorid Blaufärbung giebt und durch Essigsäureanhydrid bezw. Benzoylchlorid in Triacetylgallanilid (aus Alkohol in Nadelchen vom Schmp. 160—161°) bezw. Tribenzoylgallanilid (aus Toluol in Nadelchen vom Schmp. 181°) verwandelt wird (vergl. H. Schiff, *diese Berichte* 15, 2592).

Gabriel.

**Ueber Benzolazocyanessigester und analoge Verbindungen,** von A. Haller und E. Brancovici (*Compt. rend.* 116, 714—718). Bei der Fortführung früherer Versuche (*diese Berichte* 21, Ref. 354) haben die Verf. ebenso wie Krückeberg (*diese Berichte* 26, Ref. 192) die Beobachtung gemacht, dass Benzolazocyanessigäthylester in 2 Modificationen existirt; sie schmelzen bei 85—85.5° resp. 124 bis 125° (nicht bei 82° resp. 106—108°, wie Krückeberg angiebt). Die  $\alpha$ -Verbindung (85—85.5°) wird durch Lösen in Kali auf Zusatz von Schwefelsäure in die  $\beta$ -Verbindung verwandelt. Aus dem Azokörper wurde das Benzoylderivat (Schmp. 158°, Nadeln), das Methylderivat (hellgelbe Prismen, Schmp. 57°) und die Natriumverbindung,  $C_{11}H_{10}N_3O_2Na \cdot 2H_2O$  (gelbes krystallinisches Pulver), bereitet. — Benzolazocyanessigsäuremethylester tritt gleichfalls in 2 Formen auf, nämlich  $\alpha$ : Krystallkörner vom Schmp. 141°,  $\beta$ : gelbe Blätter oder Nadeln vom Schmp. 115°; sein Methylderivat schmilzt bei 121°, sein Benzoylproduct bei 147°. Ob diese Isomeren Azoverbindungen oder Hydrazone sind und letzterenfalls in die Reihe der von Hantzsch und seinen Schülern (*diese Berichte* 24, 3511; 26, 9, 28) beobachteten Stereoisomeren gehören, bleibt zu untersuchen.

Gabriel.

**Versuche, Acetylcyanessigester mit Phenolen zu condensiren,** von A. Held (*Compt. rend.* 116, 720—723). Wird ein Gemisch von 15.5 g Acetylcyanacetessigäthylester und 9.40 g Phenol unter Kühlung allmählich mit 50 g Vitriolöl versetzt und nach 24 stündigem Stehen auf Eis gegossen, so scheiden sich Flocken aus, welche aus Eisessig in Prismen vom Schmp. 110° anschliessen und aus dem Amid,  $CH_3 \cdot CO \cdot CH(CONH_2)CO_2C_2H_5$ , bestehen. Das Phenol hat also an der Reaction nicht Theil genommen. Wendet man aber statt des Phenols Resorcin an, so bildet sich unter analogen Bedingungen neben Ammoniak, Kohlensäure und Alkohol das  $\beta$ -Methylumbelliferon,  $(OH)C_6H_3 < \begin{matrix} C(CH_3):CH \\ O \quad \quad \quad \dot{O} \end{matrix}$ , vom Schmp. 185°, d. h. dieselbe Verbindung, welche von Pechmann und Duisberg (*diese Berichte* 16, 2119) aus Acetessigester und Resorcin bereitet haben.

Acetylcyanessigmethylester reagirt unter analogen Bedingungen mit Phenol gar nicht und giebt mit Resorcin höchstens Spuren von  $\beta$ -Methylumbelliferon.

Gabriel.

**Synthese des Erythrits,** von G. Griner (*Compt. rend.* 116, 723—725). Divinyl (1.3-Butadien),  $CH_2:CH:CH:CH_2$ , welches man aus dem Erythrit durch Reduction mit Ameisensäure oder aus den flüssigen Antheilen des comprimierten Leuchtgases als eine bei +1° siedende Flüssigkeit gewinnt, vereinigt sich in Chloroformlösung bei —21° mit Brom zu einem Dibromid,  $C_4H_6Br_2$ , welches bei

74—76° unter 26 mm Druck siedet. Letzteres verwandelt sich schnell bei 100°, langsam bei gewöhnlicher Temperatur in ein Isomeres vom Sdp. 92—93° [15 mm] und vom Schmp. 53—54°, welches leicht sublimirt, die Augen angreift und durch 8 stündiges Erhitzen mit Silberacetat und Essigsäureanhydrid auf 125—130° das ungesättigte Diacetin,  $C_4H_6(C_2H_3O_2)_2$ , vom Schmp. ca. 110° [20 mm] liefert. Aus diesem bildet Brom ein Dibromdiacetin,  $C_4H_6Br_2(C_2H_3O_2)_2$ , vom Schmp. 87°, welches durch Silberacetat ein Tetracetin,  $C_4H_6(C_2H_3O_2)_4$ , vom Schmp. 85° liefert. Letzteres erwies sich identisch mit dem Tetracetylerythrit aus Erythrit und konnte in der That durch 4 stündiges Erwärmen mit Barytwasser auf 100° in Erythrit vom Schmp. 118° verwandelt werden. — Da das Divinyl nach Berthelot synthetisirt werden kann, liegt also eine völlige Synthese des Erythrits vor.

Gabriel.

**Studien über die Terpene und verwandte Verbindungen.**  
**Die Bildung von Ketonen unter der Einwirkung von Agentien, wie Schwefelsäure und Chlorzink, auf Campher,** von Henry Armstrong und St. Kipping (*Journ. chem. Soc.* 1893, 75—99). Durch etwa einstündiges Erhitzen von Campher mit dem vierfachen Gewicht concentrirter Schwefelsäure auf 105—110°, Destilliren mit Wasserdampf, Fractioniren, Ueberführen in das Hydrazon, Zerlegung des letzteren mit concentrirter Salzsäure und Destillation mit Wasserdampf wurde das schon von Claus (*diese Berichte* 23, Ref. 640) beschriebene *o*-Xylyl-*p*-methylketon gewonnen. Es siedet bei 246—247°. Bei der Oxydation mit Permanganat liefert es neben *p*-Xylylsäure auch Methylphtalsäure, wahrscheinlich identisch mit der sogenannten  $\beta$ -Xylidinsäure. Bezüglich eines bei der in Rede stehenden Reaction neben dem *o*-Xylyl-*p*-methylketon entstehenden Productes konnte nur festgestellt werden, dass es bei der Oxydation mit Permanganat  $\alpha$ -Methylglutarsäure liefert. Vergl. auch *diese Berichte* 25, 260. Von Derivaten des *o*-Xylyl-*p*-methylketons wurden ausser einigen, schon von Claus beschriebenen, noch Brom-*o*-xylyl-*p*-methylketon, Schmp. 63—64° und Brom-*o*-xylyl-*p*-methylketoxim, Schmp. 109°, dargestellt. Verf. nennen das *o*-Xylyl-*p*-methylketon übrigens durchweg Acetyl-*o*-xylyl.

Schotten.

**Methoxyamidodimethylbenzol** ( $OCH_3 : NH_2 : CH_3 : CH_3 = 1 : 2 : 4 : 6$ ) und einige seiner Derivate. von W. R. Hodgkinson und L. Limpach (*Journ. chem. Soc.* 1893, 104—110). Metaxylenol, durch Diazotiren von aus käuflichem Xylidin isolirten Metaxylidin hergestellt, siedet bei 211—212° und schmilzt bei 25—26°. In Eisessiglösung nitriert, geht es in fast der berechneten Menge in Nitrometaxylenol, Schmp. 72°, über, dessen bei 269.5° siedender, bei 27° schmelzender Methyläther von Zinn und Salzsäure oder von Eisen und Essigsäure zu Methoxyamidodimethylbenzol,

Sdp. 239.5<sup>o</sup>, reducirt wird. Der aus letzterem mittels salpetriger Säure hergestellte Xylocatechinmonomethyläther, Sdp. 227<sup>o</sup>, wird von heisser Salzsäure in Xylocatechin (OH:OH:CH<sub>3</sub>:CH<sub>3</sub> = 1:2:3:5) Schmp. 73—74<sup>o</sup> übergeführt. Aus dem Methoxyamidodimethylbenzol und Acetessigester wurde nach der (in *diesen Berichten* 20, 944) beschriebenen Methode *o*-Methoxy-*m*-anadimethyl-*y*-hydroxychinaldin, C<sub>13</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N + 2 H<sub>2</sub>O, hergestellt. Es bildet glänzende, rhombische Krystalle und vereinigt sich mit Basen und Säuren zu krystallisirten Salzen. — Aus dem Metaxylinin wurden ferner dargestellt: Acetylxylenol (Ac:CH<sub>3</sub>:CH<sub>3</sub> = 1:2:4) Sdp. 315<sup>o</sup>; Xylenolsulfonsäure; Xylenolacetat, Sdp. 226<sup>o</sup>; Monobromxylenol, Sdp. 227—230<sup>o</sup>.

Schotten.

Ueber die Reductionsproducte des 2,6-Diacetylheptans, von St. Kipping (*Journ. chem. Soc.* 1893, 111—121). 2,6-Diacetylheptan (*diese Berichte* 24, Ref. 857) liefert bei der Reduction mit Natrium und wasserhaltigem Aether das mit Wasserdämpfen flüchtige Tetramethyldihydroxyheptamethylen, CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>.CHCH<sub>3</sub>.C.CH<sub>3</sub>.OH)<sub>2</sub>, Sdp. 180<sup>o</sup> unter 60 mm Druck und das mit Wasserdämpfen nicht flüchtige 3,7-Dimethyl-2,8-dihydroxynonan, CH<sub>3</sub>.CHOH.CHCH<sub>3</sub>.(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>.CHCH<sub>3</sub>.CHOH.CH<sub>3</sub>, Sdp. 196<sup>o</sup> unter 60 mm Druck. Das Dimethyldiacetoxynonan siedet unter 70 mm Druck bei 202—204<sup>o</sup>.

Schotten.

Ueber die Bildung von Orcin und anderen Condensationsproducten aus Dehydracetsäure, von N. Collie und W. S. Myers (*Journ. chem. Soc.* 1893, 122—128). Bei der Behandlung von Dimethylpyron mit Barythydrat entsteht neben Diacetylaceton nur wenig Orcin; erhebliche Mengen entstehen aber beim Erhitzen von Dehydracetsäure mit syrupsdicker Natronlauge auf 150<sup>o</sup>. Daneben entsteht eine Säure, wahrscheinlich Dihydroxyphenyllessigsäure. Neben Orcin entsteht übrigens bei der Behandlung von Diacetylaceton mit Baryt ein bei 180<sup>o</sup> schmelzender Körper, C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>, wahrscheinlich ein Naphtalinderivat. Wird starre Dehydracetsäure mit ganz concentrirtem Ammoniak oder mit Ammoniumacetat behandelt, so bildet sich eine bei 196<sup>o</sup> schmelzende Verbindung C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>NO<sub>3</sub>, die sich aus heissem Wasser umkrystallisiren lässt. Von Säuren und Alkalien wird sie wieder in Dehydracetsäure und Ammoniak zerlegt.

Schotten.

Identität von Caffeïn und Theïn und die Einwirkung von Goldchlorid auf Caffeïn, von W. Dunstan und W. F. J. Shephard (*Journ. chem. Soc.* 1893, 195—206). Obwohl Lauder Brunton und Cash (*Journ. of Physiol.* 9, 112) die Angaben von May (7, 458) über die Verschiedenheit der Wirkung von Caffeïn und Theïn nicht bestätigen konnten, so fanden doch auch sie die Wirkungen der beiden Basen nicht identisch und veranlassten die vorliegende Untersuchung. Sie erstreckte

sich auf die freien Basen, die Goldsalze und die Quecksilbersalze,  $C_8H_{10}N_4O_2HgCl_2$ , und ergab die vollkommene Identität der aus dem Kaffee und aus dem Thee gewonnenen Basen. Die beobachtete Verschiedenheit der physiologischen Wirkung ist also entweder auf Verunreinigungen oder auf eine verschiedene Empfänglichkeit der Versuchsthiere zurückzuführen. — Das Caffeinaurochlorid,  $C_8H_{10}N_4O_2HClAuCl_3$ , geht beim Erwärmen mit Wasser in das amorphe, in Wasser, Alkohol und Aether unlösliche Aurochlorcaffein,  $C_8H_9(AuCl_2)N_4O_2$ , über. Das dunkelrothe Krystalle bildende Caffeïn-Kaliumaurochlorid,  $C_8H_{10}N_4O_2 \cdot KCl \cdot AuCl_3$ , Schmp.  $208^{\circ}$ , ist in trockenem Zustand beständig, löst sich aber in Wasser und Alkohol in der Wärme unter Abscheidung von Aurochlorcaffein.

Schotten.

**Die Spaltung der Methoxybernsteinsäure in ihre optisch activen Componenten**, von T. Purdie und W. Marshall (*Journ. chem. Soc.* 1893, 217—229). Durch Umkrystallisiren des Cinchoninsalzes wird die inactive Methoxybernsteinsäure in eine in dem krystallisirten Antheil enthaltene Dextromethoxybernsteinsäure und eine in dem syrupösen Antheil enthaltene Lävomethoxybernsteinsäure zerlegt. Das Drehungsvermögen  $[\alpha]_D$  ist  $\pm 33.04$  ( $32.94$ ). Die activen Säuren haben einen niedrigeren Schmelzpunkt ( $89^{\circ}$ ) als die inactive Säure ( $108^{\circ}$ ); die Salze zeichnen sich durch grössere Löslichkeit aus. Das saure und das normale Kalium- und Ammoniumsalz drehen in derselben Richtung wie die freien Säuren, aber schwächer; die Kaliumsalze schwächer als die Ammoniumsalze, die normalen Salze erheblich schwächer als die sauren. Mit der Concentration der Lösung ändert sich das Drehungsvermögen der Säuren und der genannten Salze nur unerheblich. Calcium- und Baryumsalz drehen in entgegengesetzter Richtung zu der der freien Säuren; das Drehungsvermögen nimmt mit fallender Concentration der Lösung rasch ab und scheint bei sehr starker Verdünnung umzuschlagen.

Schotten.

**Die optisch activen Aethoxybernsteinsäuren**, von T. Purdie und W. Walker (*Journ. chem. Soc.* 1893, 1, 229—242). Wird die inactive Aethoxybernsteinsäure als saures Ammoniumsalz in verdünnter, wässriger Lösung und in Gegenwart von etwas Kaliumphosphat, Magnesiumphosphat und Calciumchlorid der Einwirkung von *Penicillium glaucum* ausgesetzt, so wird die linksdrehende Säure allmählich aufgezehrt, und wenn man nach Verlauf von etwa 2 Monaten eindampft, so krystallisirt das saure Ammoniumsalz der Dextroäthoxybernsteinsäure,  $C_6H_{13}O_5N \cdot H_2O$ , in Prismen von beträchtlicher Stärke. Das Drehungsvermögen dieses Salzes  $[\alpha]_D$  ist in verdünnter Lösung  $+ 28.65^{\circ}$ . Durch Ueberführen dieses Salzes in das gleichfalls, aber schwächer, rechtsdrehende Calciumsalz, Zerlegen des letzteren durch Schwefelsäure und Extraction mit Aether wird die Dextroäthoxy-



bernsteinsäure,  $C_6H_{10}O_5$ , gewonnen: durchsichtige Prismen, Schmp.  $76-80^\circ$ ,  $[\alpha]_D = +28.72^\circ$  für fünf- bis zehnprocentige Lösungen. Das saure Kalium- und das normale Ammoniumsalz sind ebenfalls rechtsdrehend; das in verdünnter Lösung rechtsdrehende Baryumsalz wird mit zunehmender Concentration der Lösung linksdrehend. — Die Zerlegung der inactiven Aethoxybernsteinsäure in Dextro- und Lävöäthoxybernsteinsäure gelingt durch Umkrystallisiren des Cinchonidinsalzes; die rechtsdrehende Säure ist in dem krystallisirenden Antheil. Mit Hülfe des Cinchoninsalzes gelingt die Zerlegung nur sehr unvollkommen. Bezüglich der theoretischen Betrachtungen über den Einfluss der einzelnen Atomgruppen auf das Drehungsvermögen der activen Methoxy- und Aethoxybernsteinsäuren wird auf das Original verwiesen.

Schotten.

**Bildung und Nitrirung von Phenyl diazoimid**, von W. Tilden und J. H. Millar (*Journ. chem. Soc.* 1893, 1, 256—258). Phenyl diazoimid entsteht beim Einleiten von Nitrosylchlorid in eine Eisessiglösung von Phenylhydrazin. Wird es in gelinde erwärmte Salpetersäure (1.4) allmählich eingetragen und die tiefrothe Lösung dann abgekühlt, so krystallisirt ein Nitroproduct aus, dessen Abscheidung sich bei Zusatz von Wasser noch vermehrt, und zwar bis zu Zweidrittel des Ausgangsmaterials. Mit Wasserdampf destillirt und aus Alkohol umkrystallisirt erweist es sich als *p*-Nitrophenyl diazoimid (*diese Berichte* 25, 3329). In den salpetersauren Mutterlaugen scheint das loc. cit. S. 3340 erwähnte Zersetzungsproduct des *o-p*-Dinitrophenyl diazoimids enthalten zu sein und ausserdem ein bei  $100^\circ$  schmelzender, in Prismen krystallisirender, anscheinend stickstofffreier Körper. Beim Erhitzen mit rauchender Salpetersäure liefert das *p*-Nitrophenyl diazoimid ein Zersetzungsproduct von demselben Charakter, wie das erwähnte aus dem Dinitroproduct entstehende.

Schotten.

**Ueber die Bildung von Pyridinderivaten aus ungesättigten Säuren, Benzyl dihydroxypyridin**, von S. Ruhemann (*Journ. chem. Soc.* 1893 1, 259—261). Während sich aus dem Product der Behandlung von Glutaconsäureester mit Ammoniak Dihydroxypyridin nicht isoliren lässt (*diese Berichte* 24, Ref. 951), wird der Benzylglutaconsäureäthylester, ein unter 10 mm Druck bei  $203-204^\circ$  siedendes dickes, gelbes Oel, bei mehrtägigem Erhitzen mit conc. wässrigem Ammoniak auf  $100^\circ$  in Dihydroxybenzylpyridin übergeführt. Unlöslich in Wasser und in Aether krystallisirt es aus Alkohol in glänzenden Blättchen, Schmp.  $184^\circ$ . Mit Salzsäure vereinigt es sich in conc. salzsaurer Lösung zu einem gegen Wasser nicht beständigen Salz. In alkalischer Lösung mit Benzoylchlorid behandelt, geht es in Dibenzoyldihydrobenzylpyridin, Schmp.  $164^\circ$ , über. Mit Alkalien und mit Lösungen der schweren Metalle setzt es sich unter

Bildung von Salzen um. In ammoniakalischer Lösung wird es von dem Sauerstoff der Luft, in alkalischer und in saurer Lösung von Eisenchlorid und Platinchlorid zu einem rothen, bezw. gelben Farbstoff oxydirt, mit deren Untersuchung Verf. noch beschäftigt ist.

Schotten.

Ueber die vom Dipentendihydrochlorid derivirenden Kohlenwasserstoffe, von W. A. Tilden und S. Williamson (*Journ. chem. Soc.* 1893, 1, 292—295). Der aus dem Dichlorid des Rechts- und Linksterpentins und des Limonens abgespaltene Kohlenwasserstoff, welcher früher (*diese Berichte* 22, Ref. 135; *diese Berichte* 20, Ref. 382) als ein einheitlicher und zwar als Dipenten aufgefasst wurde, hat sich als ein Gemisch von Dipenten mit Cymol, Terpinen, Terpinolen und einem gesättigten, paraffinoïden Kohlenwasserstoff ausgewiesen. Neuerdings ausgeführte Oxydationen mit verdünnter Salpetersäure (1 : 4) ergaben, dass Linkslimonen aus *pinus picea*, ebenso wie Rechtslimonen oder Citren, und aus Pinendihydrochlorid und Anilin hergestelltes Dipenten Toluylsäure nicht liefern. Dagegen lieferte Terpinen (*diese Berichte* 18, Ref. 617) etwa 15 pCt. Toluylsäure. Ebenso verhielt sich Terpinolen, von dem aber nicht feststeht, dass es frei von Terpinen war.

Schotten.

Ueber die Salze der activen und inactiven Glycerinsäure und über den Einfluss der Metalle auf das Drehungsvermögen der activen Säuren, von Percy Frankland und J. R. Appleyard (*Journ. chem. Soc.* 1893, 1, 296—318). Die Löslichkeit der activen Salze (*diese Berichte* 24, Ref. 673) ist durchweg grösser, als diejenige der inactiven Salze. Von den inactiven Salzen ist das Strontiumsalz löslicher als das Calciumsalz, das Baryumsalz noch um ein Geringes löslicher als das Strontiumsalz, während von den activen Salzen das Baryumsalz erheblich löslicher ist, als das Calciumsalz, und das Strontiumsalz noch viel löslicher ist, als das Baryumsalz. Weitere Bestimmungen erstrecken sich auf die Löslichkeit der Magnesium-, Cadmium- und Zinksalze und auf das Krystallwasser aller genannten Salze. Das specifische Drehungsvermögen der Glycerinsäure ist am grössten in den Salzen der Magnesiumgruppe, kleiner in den Salzen der Alkalien und am kleinsten in den Salzen der alkalischen Erden. Diese Beobachtung steht im Widerspruch mit derjenigen von Oudemans (*Ostwald's allgem. Chem.* 1891, 498), dass das Drehungsvermögen von der Natur des inactiven Componenten unabhängig sei, und soweit die Untersuchungen der Salze der Weinsäure und Milchsäure einen Schluss ziehen lassen, verhalten sich diese Salze wie die glycerinsäuren Salze. Die Speculationen über die Ursachen des verschiedenen Drehungsvermögens activer Substanzen siehe im Original.

Schotten.

**Ueber die Entschwefelung substituierter Thioharnstoffe**, von A. Dixon (*Journ. chem. Soc.* 1893, 1, 318—328). Die Untersuchung des Verhaltens einer grossen Anzahl substituierter Thioharnstoffe gegen alkalische Bleilösung bestätigt die früher (*diese Berichte* 22, Ref. 750) gegebene Regel, dass von den disubstituirten Thioharnstoffen diejenigen mit einem und zwei aromatischen Radicalen entschwefelt werden. Als Ausnahmen von dieser Regel werden auch einige aliphatische, die Allylgruppe enthaltende, disubstituirte Thioharnstoffe entschwefelt. Die monosubstituirten Thioharnstoffe werden sämmtlich entschwefelt, die trisubstituirten nicht oder nur sehr schwierig, der Tetraphenylthioharnstoff nicht einmal bei anhaltendem Kochen mit Quecksilberoxyd. Verf. nimmt an, dass die leicht entschwefelten Harnstoffe den Schwefel als SH enthalten. Neu dargestellt wurden die folgenden geschwefelten Harnstoffe: Symmetrischer Diisobutylthioharnstoff, Schmp. 110°; secundärer Dibutylthioharnstoff, Schmp. 100°; Methyl(sec.)butylthioharnstoff, Schmp. 79°, Aethyl(sec.)butylthioharnstoff, Schmp. 57° und Phenyl(sec.)butylthioharnstoff, Schmp. 100°, aus Schwefelkohlenstoff, bezw. Methyl-, Aethyl-, Phenylthiocarbimid und secundärem Butylamin; Diisoamylthioharnstoff, Schmp. 72°; Methyl-, Aethyl-, Phenylisoamylthioharnstoff, Schmp. 75°, bezw. 45°, bezw. 101° dargestellt mit Hülfe von Isoamylamin. Bezüglich des Methyl-, Aethyl- und Phenylisobutylthioharnstoffs werden die Angaben von Hecht (*diese Berichte* 25, 813) bestätigt. Schotten.

**Ueber die Bildung von Naphtalinderivaten aus Dehydracet säure**, von N. Collie (*Journ. chem. Soc.* 1893, 1, 329—337). Bei der Einwirkung von Baryhydrat auf Diacetylaceton entsteht ein Körper  $C_{14}H_{16}O_4$ , der durch Abgabe von Wasser leicht in den schon oben (S. 316) erwähnten Körper  $C_{14}H_{14}O_3$  übergeht. Der letztere, als 3:3'-Dimethyl-2-aceto-1:1'-dinaphtol bezeichnet, krystallisirt aus Alkohol in glänzenden Nadeln; er ist unlöslich in Wasser, eben so wie sein Baryumsalz, welches aus Natronlauge als  $\frac{1}{2}C_{14}H_{13}O_3\frac{1}{2}Ba \cdot 3H_2O$  krystallisirt. Das ebenfalls gelbe Natronsalz ist in Wasser etwas löslich. Mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin setzt sich das Dimethylacetodinaphtol nicht um; in Eisessiglösung mit Brom behandelt, liefert es ein Dibromid  $C_{14}H_{12}Br_2O_3$ , mit Essigsäureanhydrid im Rohr erhitzt, ein krystallisirtes Diacetat  $C_{14}H_{12}O_3(C_2H_3O)_2$ , Schmp. 165°. Dieses Diacetat wird bei der Destillation mit Zinkstaub im Wasserstoffstrom zu einem nach Naphtalin riechenden, bei 92° schmelzenden, bei 263° siedenden Kohlenwasserstoff reducirt, entweder Dimethyl- oder Trimethyl- oder Aethyldimethylnaphtalin. Von verdünnter Salpetersäure wird der Kohlenwasserstoff zu einer substituirtten Phtalsäure oxydirt, welche mit Resorcin die Fluorescinreaction giebt. Von Jodwasserstoff scheint das Dimethylacetodinaphtol bei

180° im Rohr zu Octohydrodimethylnaphtalin,  $C_{12}H_{20}$ , Sdp. 210°—215° reducirt zu werden.

Schotten.

**Dibrom- $\beta$ -lapachon, seine Darstellung und seine Eigenschaften**, von S. Hooker und A. D. Gray (*Journ. chem. Soc.* 1893, 1, 424—436). Zur Darstellung von Dibrom- $\beta$ -lapachon löst man 27.4 g Brom in 200 ccm Chloroform und fügt hierzu — nicht umgekehrt — eine Lösung von 20 g Lapachol in 400 ccm Chloroform rasch und ohne Abkühlung. Man lässt dann die Flasche 48 Stunden bei etwa 40° verschlossen stehen, damit der Bromwasserstoff, der bei dem Process wesentlich ist und das wohl in erster Linie entstehende Bromo- $\beta$ -lapachon weiter umsetzt, nicht entweicht, destillirt dann erst das Chloroform ab und fügt zum Rückstand heissen Alkohol. Man erhält das Dibrom- $\beta$ -lapachon nun in Form orange-rother Nadeln. Es schmilzt nicht glatt gegen 204°. Heisse, sehr verdünnte Natronlauge verwandelt das Dibrom- $\beta$ -lapachon, in welchem sich ein Bromatom im Naphtalinring und eins in der Seitenkette befindet, in Bromhydroxyhydrolapachol, Schmp. 181°, nach der Gleichung  $C_{15}H_{12}Br_2O_3 + 2H_2O = C_{15}H_{13}BrO_5 + HBr$ . Das letztere wird, in alkoholischer Lösung mit ein paar Tropfen Salzsäure erwärmt oder mit concentrirter Salzsäure einige Stunden in Berührung gelassen, unter Abspaltung von Wasser in Bromhydroxy- $\beta$ -lapachon übergeführt, einen Körper mit allen Eigenschaften eines Orthochinons. Verdünnte Alkalien verwandeln es wieder in das Ausgangsproduct. — Aus den alkoholischen Mutterlaugen des Dibrom- $\beta$ -lapachons krystallisirt beim Stehen ein Körper von der Formel  $2C_{15}H_{13}Br_3O_3 \cdot HBr$ , der noch näher untersucht werden soll. (Vergl. auch *diese Berichte* 25, Ref. 792.)

Schotten.

**Verfahren zur Herstellung von Benzidinsulfat**, von H. Teichmann (*Zeitschr. f. angew. Chem.* 1893, 67). 100 g Nitrobenzol werden mit 80 g Natronlauge (spec. Gew. 1.4) und 500 ccm Wasser am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erwärmt. Man trägt 160 g Zinkstaub in kleinen Portionen unter Umschütteln ein, wodurch die Flüssigkeit in 6 bis 8 Stunden fast völlig entfärbt wird. Nun lässt man in 1.5 l Salzsäure (spec. Gew. 1.2) einfließen, indem man gut abkühlt, erhitzt dann zum Sieden und fällt mittels Natriumsulfat aus der filtrirten Lösung das Benzidinsulfat aus. An letzterem erhält man etwa 90 pCt. von der Menge des in Arbeit genommenen Nitrobenzols, während nur verhältnismässig kleine Mengen Anilin und Diphenylin nebenher entstehen.

Foerster.

**Untersuchungen über die Carbazocridine IV. Ueber die Oxydation des *ms*-Phenylcarbazocridins**, von D. Bizzarri (*Gazz. chim.* 23, 1, 1—9). Wird *ms*-Phenylcarbazocridin in stark essigsaurer Lösung mit Permanganat oxydirt, alsdann die oxydirte

Lösung durch Wasser gefällt und schliesslich der dabei ausfallende Niederschlag durch Lösen in Alkohol und Umkrystallisiren aus Benzol gereinigt, so erhält man das Oxydationsproduct in kleinen, gelben Krystallen vom Schmp. 177—179°. Der Körper ist das

Diphenylimidoketon (Carbazocridon) 
$$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} > \text{NH} > \text{CO}.$$

Derselbe giebt eine Nitrosoverbindung vom Schmp. 128.5° und ein in weissen, büschelartig angeordneten Nadelchen krystallisirendes und bei 147—148° schmelzendes Acetylderivat; mit Hydroxylamin konnte auch unter den verschiedensten Versuchsbedingungen kein Oxim erhalten werden. (Mittheilung III des Verf. *diese Berichte* 25, Ref. 114.)

Foerster.

Ueber das Triphenylpiperazin, von L. Garzino (*Gazz. chim.* 23, 1, 9—20). Ueber die vorliegende Arbeit wurde bereits aus den *Atti d. R. Acc. d. Scienze di Torino* referirt (*diese Berichte* 26, Ref. 93).

Foerster.

Ueber das Amidotolylurethan, von H. Schiff (*Gazz. chim.* 23, 1, 30—35). Der Haupttheil der Arbeit ist schon in *diesen Berichten* 25, 2210 mitgetheilt; Folgendes ist dazu nachzutragen: Das Acetyltolylendiamin  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \overset{1}{\text{CH}_3} \cdot \overset{2}{\text{NH}_2} \cdot \text{NH} \overset{4}{\text{C}_2\text{H}_5} \overset{3}{\text{O}_2}$  wird in einer Ausbeute von etwa 87 pCt. der theoretischen und begleitet von nur geringen Mengen des Diacetylderivates in der Weise dargestellt, dass 30g Tolylendiamin mit 25 g Essigsäure und 6 g Wasser 6—7 Stunden im Sieden erhalten werden und das Reactionsproduct aus Wasser umkrystallisiert wird. Auch wenn man das Tolylendiamin 4—5 Stunden mit der Hälfte seines Gewichtes an Acetamid auf 160—170° erhitzt, erhält man in reichlicher Ausbeute das obige Monoacetylderivat, für welches der Schmp. 161.5° beobachtet wurde. Von dem von Wallach dargestellten Acetyltolylendiamin  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \overset{1}{\text{CH}_3} \cdot \text{NH} \overset{2}{\text{C}_2\text{H}_5} \overset{4}{\text{O}_2} \cdot \overset{3}{\text{NH}_2}$  (Schmp. 140°) wurde bei den beschriebenen Reactionen keine Spur erhalten.

Foerster.

Ueber den asymmetrischen Dibenzylthioharnstoff, von G. Mazzara (*Gazz. chim.* 23, 1, 37—43). Lässt man in benzolischer Lösung äquimoleculare Mengen von Thiophosgen und Dibenzylamin aufeinander wirken, so entsteht das Chlorid der Dibenzylthiocarbaminsäure (Schmp. 49—50°), welche durch alkoholisches Ammoniak bei 100° in unsymmetrischen Dibenzylthioharnstoff übergeht. Derselbe krystallisiert aus wässrigem Alkohol in farblosen Blättchen vom Schmp. 134—135°. Das isomere Dibenzylaminrhodanat wurde dargestellt durch Lösen von Dibenzylamin in wässriger Rhodanwasserstoffsäure oder aus salzsaurem Dibenzylamin und Rhodankalium; es schmilzt bei 156—157° und unterscheidet sich ausser durch seine grössere Löslichkeit in Wasser

vom Dibenzylthioharnstoff dadurch, dass im Gegensatz zu diesem seine wässrige Lösung durch Eisenoxyd roth gefärbt wird. Erhitzt man eins oder das andere Isomere auf 140°, so geht stets das eine theilweise in das andere über. Durch diese Beobachtungen werden die Angaben von Salkowsky (*diese Berichte* 24, 2724) nur zum Theil bestätigt.

Foerster.

**Austreibung des Nicotins aus seinen Salzen und Einwirkung des Alkohols auf dieselben**, von R. Nasini und A. Pezzolato (*Gazz. chim.* 23, 1, 43—58). Ueber vorliegende Arbeit wurde in *diesen Berichten* 26, Ref. 193 schon aus den *Atti d. R. Acc. d. Lincei* referirt.

Foerster.

**Einwirkung der Salzsäure auf die Santonone. Bis-Dihydroxantinsäure.** Ueber die fumaroide und maleinoide Structur einiger Derivate des Santonins, von G. Grassi-Cristaldi (*Gazz. chim.* 23, 1, 58—65, und 65—69). Referate über diese Arbeiten siehe *diese Berichte* 25, Ref. 939 und 940.

Foerster.

**Untersuchungen über die Camphergruppe. IV. Identität der Camphocarbonsäuren gleicher Herkunft**, von G. Od do (*Gazz. chim.* 23, 1, 70—85.) Camphocarbonsäure wurde nach den Angaben von Baubigny, von Brühl (*diese Berichte* 23, 3384) und ferner aus Bromcampher mittels Natrium und Kohlensäure dargestellt, und alle Präparate erwiesen sich als identisch. Bei der letzten Reaction zeigte sich, dass erhebliche Mengen von Borneol entstanden; die Bildung dieses Körpers ist begleitet von derjenigen einer schön krystallisirten, bei 150° schmelzenden Verbindung von der Molecularformel (C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>O)<sub>2</sub>. Einerseits kann nun im α-Bromcampher an Stelle des Broms die Carboxylgruppe unter Bildung von Camphocarbonsäure treten, andererseits aber wird diese Säure, wenn man sie in absolutem Alkohol bromirt, quantitativ in Bromcamphocarbonsäure und diese durch Kochen mit Wasser in den ursprünglichen α-Bromcampher zurückverwandelt. Dies kann nach dem Verf. nur dadurch erklärt werden, dass das Molekül des Camphers in Bezug auf die CO-Gruppe symmetrisch constituirt ist, also die Gruppe CH<sub>2</sub>.CO.CH<sub>2</sub> enthält. Die Möglichkeit, dass in der Bromcamphocarbonsäure Br und COOH am gleichen Kohlenstoffatom haften, scheint dem Verf. deshalb ausgeschlossen, weil dann aus dieser Säure die Transform des Bromcamphers, also der von Marsh (*diese Berichte* 25, Ref. 690) als solcher angesprochene β-Bromcampher hervorgehen müsste. Seine Campherformel (*diese Berichte* 25, Ref. 328) hält der Verf. für Wiedergabe der bekannten Campherreactionen für geeigneter als die neuerdings von Collie und von Bouveault vorgeschlagenen Formeln; die Entstehung der Isopropylgruppe im Cymol führt er auf Umlagerungen zurück.

Foerster.

**Untersuchungen über die Camphergruppe. V. Umwandlung der Camphocarbonsäure in Isonitrosocampher**, von G. Oddo

(*Gazz. chim.* 23, 1, 85—90). Camphocarbonsäure,  $C_8H_{14} \begin{matrix} \text{CH} \cdot \text{COOH} \\ \text{CO} \end{matrix}$ ,

giebt wie gewisse andere  $\beta$ -Ketonsäuren durch Einwirkung von Natriumnitrit Isonitrosocampher (vergl. *diese Berichte* 22, 530). Säuert man die Lösung an, in welcher dieser Körper entsteht, so wird derselbe

durch die frei werdende salpetrige Säure in Camphochinon,  $C_8H_{14} \begin{matrix} \text{CO} \\ \text{CO} \end{matrix}$ ,

übergeführt.

Foerster.

**Ueber das Sulfocyanacetamid und über das Isothiohydantoïn**, von A. Miolati (*Gazz. chim.* 23, 1, 90—95). Erwärmt man äquimolekulare Mengen von Chloracetamid und Rhodankalium in alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade, so scheidet sich aus der vom entstandenen Chlorkalium abfiltrirten Lösung beim Erkalten Sulfocyanacetamid,  $NCS \cdot CH_2 \cdot CONH_2$ , ab, welches aus heissem Wasser in grossen, farblosen Prismen vom Schmp.  $112^\circ$  krystallisirt. Durch Lösen in Säuren und Eindampfen der Lösung kann man den Körper in Dioxythiazol (Schmp.  $128^\circ$ ) überführen; durch Reduktionsmittel wird Blausäure abgespalten und dadurch wird die oben angegebene Constitution bewiesen. Löst man Sulfocyanacetamid in mässig starker Schwefelsäure, lässt 24 Stunden stehen und schüttelt dann mit Aether aus, so erhält man das mit jener Verbindung iso-

mere Thiazolderivat, das Isothiohydantoïn,  $\begin{matrix} CH_2 \cdot C \cdot (NH) \\ \text{S} \cdot CO \end{matrix} \rangle NH$ ,

welches in langen Nadeln vom Schmp.  $71^\circ$  krystallisirt. Claesson hat schon früher (*diese Berichte* 10, 1349) als Sulfocyanacetamid einen Körper beschrieben, den er aus Sulfocyanessigäther durch die Einwirkung von concentrirtem Ammoniak erhielt; derselbe unterscheidet sich jedoch wesentlich von der oben beschriebenen Verbindung und ist vielmehr identisch mit dem Thiohydantoïn. Dasselbe kann auch aus dem Sulfocyanacetamid erhalten werden, wenn man die alkoholische Lösung desselben mit gasförmigem Ammoniak behandelt. Eine Verbindung, welche statt der CO-Gruppe des Isothiohydantoïns CS enthielt, konnte nicht durch Erwärmen von Chloracetamid und thiocarbaminsaurem Ammonium in alkoholischer Lösung dargestellt werden; es entstand dabei Rhodaninsäure (siehe *diese Berichte* 24, Ref. 306).

Foerster.

**Ueber einige Derivate des Cantharidins**, von F. Anderlin (*Gazz. chim.* 23, 1, 121—128).

**Ueber die Einwirkung der Diamine auf Cantharidin**, von F. Anderlini (*Gazz. chim.* 23, 1, 128—139). Ueber die vorliegenden Arbeiten wurde schon aus den *Atti d. R. Acc. d. Lincei* referirt. (Siehe *diese Berichte* 25, Ref. 944 und 945.)

Foerster.

Ueber die Alkaloide der Samen von *Lupinus albus*, von A. Soldaini (*Gazz. chim.* 23, 1, 143—168). Ueber die beiden schon früher (*diese Berichte* 25, Ref. 333) beschriebenen isomeren Basen, welche aus den Samen von *Lupinus albus* gewonnen werden, sowie über ihre Salze werden eingehendere Mittheilungen gemacht, wobei manche früheren Angaben abgeändert werden. Die aus der Benzinslösung durch Abdampfen erhaltenen Basen trennt man durch fractionirtes Lösen in Aether, in welchem die krystallisirte Base sich schwerer löst als die ölförmige, welche letztere bei längerem Stehen in vacuo über Schwefelsäure in sehr zerfliessliche Krystalle übergeht. Das Chlorhydrat der krystallisirten Base,  $C_{15}H_{24}N_2O, HCl + 2H_2O$ , schmilzt bei 105—106° und ist optisch inactiv; es giebt ein aus absolutem Alkohol oder aus Wasser gut krystallisirendes Platinsalz und ein Goldsalz vom Schmp. 182—183°; ein Jodhydrat wurde nicht rein erhalten, das Rhodanat schmilzt bei 123—124°. Die Salze der krystallisirten Base krystallisiren schwieriger als diejenigen der zerfliesslichen Base. Von letzteren ist das Chlorhydrat  $C_{15}H_{24}N_2O, HCl + 2H_2O$  rechtsdrehend, schmilzt bei 132—133° und giebt ein bei 198—199° schmelzendes Goldsalz; das Jodhydrat ist wasserfrei und schmilzt bei 183—185°. Das Rhodanat enthält gleich demjenigen der krystallisirten Base 1 Mol.  $H_2O$  und schmilzt bei 183—184°; ein Perbromid, wie es letztere Base giebt (Schmp. 123—124°), wurde auch aus der zerfliesslichen Base, jedoch nicht im Zustande völliger Reinheit, gewonnen. Die Jodmethylate beider Basen sind äusserlich einander ähnlich und schmelzen bei nahezu der gleichen Temperatur; für dasjenige der krystallisirten Base wurde der Schmp. bei 237—238°, für das der zerfliesslichen Base bei 239° beobachtet.

Foerster.

Ueber einige Verbindungen der Aepfelsäure und der Fumarsäure mit aromatischen Aminen, von E. Giustiniani (*Gazz. chim.* 23, 1, 168—184). In Bezug auf die beiden isomeren Benzylmalimide (siehe *diese Berichte* 25, Ref. 332) wird bemerkt, dass das  $\alpha$ -Benzylmalimid monoklin, das  $\beta$ -Benzylmalimid hingegen rhombisch krystallisirt. Beide drehen die Polarisationssebene nach links und zwar die  $\beta$ -Verbindung sehr nahe doppelt so stark, als die  $\alpha$ -Verbindung. Die Entstehung zweier isomerer Malimide, wie sie aus dem sauren äpfelsauren Benzylamin erfolgt, konnte an den sauren Malaten anderer aromatischer Amine nicht beobachtet werden. So giebt saures äpfelsaures Anilin (Schmp. 135°) beim Erhitzen auf 150—160° Malanil neben Malanilid; steigert man die Temperatur über 200°, so bilden sich grösstentheils amorphe Condensationsproducte und eine kleine Menge Fumaranilid destillirt über. Saures äpfelsaures *p*-Toluidin giebt beim Erhitzen auf 150° *p*-Tolylmalimid, welches dem Reactionsproduct durch siedendes Wasser entzogen wird, während kleine Mengen von *p*-Tolylmalimid zurückbleiben, welche durch



Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigt werden. Die erstere Verbindung bildet kleine Krystalle vom Schmp. 184<sup>0</sup>; löst man sie in Alkali, sättigt mit Säure und schüttelt mit Aether aus, so erhält man nach dem Verdampfen des letzteren *p*-Tolylmalamin-säure (Schmp. 174<sup>0</sup>), welche in Wasser und Alkohol leicht löslich ist und sehr lösliche Salze giebt. Das *p*-Tolylmalamid bildet weisse Nadeln vom Schmp. 195<sup>0</sup>. Erhitzt man das saure äpfelsaure *p*-Tolylamin über 200<sup>0</sup>, so geht *p*-Tolylfumaramid über, welches aus Aether in kleinen gelblichen Schüppchen vom Schmp. 142<sup>0</sup> krystallisirt und beim Bromiren in eisessigsaurer Lösung eine bei 168<sup>0</sup> schmelzende Dibromverbindung giebt. Ganz analog in ihrer Entstehung mit den genannten Verbindungen der Parareihe sind das *o*-Tolylmalamid, welches aus Wasser mit  $\frac{1}{2}$  H<sub>2</sub>O in weissen Blättchen vom Schmp. 177<sup>0</sup> krystallisirt, und das *o*-Tolylfumaramid, welches durch Ueberführung in eine oberhalb 200<sup>0</sup> sich zersetzende Dibromverbindung charakterisirt wird.

Foerster.

**Ortsbestimmung der Dioxythiobenzole** [6. Mittheilung], von G. Tassinari (*Gazz. chim.* 23, 1, 194—196). Wird Sulfobenzid nitriert, das Nitroproduct reducirt, das erhaltene Amidöproduct diazotirt und das Quecksilbersalz der entstandenen Diazoverbindung mit warmem Wasser zerlegt, so erhält man ein Dioxysulfobenzid SO<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OH)<sub>2</sub>, welches aus heissem Wasser in farblosen Nadeln vom Schmp. 190—191<sup>0</sup> krystallisirt. Da die Sulfongruppe eintretende substituierende Gruppen in Metastellung orientirt, so ist die vorliegende Verbindung als Metadioxysulfobenzid anzusprechen. Dasselbe ist identisch mit dem Dioxysulfobenzid, welches aus dem Dioxyphenylsulfid S(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OH)<sub>2</sub> vom Schmp. 130<sup>0</sup> (*diese Berichte* 20, Ref. 324) durch Oxydation dargestellt werden kann. Dieses Dioxyphenylsulfid enthält mithin die OH-Gruppe in Metastellung zum Schwefelatom, wie es auch aus ihrer Bildung aus Schwefeldichlorid und *p*-Bromphenol und Reduction des dabei entstehenden *p*-Dibromdioxyphenylsulfids ohne weiteres geschlossen werden kann. *p*-Dioxyphenylsulfid wurde vom Verf. schon früher erhalten (*diese Berichte* 20, Ref. 210 u. 323, 23, Ref. 490, 25, Ref. 908). *o*-Dioxyphenylsulfid konnte aus dem bei der Reduction von 1, 2, 4-Chlordinitrobenzol mittels Schwefelammonium entstehenden Körper  $\overset{1}{S}(\overset{2}{C_6H_3}(\overset{3}{N}O_2)(\overset{4}{Cl}))_2$  nicht dargestellt werden; auf anderem Wege ist die gesuchte Verbindung von Purgotti (*diese Berichte* 26, Ref. 198) kürzlich erhalten worden. Die vom Verf. für die obigen Körper gebrauchte Benennung »Dioxythiophenol« kann, wie Krafft und Schönherr (*diese Berichte* 22, 821) schon bemerkten, zu Verwechslungen Veranlassung geben und ist durch den Namen Dioxyphenylsulfid zu ersetzen.

Foerster.

**Synthese von Homologen des 1-Phenylpyrazols**, von L. Balbiano und G. Marchetti (*Atti d. R. Acc. d. Lincei Rend.* 1893,

I. Sem. 114—119). Die Hofmann'sche Synthese homologer Aniline, welche nach Ladenburg auch in der Pyridinreihe zu homologen Pyridinen führt, kann ebenfalls bei den Pyrazolverbindungen zur Darstellung homologer Verbindungen mit Erfolg angewandt werden. 1-Phenylpyrazol geht, wenn es 7 bis 8 Stunden mit Jodmethyl auf  $100^{\circ}$  im Rohr erhitzt wird, in das zugehörige Jodmethylat über (Schmp. 178—179 $^{\circ}$ ). Wird diese Verbindung im Rohr 5 bis 6 Stunden auf  $240^{\circ}$  und dann noch  $\frac{3}{4}$  Stunden auf  $300^{\circ}$  erhitzt, so lässt sich aus dem Reactionsproduct eine bei  $264$ — $266^{\circ}$  siedende, bei  $-15^{\circ}$  noch nicht erstarrende Base isoliren, welche die Zusammensetzung eines Methylphenylpyrazols hat. Das Platinsalz der Base krystallisirt mit  $2 \text{ H}_2\text{O}$  in gelbrothen Nadelchen vom Schmp.  $159$ — $160^{\circ}$  und geht bei weiterem Erwärmen, ähnlich wie alle Platinsalze von Pyrazolbasen, in Dichlorplatomethylphenylpyrazol über (vergl. *diese Berichte* 26, Ref. 185). Das Jodmethylat der neuen Base krystallisirt in Nadeln und schmilzt bei  $160^{\circ}$ , während ein Jodäthylat nicht erhalten wurde. Die Base ist nach ihren Eigenschaften verschieden von den bisher allein bekannten Isomeren, dem 1-Phenyl-3-methylpyrazol und dem 1-Phenyl-5-methylpyrazol. Es bleibt also für sie nur übrig, dass sie das 1-Phenyl-4-methylpyrazol ist. Dieser Schluss wird bestätigt durch die Thatsache, dass der Körper beim Erhitzen mit alkalischer Permanganatlösung auf  $90$ — $95^{\circ}$  zu 1-Phenyl-4-pyrazolcarbonsäure oxydirt wird (*diese Berichte* 22, 180 und 24, 1892).

Foerster.

**Versuch mit Schiesswolle**, von C. O. Weber (*Journ. Soc. Chem. Ind.* 1893, 2, 117). Der Verf. hatte niedrig nitrirte Cellulose, um die letzten Spuren von Säure zu entfernen, mit etwas ammoniakhaltigem Wasser behandelt. Die Schiesswolle (Dinitrocellulose) wurde dann zwischen Filtrirpapier getrocknet und in einem Ofen auf  $70^{\circ} \text{C}$ . erhitzt. Es erfolgte nach einiger Zeit eine heftige Explosion. Reine ammoniakfreie Dinitrocellulose verpuffte erst bei  $194$ — $198^{\circ} \text{C}$ . Wenn conc. Ammonitratlösung und etwas Essigsäure auf einem Wasserbad erwärmt wird, entzündet sich die Masse beim Concentriren plötzlich fast explosionsartig. Vielleicht giebt diese Thatsache auch eine Erklärung für den vorbeschriebenen Vorgang. Sie zeigt jedenfalls, dass die Gegenwart von Ammonitrat in Nitrocellulose gefährlich werden kann.

will.

**Ueber die Löslichkeit von Jodoform**, von G. Vulpius (*Pharm. Centralh.* 1893, 9, 117). Unter Bezugnahme auf die verschiedenen Angaben der Arzneibücher über die Löslichkeit des Jodoforms theilt der Verf. mit, dass nach seinen Versuchen 1 Th. Jodoform zur Lösung 67 Th. Weingeist von 90.5 Vol. pCt. (bei  $17$ — $18^{\circ}$ ), 9 Th. beim Siedepunkt und 5.6 Th. kalten Aethers bedarf.

will.

**Ueber die Wirkung des Eisenoxydes und Eisenoxydhydrates auf Rohrzucker**, von Schachtrupp und Spunt (*Pharm. Centralh.* 1893, 11, 148). Die Verf. fassen die Ergebnisse ihrer Versuche in folgenden Sätzen zusammen: 1. Auf Rohrzucker wirkt nur Eisenoxyd, nicht aber sein Hydrat invertirend. Das Eisenoxyd löst sich nicht direct im Rohrzucker, sondern erst wenn es den letzteren schon invertirt hat. Es bildet sich dann ein Eisensaccharat. 2. Die Wirkung des Eisenoxyds auf Rohrzucker findet nicht in alkalischer Lösung statt. 3. Es ist möglich, mit Eisenoxyd in neutraler Lösung eine vollständige Invertirung des Rohrzuckers durchzuführen. 4. Je mehr Invertzucker sich bildet, desto mehr Eisen wird als Eisensaccharat gelöst. 5. Die Intensität der Invertirung ist abhängig von der Concentration der Zuckerlösung und der Menge des Eisenoxydes. Will.

**Ueber die rohen Carbonsäuren des Handels**, von Stockmeier und Thurnauer (*Chem. Ztg.* 17, 119 und 131). Die Arbeit behandelt die analytischen Methoden und die Frage nach dem Desinfectioerwerth der rohen Carbonsäuren. Will.

**Ueber die elektrolytische Reduction des Nitrobenzols I**, von C. Häussermann (*Chem. Ztg.* 17, 129). Die Reduction wurde in alkalischer wie in saurer Lösung vorgenommen. Im ersteren Fall schied sich reines Hydrazobenzol aus. In der Lösung wurde dann Benzidin nachgewiesen. In saurer, schwefelsaurer, alkoholischer Lösung schied sich an der Kathode Benzidinsulfat ab, in dem Filtrat wurde eine geringe Menge Azoxybenzol nachgewiesen. Will.

**Ueber die elektrolytische Reduction des Nitrobenzols II**, von C. Häussermann (*Chem. Ztg.* 17, 209). Aus *o*-Nitrotoluol in saurer Lösung wurde neben *o*-Tolidin auch etwas *o*-Toluidin erhalten. *p*-Nitrotoluol ergab hauptsächlich *p*-Toluidin. Die Elektrolyse kommt nach dem Verf. für die Umwandlung des Nitrobenzols in Anilin nicht in Frage, dagegen wäre die Benutzung des elektrischen Stromes zur Erzeugung von Hydrazoverbindungen bezw. isomeren *p*-Diaminen nicht aussichtslos, wenn man gleichzeitig den an der Anode auftretenden Sauerstoff verwerthen kann, was vielleicht möglich ist. Günstiger ist diese Reduction, wenn man wie bei den Nitrosulfosäuren in wässriger Lösung arbeiten kann, z. B. Umwandlung der Metanitrobenzolsulfosäure in Metanilsäure. Will.

**Ueber elektrolytische Reductionsprocesse**, von K. Elbs (*Chem. Ztg.* 17, 209). Verf. beschreibt seine in Folge etwas abweichender Versuchsbedingungen von den von Häussermann (s. vorst. Ref.) etwas verschiedenen Resultate der elektrischen Reduction des Nitrobenzols und Nitrotoluols. Er erhielt in stark saurer Lösung unter Anwendung einer Kathode aus Zink (statt Platin von Häussermann) bei 40–60° hauptsächlich Anilin aus Nitrobenzol. Will.

**Ueber die elektrische Reduction des Nitrobenzols zu *p*-Amidophenol**, von L. Gattermann und C. Koppert (*Chem. Ztg.* 17, 210). Aus stark schwefelsaurer Lösung wurde aus Nitrobenzol durch den elektrischen Strom *p*-Amidophenol erhalten, was durch eine intermediäre Bildung von Phenylhydroxylamin bei der Reduction des Nitroproductes und darauf folgende Umlagerung erklärt wird. Will.

**Ueber die Ursache der schwarzen Farbe der Steinkohlen und Anthracite**, von W. Luzi. Die schwarze Farbe der Kohlen rührt nach dem Verf. nicht von freiem Kohlenstoff her, der in den Kohlen garricht vorhanden ist, wie das Verhalten gegen Salpetersäure beweist, durch welche die Kohle fast ganz in alkalilösliche Verbindungen umgewandelt wird (Friswell); die Ursache der Farbe sind also verschiedene Kohlenstoffverbindungen, deren Natur näher erwogen wird. Will.

---

### Physiologische Chemie.

**Zum Verhalten der Eiweisskörper gegen conc. Jodwasserstoffsäure**, von N. Lorenz (*Zeitschr. f. physiol. Chem.* 17, 457—458). Eine Reihe von Eiweisskörpern wurde nach der Methode von Zeisel (*diese Berichte* 19, Ref. 143) untersucht, um zu sehen, ob sie in ihrem Moleküle Methoxy- oder Aethoxygruppen enthalten. Es zeigte sich, dass weder reines Conglutin und Casein aus der Sojabohne, noch reine Nucleine, Caseine aus Kuh- und Ziegenmilch, aus Quargelkäse, noch endlich reines Eialbumin diese Gruppen enthalten. Doch ist nicht ausgeschlossen, dass höhere Oxyalkylreste von der allgemeinen Form  $C_nH_{2n+1}O$  in dem Moleküle der genannten Eiweisskörper vorkommen. Krüger.

**Ueber das Verhalten einiger schwefelhaltiger Verbindungen im Stoffwechsel**, von W. J. Smith (*Zeitschr. f. physiol. Chem.* 17, 459—467). Die an einem Hunde mit einer Reihe schwefelhaltiger Körper angestellten Fütterungsversuche führten zu folgenden Resultaten: Nach Eingabe von dem Aethylmercaptol des Acetons, Aethyliden- und Aethylendiäthylsulfon fand keine, nach Verfütterung von  $\alpha$ -Trithioaldehyd,  $C_6H_{12}.S_3$ , nur eine unbedeutende Vermehrung der ausgeschiedenen Schwefelsäure statt. Beträchtlich war die Vermehrung dagegen nach Eingabe von Thioglycolsäure,  $CH_2.(SH).COOH$ . Ein geringer Theil des Aethylmercaptols vom Aceton geht in Sul-