

krystallinische α ClJ im Mittel 2.319 resp. 2.322 Cal. Es existirt also im flüssigen Zustande nur ein einziges Jodmonochlorid (*diese Berichte* 25, Ref. 846). Das specifische Gewicht des flüssigen Jodchlorids, sowohl des α ClJ, als auch des β ClJ ist 3.2856 bei 16° und 3.2402 bei 34°. Beide Modificationen absorbiren begierig trockenes Aethylen, geben aber ganz dieselben Reactionsproducte.

Jawein.

Organische Chemie.

Elektrolytische Synthese zweibasischer Säuren [II. Abhdlg.], von Alex. Crum Brown und James Walker (*Lieb. Ann.* 274, 41—71; siehe auch *diese Berichte* 26, Ref. 95). Verf. haben in ihrer ersten Abhandlung (*diese Berichte* 24, Ref. 36) gezeigt, dass man bei der Elektrolyse der Aethylkaliumsalze normaler zweibasischer Säuren als Hauptproduct Diäthylester normaler Säuren derselben homologen Reihe nach der Gleichung: $2 \text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2 \cdot (\text{CH}_2)_x \text{COO} = \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CO}_2 (\text{CH}_2)_{2x} \text{CO}_2\text{R} + 2\text{CO}_2$ (z. B. Bernsteinsäureester aus dem Aethylkaliummalonat) erhält. Es ist ihnen jetzt gelungen, auf demselben Wege zu den Estern der symmetrischen alkylsubstituirten Bernsteinsäuren zu gelangen. So haben sie schliesslich erhalten 1. aus Aethylkaliummethylmalonat, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2\text{K}$, die Para- und Anti-*s*-dimethylbernsteinsäuren mit dem Schmp. 193° resp. 120—121° und der elektrolytischen Dissociationsconstante $\text{K} = 0.0208$ bezw. 0.0138; 2. aus dem Aethylkaliumsalz der Aethylmalonsäure die Para- und Anti-*s*-diäthylbernsteinsäuren mit dem Schmp. 192° resp. 130° und $\text{K} = 0.0235$ bezw. 0.0347; 3. aus dem Aethylkaliumsalz der Dimethylmalonsäure die Tetramethylbernsteinsäure mit dem Schmp. 195° (u. Zerf.) und $\text{K} = 0.0311$. Dagegen bildete sich bei der Elektrolyse des Aethylkaliumsalzes der Diäthylmalonsäure statt des erwarteten Aethylesters der Tetraäthylbernsteinsäure, $\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{O}_4$, eine Verbindung, $\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{O}_4$, (Sdp. 170° bei 12 mm Druck, $d_{40}^{13.5} = 1.0082$, schwach ätherisch riechend, wasserunlöslich), welche durch Bromwasserstoffsäure bei 110° zerlegt wurde, nach der Gleichung $\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{O}_4 + \text{HBr} = \text{H}_2\text{O} + \text{C}_2\text{H}_5\text{Br} + \text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_3$; letzterer Körper riecht in der Wärme campherähulich, schmilzt bei 84.5°, krystallisirt aus Benzol und Ligroin in monosymmetrischen Prismen und scheint ein Furfuranderivat, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \overset{\cdot\cdot}{\text{C}} \text{---} \overset{\cdot\cdot}{\text{C}} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, zu sein.

[25*]

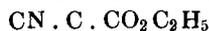
Nebenreactionen. Ausser dem erwähnten synthetischen Vorgang sind, wie in der I. Abhandlung (s. l. c.) dargelegt ist, noch andere Reactionen möglich; so bilden sich in fast allen Fällen ungesättigte Ester nach der Gleichung: $2 \text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2 \cdot \text{CR}^{\text{II}} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COO} - = \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CR}^{\text{II}} \cdot \text{CH} : \text{CH}_2 + \text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2 \cdot \text{CR}^{\text{II}} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H} + \text{CO}_2$ (welche der früher gegebenen Gleichung: $2 \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{COO} - = \text{C}_2\text{H}_4 + \text{CO}_2 + \text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$ entspricht. So wurde Methacrylsäure vom Schmp. 14° aus dem Aetherkaliumsalz der Dimethylmalonsäure, ferner Aethylcrotonsäure vom Schmp. $40-41^\circ$ aus dem Salz der Diäthylmalonsäure gewonnen; aus dem Aetherkaliumsalz der Sebacinsäure entstand ausser Dekahexandicarbonester (vergl. l. c.) der Ester einer ungesättigten Säure, $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_2$, (Oel) und merkwürdiger Weise auch Sebacinsäurediäthylester. Versuche über die Grenzen der Anwendbarkeit der Elektrosynthese ergaben, dass aus den Esterkaliumsalzen der ungesättigten Dicarbonsäuren (Fumar-, Malein-, Citraconsäure) und aus zweibasischen aromatischen Säuren (Phtalsäure, Benzylmalonsäure) synthetische Producte nicht entstehen, dass vielmehr an der Anode fast völlige Oxydation eintritt; ebenso verhalten sich die Estersalze der Oxalsäure, insofern das Anion des Aethylkaliumoxalats zu Kohlensäure, Wasser und Aethylen oxydirt wird und bei der Elektrolyse des Methylkaliumoxalats fast reine Kohlensäure von der Anode entweicht.

Gabriel.

Ueber die Isomerie der Amidobenzoësäuren, von Oechsner de Coninck (*Compt. rend.* 116, 758—760). Verf. hat die Löslichkeit der 3 Amidobenzoësäuren, besonders der *m*-Säure, in verschiedenen Lösungsmitteln bestimmt. (Vergl. diese Berichte 26, Ref. 233 u. 284.)

Gabriel.

Ueber Phtalylcyanessigester, von P. Th. Muller (*Compt. rend.* 116, 760—763). Der aus Natriumcyanessigester und Phtalylchlorid erhältliche Phtalylcyanessigester vom Schmp. ca. 175° (diese Berichte 24, Ref. 558) hat sich als ein Gemisch zweier



anscheinend stereoisomerer Verbindungen, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \diagup \ddot{\text{C}} \\ \diagdown \text{CO} \end{array} \text{O}$ und $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C} \cdot \text{CN}$

$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \diagup \ddot{\text{C}} \\ \diagdown \text{CO} \end{array} \text{O}$, erwiesen, welche bei $140-141^\circ$ resp. $190-192^\circ$

schmelzen und durch fractionirte Krystallisation aus Benzol-Chloroform, in welchem sich der niedriger schmelzende leichter löst, von einander getrennt werden können. Aus beiden erhält man mit denselben Reagentien dieselben Producte und zwar sind die letzteren entweder symmetrisch oder asymmetrisch constituirt. So wird durch

Ammoniak Phtalamid, $C_6H_4(CONH_2)_2$, und durch Phenylhydrazin das Dihydrason, $C_6H_4 < \begin{matrix} C(N_2HC_6H_5) \\ C(N_2HC_6H_5) \end{matrix} > C < \begin{matrix} CN \\ CO_2C_2H_5 \end{matrix}$, (Schmp. 149°) gewonnen, während die folgenden Umsetzungen zu asymmetrischen Körpern führen: durch wochenlanges Stehenlassen mit Sodalösung verwandelt sich der genannte Ester in das Salz der Benzoylcyanessigester-*o*-carbonsäure, $CO_2H \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH(CN)CO_2C_2H_5$, vom Schmp. $121-122^\circ$, welche durch Kochen mit Wasser in Phtalsäure und Cyanessigester zerfällt. Neutrale Ester der genannten Säure, d. h. $CO_2R \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH(CN)CO_2C_2H_5$ werden erhalten, wenn man den Phtalylcyanessigester (1 Mol.) mit einer Lösung von Natrium (1 Atom) in dem betr. Alkohol (R. OH) versetzt, filtrirt, den Alkohol im Vacuum verjagt und die Lösung des verbliebenen Natriumsalzes mit Essigsäure fällt: auf diese Weise wurden mittels Methyl- resp. Propyl- resp. Benzylalkohol Ester vom Schmp. $64-65^\circ$ bzw. $69-70^\circ$ bzw. 74° gewonnen, während der mittels Aethylalkohol gewonnene Ester zähflüssig war; letzterer (und ebenso der Methylester) wird durch Kochen mit viel Wasser in Cyanacetophenon-*o*-carbonsäure, $CO_2H \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CN$, (Kryställchen vom Schmp. $136-138^\circ$) und Kohlensäure etc. gespalten.

Gabriel.

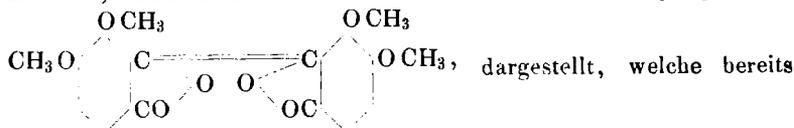
Ueber die Stereochemie der Aepfelsäurederivate und über die Veränderung des Drehungsvermögens der Flüssigkeiten, von A. Colson (*Compt. rend.* 116, 818—820). Aus Derivaten der Aepfelsäure erhält man leicht Verbindungen, welche der Regel des Gesetzes der Asymmetrie (*diese Berichte* 23, Ref. 383—384) nicht folgen. So entsteht aus dem Acetyläpfelsäureanhydrid (s. u.) und Wasser die Acetyläpfelsäure, $C_6H_8O_6$, vom Schmp. 139° , welche $[\alpha] = -10^\circ$ bis -11° zeigt, während sie nach obiger Regel im Gegensatz zu Aepfelsäure rechts drehen sollte. Auch die Salze der acetylierten Säure drehen links und zwar scheint die Drehung unabhängig von der Natur der Base zu sein. Das Acetyläpfelsäureanhydrid, $C_6H_6O_5$, aus Linksäpfelsäure und Acetylchlorid, ein perlmutterglänzender, weisser Körper vom Schmp. 59° zeigt in 5 mm langer Schicht bei 60° die Drehung $-1^\circ 40'$, dagegen im überschmolzenen Zustande bei 25° nur $-1^\circ 15'$, dreht also im Gegensatz zum Acetylweinsäureanhydrid in demselben Sinne, wie die zugehörige Säure, obwohl doch Aepfelsäure- und Weinsäureverbindungen einander nahe stehen. — Dass das Acetyläpfelsäureanhydrid, ein offenbar genau charakterisierter Körper, seine Drehung unter dem Einfluss geringfügiger Temperaturschwankung erheblich ändert, betont Verf. gegenüber den Aeusserungen Aignan's (*diese Berichte* 26, Ref. 306), denen zufolge die früheren Angaben Colson's (*diese Berichte* 26, Ref. 182) sich auf Gemische oder polymerisirte Producte beziehen sollten.

Gabriel.

Ueber eine neue Isochinolinsynthese, von C. Pomeranz (*Monatsh. f. Chem.* 14, 116—119). Benzaldehyd und Amidoacetal vereinigen sich unter Selbsterhitzung zu Benzylidenamidoacetal¹⁾; entfernt man nun aus dem Reactionsproduct das Wasser durch Potasche und erwärmt die Masse mit 3—4 Th. concentrirter Schwefelsäure $\frac{1}{2}$ Stunde lang auf 100—120°, so entsteht neben Aethylen, Schwefeldioxyd, Harz und Benzaldehyd unter Ringschliessung das gewünschte Isochinolin: $C_8H_4 \begin{matrix} CH:N.C_2H_5(OC_2H_5)_2 \\ < \\ H \end{matrix} = C_6H_4 \begin{matrix} CH:N \\ < \\ CH:CH \end{matrix}$
 + 2 C₂H₅OH. Gabriel.

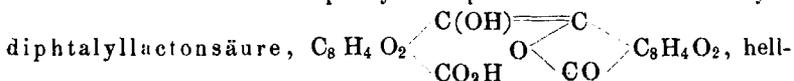
Ueber das dimoleculare Propionylecyanid und über die daraus dargestellte Aethyltartronsäure, von K. Brunner (*Monatsh. f. Chem.* 14, 120—130). In ähnlicher Weise, wie Isoäpfelsäure, CH₃.C(OH)(CO₂H)₂, aus dem Diacetyldicyanid (*diese Berichte* 26, Ref. 7) konnte Aethyltartronsäure, C₂H₅C(OH)(CO₂H)₂, aus dem dimolecularen Propionylecyanid erhalten werden. Letzteres wurde analog der Acetylverbindung (l. c.) aus Propionsäureanhydrid (in Aether) und Cyankalium hergestellt; es krystallisirt aus verdünntem Alkohol in oxalsäureähnlichen Krystallen vom Schmp. 58°, siedet fast unzersetzt bei 227—228° [740 mm], ist fast unlöslich in kaltem Wasser und wahrscheinlich mit dem dimolecularen, flüssigen Propionylecyanid von Claisen und Moritz (*diese Berichte* 13, 2121) identisch. Es setzt sich mit Phenylhydrazin zu Propionylphenylhydrazin (Schmp. 155°) und Blausäure um und liefert, nach 24stündigem Stehen mit rauchender und darauf folgendem Kochen mit verdünnter Salzsäure Aethyltartronsäure und zwar 76 pCt., während die Gleichung (C₄H₅NO)₂ + 5H₂O = 2NH₃ + C₂H₅CO₂H + C₅H₈O₅ 89 pCt. fordert. Die Säure krystallisirt triklin (Messungen s. Orig.) mit 1 Mol. Krystallwasser, schmilzt lufttrocken bei 64—70°, wird bei 60° wasserfrei und schmilzt dann bei 115—116° unter Gasentwicklung (nach Guthzeit bei 98°), giebt die krystallisirten Salze C₅H₈O₅Ba + 2H₂O und C₅H₈O₅Ag₂ und zerfällt durch Hitze in Kohlensäure und α-Oxybuttersäure. Gabriel.

Zur Kenntniss des Tetramethoxyldiptalyls, von R. Loewy (*Monatsh. f. Chem.* 14, 131—145). Verf. hat im Anschluss an die Untersuchung von Goldschmidt und Egger (*diese Berichte* 24, Ref. 819) eine Reihe von Derivaten des Tetramethoxyldiptalyls,

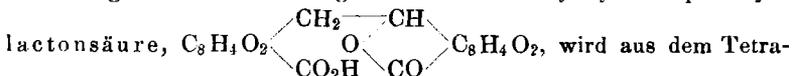


¹⁾ Vergl. a. E. Fischer, *diese Berichte* 26, 467 und 764.

bekanntem Derivat des Diphtalyls entsprechen. Tetramethoxy-



gelbe Krystalle, schmilzt, langsam erhitzt, bei 284—292° unter Zersetzung, schnell erhitzt, erheblich niedriger; das Salz, $C_{40}H_{34}O_{18}Cu$ ist eine grünlichblaue Fällung. Tetramethoxyhydrodiphtalyl-



methoxydiphtalyl durch Zink und Kalilauge gewonnen, krystallisirt aus verdünntem Alkohol, schmilzt bei 186—187° und wird durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor zu Tetroxydibenzyl-dicarbon säure, $[(OH)_2.C_6H_2(CO_2H)CH_2.]_2$, einem gelben krystallinischen Körper, reducirt, welcher noch nicht bei 300° schmilzt, sich jedoch schon früher schwärzt und das krystallinische Salz $C_{16}H_{12}O_8Ba + H_2O$ liefert. Tetramethoxydiphtalyl-dibromid, $C_{20}H_{16}O_8Br_2$, citronengelbe Nadelchen, entsteht aus Brom und dem in Chloroform suspendirten Tetramethoxydiphtalyl, beginnt bei 100° zu zerfallen, dunkelt bei 180°, erweicht bei 245° und ist bei 260° geschmolzen. Tetramethoxydiphtalylimid, $C_{20}H_{17}NO_7$ entsteht, wenn man Tetramethoxydiphtalyl-lactonsäure mit Ammoniak im Rohr auf 100° erhitzt, ist citronengelb, krystallinisch, wird über 300° braun und ist bei 310° ganz dunkel aber noch nicht geschmolzen. Gabriel.

Ueber einige Derivate des Isochinolins, von P. Fortner (*Monatsh. f. Chem.* 14, 146—164). 10 g Isochinolin werden in ein Gemisch von 60 g rauchender Salpetersäure und 100 g Vitriolöl allmählich eingetragen, gelinde erwärmt, bis eine Probe auf Zusatz von Kali nur noch schwach nach Isochinolin riecht, dann mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt und unter Kühlung höchst concentrirte Kalilauge zugesetzt; dabei fällt Nitroisochinolin in Flocken aus, neben Kaliumsulfat, welches man durch Wasserzusatz wieder in Lösung bringt. Die Nitrobase krystallisirt aus kochendem Wasser beim Erkalten in feinen, schwach gelblichen Nadeln vom Schmp. 110° mit 1 Mol. Krystallwasser, liefert die Salze: $C_9H_6N_2O_2.HCl$ in gelblichen Tafeln vom Schmp. 240° (monoklin; s. Messungen), $(C_9H_6N_2O_2)_2H_2PtCl_6$ in gelben Prismen (über 300° zerfallend), $(C_9H_6N_2O_2)_2Cr_2O_7$ in röthlich gelben Nadelchen (schon bei 100° zerfallend), $C_9H_6N_2O_2.C_6H_2(OH)(NO_2)_3$ in Blättchen vom Schmp. 220°, $C_9H_6N_2O_2.CH_3J$ in rothen Prismen vom Schmp. 195° (vgl. Decker, *diese Berichte* 26, Ref. 270), $C_9H_6N_2O_2.C_2H_5Br$ in Nadeln vom Schmp. 219—220°, und $C_9H_6N_2O_2.C_6H_5CH_2Cl$ in Tafeln vom Schmp. 205°. Durch Chamäleon wird in neutraler Lösung Nitroisochinolin zu *v*-Nitrophthalsäure vom Schmp. 216° oxydirt, enthält also

die Nitrogruppe am Benzolring in Stellung 1 oder 4. Durch Bromirung des Nitroisochinolins bei 100° im Rohre wird Bromnitroisochinolin vom Schmp. 173° erhalten, welches mit dem aus Bromisochinolin dargestellten Product (*diese Berichte* 24, Ref. 353) identisch ist. — Durch Reduction des Nitroisochinolins mit Zinnchlorür und Salzsäure wurde Amidoisochinolin bereitet und als Chlorhydrat, $C_9H_8N_2 \cdot 2HCl$ (Nädelchen, bei 200° sich schwärzend), und Platinsalz, $(C_9H_8N_2)_2H_2PtCl_6$, analysirt (vgl. hierzu Claus und Hoffmann, *diese Berichte* 26, Ref. 275; Referent). — Durch Einwirkung von Unterchlorigsäure auf Isochinolin in borsaurer Lösung (vgl. *diese Berichte* 18, 3295; 19, 489 und 53) bildet sich ein Chloroxyisochinolin, C_9H_8NOCl , welches aus Benzol in Nädelchen vom Schmp. 238° anschießt und aus seiner Lösung in Kalilauge durch Kohlensäure gefällt wird.

Gabriel.

Ueber die Bildung der Dihydrochinazoline und einen neuen Fall von intramoleculärer Umlagerung, von O. Widman (*Journ. f. prakt. Chem.* 47, 343—366). Die Untersuchung von Derivaten des *o*-Nitrobenzylanilins, *-p*-toluidins und *-p*-bromanilins hat zu dem von den Ergebnissen früherer Untersuchungen anderer Chemiker (vgl. *diese Berichte* 24, 3049) abweichenden Resultat geführt, dass eine Verschiedenheit zwischen Phenyl- und *p*-Tolylreihe gar nicht besteht, dass vielmehr die Nitroverbindungen je nach den Reactionsbedingungen zu Amidderivaten reducirt bezw. in Anhydrobasen übergeführt werden. *o*-Nitrobenzylacetanilid wird von Zink und Salzsäure oder Zink und Essigsäure in der Kälte zu *o*-Amidobenzylacetanilid, Schmp. 81°, reducirt, welches beim Kochen mit alkoholischer Salzsäure in Methylphenyldihydrochinazolin übergeht. Das aus *o*-Nitrobenzyl-*p*-Bromanilin, Schmp. 85°, hergestellte *o*-Nitrobenzylacet-*p*-Bromanilid, Schmp. 137°, wird in der Kälte zu *o*-Amidobenzylacet-*p*-Bromanilin, Schmp. 106°, reducirt, welches letztere von kochender, alkoholischer Salzsäure in Methyl-*p*-Bromphenyldihydrochinazolin, eine Base von schwankendem Schmelzpunkt, übergeführt wird. *o*-Nitrobenzylacet-*p*-toluid wird unter denselben Bedingungen in *o*-Amidobenzylacet-*p*-toluid, bezw. in Methyl-*p*-tololyldihydrochinazolin, Schmp. 105°, umgewandelt. Bei der Reduction der Nitroverbindungen mit Zinn und Salzsäure in der Wärme entstehen in secundärer Reaction aus den zunächst gebildeten Amidderivaten drei verschiedene Producte: einmal wird die Acetylgruppe abgespalten, unter veränderten Versuchsbedingungen tritt sie in die andere Amidgruppe, unter wieder anderen Bedingungen entstehen die Dihydrochinazoline. Durch Umlagerung entsteht also aus dem *o*-Amidobenzylacet-*p*-toluid das *o*-Acetamidobenzyl-*p*-toluidin, Schmp. 141°; aus dem *o*-Amidobenzylacetanilid das *o*-Acetamidobenzylanilin, Schmp. 125°; aus dem *o*-Amidobenzylacet-*p*-Bromanilid

das *o*-Acetamidobenzyl-*p*-Bromanilin, Schmp. 148^o, und zwar in allen Fällen durch mehrtägige Einwirkung von Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur. Von den drei zuletzt genannten Körpern sind die Nitrosoverbindungen dargestellt worden. Während Acetamidobenzylanilid und -toluid und *o*-Amidobenzylacetamid und -methylamid bei der Destillation. Dihydrochinazoline liefern, erhält man aus *o*-Amidobenzylacetanilid und -*p*-toluid nur Acetanilid und Acet-*p*-toluid neben unbekannt gebliebenen anderen Zersetzungsproducten. Schotten.

Mittheilungen über die Anilide, Methylanilide und Aethylanilide der Benzol- und *p*-Toluolsulfonsäure, über Phenyl- und *p*-Tolylsulfonoxysulfobenzid, von R. Otto (*Journ. f. prakt. Chem.* 47, 367—374). Das Phenylsulfonanilid krystallisirt in Pyramiden des tetragonalen Systems; bei der Behandlung mit Phenylsulfonchlorid und Kalilauge nimmt es ein neues Säureradical nicht auf, entsprechend der Hinsberg'schen Regel (*diese Berichte* 23, 2962). Das *p*-Tolylsulfonanilid bildet prismatische Krystalle des asymmetrischen Systems; das Phenylsulfonmethylanilid, Schmp. 79—80^o, bildet kurze Säulen des monosymmetrischen Systems; das Phenylsulfonäthylanilid wurde nur in ölicher Form erhalten; das *p*-Tolylsulfonmethylanilid, Schmp. 94—95^o, bildet tafelförmige Krystalle des monosymmetrischen Systems; das *p*-Tolylsulfonäthylanilid, Schmp. 87—88^o, rhombische Säulen. Phenylsulfonoxysulfobenzid, aus Oxysulfobenzid durch Behandlung mit Benzolsulfonchlorid und Alkali dargestellt, erschien in nicht bestimmbaren Krystallen, Schmp. 131—132^o; das auf analogem Wege dargestellte *p*-Tolylsulfonoxysulfobenzid ebenso, Schmp. 171—172^o. — Die krystallographischen Bestimmungen wurden von Brugnattelli ausgeführt. Schotten.

Ueber die Condensation von Estern und Nitrilen mittels Natriumäthylats, von H. Fleischhauer (*Journ. f. prakt. Chem.* 47, 375—393). Versetzt man eine absolut-ätherische Lösung von Oxalester und Acetonitril mit Natriumäthylat, so scheidet sich der Natriumcyanbrenztraubensäureester aus. In wässriger Lösung setzt er sich mit salzsaurem Hydroxylamin unter Bildung des bei 104^o schmelzenden Oxims, $\text{CN} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{NOH}) \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$, um; mit salzsaurem Phenylhydrazin unter Bildung des bei 102^o schmelzenden Hydrazons. Während das Oxim von Acetanhydrid in die bei 146^o schmelzende Acetylverbindung übergeführt wird, erleidet das Hydrazon eine Umwandlung zu einem bei 128^o schmelzenden Isomeren. Mit Diazobenzolchlorid setzt sich der Natriumcyanbrenztraubensäureester zu Benzolazocyanbrenztraubensäureester, Schmp. 149^o, um. Die Versuche, das Propylcyanid, Isoamylcyanid und den Cyanessigester mit Oxalester zu condensiren, ergaben nur negative Resultate; die Condensation von Benzylecyanid mit Oxalester s. E. Erlenmeyer, *diese Berichte* 22, 1483. Auf Berusteinsäureester wirken Acetonitril

und Benzylecyanid nicht, bezw. so gut wie nicht ein. Aus Oxalester und Diacetonitril bildet sich Aethoxalyldiacetonitril, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CN}$, Schmp. 93° , welches von alkoholischem Ammoniak in das entsprechende Amid umgewandelt wird.

Schotten.

Ueber einige Orthonitrobenzylverbindungen, von C. Beck (*Journ. f. prakt. Chem.* 47, 397—400). Verf. hat bei der Herstellung von *o*-Nitrobenzylphtalimid aus *o*-Nitrobenzylchlorid und Phtalimidkalium mit gutem Erfolg wasserfreien Alkohol als Verdünnungsmittel angewendet. *o*-Nitrobenzylsuccinimid, Schmp. 130° , wurde durch Digestion äquivalenter Mengen Natronhydrat, Succinimid und *o*-Nitrobenzylchlorid mit absolutem Alkohol am Rückflusskühler hergestellt. Das *o*-Nitrobenzylamin wird zweckmässig aus dem *o*-Nitrobenzylphtalimid durch sechsstündiges Kochen mit Schwefelsäure von 50° Bè. am Rückflusskühler hergestellt. Das neutrale Sulfat ist in Alkohol schwer, das saure in Alkohol und in Wasser leicht löslich. Das Amin wird durch Erwärmen der schwefelsauren Lösung mit Nitrit auf dem Wasserbad nahezu quantitativ in den Alkohol übergeführt. Noch einfacher ist aber die Herstellung des Alkohols durch Kochen des Chlorids mit Wasser und Calciumcarbonat (vergl. *diese Berichte* 25, 2445.)

Schotten.

Ueber Methyl-*o*-Amidobenzoessäure [vorl. Mittheil.], von G. Fortmann (*Journ. f. prakt. Chem.* 47, 400). Die schon durch Einwirkung von Ammoniak auf *o*-Nitrosomethylamidobenzoësäureester gewonnene Säure wird mit Vortheil nach dem von Griess für die Darstellung von Methyl-*m*-amidobenzoësäure angegebenen Verfahren hergestellt. Sie schmilzt bei 179° , beginnt aber schon bei 170° weich zu werden. Das in Wasser ziemlich schwer lösliche Chlorhydrat wird von Natriumnitrit in die aus Benzol in kleinen Prismen krystallisierende, in Alkohol leicht, in Ligroïn nicht lösliche, bei 128° schmelzende Methylnitroso-*o*-Amidobenzoësäure übergeführt. Acetanhydrid verwandelt die Methylamidobenzoësäure in Acetyl-*o*-Amidobenzoësäure, ein bei 192° schmelzendes Krystallpulver.

Schotten.

Ueber die Constitution der Rhodamine und Eosine, von A. Bernthsen (*Chem. Ztg.* 16, 1956). Gegenüber der Auffassung der Constitution der Rhodamine und Anisoline durch Monnet (*diese Berichte* 25, Ref. 866) wird betont, dass Monnet's vermeintliche Alkalisalze der Rhodamine nichts anderes als die Farbbasen selbst seien. Da die Farbstoffe aus den Rhodaminsalzen auch durch Einwirkung lediglich ätherificirender Agentien, wie durch Behandlung mit Alkohol und Salzsäuregas in der Kälte, entstehen und Estercharakter besitzen (leichte Verseifbarkeit durch Alkalien), so kommt ihnen folgende Con-

stitutionsformel zu: $\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C} \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_3 \text{---} \text{NR}_2 \\ \text{O} \\ \text{C}_6\text{H}_3 \text{---} \text{NR}_2\text{Cl} \end{array}$. Das durch

Condensation von Methylenechlorid oder Formaldehyd mit Dialkyl-*m*-amidophenol entstehende Formorhodamin oder Pyronin erhält die

Formel $\text{CH} \begin{array}{l} \diagup \text{C}_6\text{H}_3 \text{---} \text{NR}_2 \\ \diagdown \text{C}_6\text{H}_3 \text{---} \text{O} \\ \text{C}_6\text{H}_3 \text{---} \text{NR}_2\text{Cl} \end{array}$; aus diesen leiten sich die übrigen Rhodamine durch Austausch des Methanwasserstoffes gegen andere Radicale ab. Im eigentlichen Rhodamin tritt an die Stelle des Wasserstoffes der Benzoësäurerest $\text{---C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COOH}$ mit einer freien Carboxylgruppe, welche in der erwähnten Weise ätherificirbar ist, während die Formorhodamine solcher Esterbildung unfähig sind. Dass diese Carboxylgruppe so wenig in Erscheinung tritt, wird durch intramoleculare Salzbildung zwischen ihr und der NR_2 -Gruppe erklärt. Eine analoge Constitution wie für die Rhodaminsalze wird auch für entsprechende Hydroxyl haltende Farbstoffe angenommen, z. B. für

das Fluoresceïn in seinen Salzen: $\text{HO} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{C}_6\text{H}_3 \text{---} \text{OH} \\ \diagdown \text{C}_6\text{H}_3 \text{---} \text{O} \\ \text{C}_6\text{H}_3 \text{---} \text{O} \end{array}$,

weil es einen leicht verseifbaren Ester bildet und sich auch durch Oxydation des farblosen Fluoresceïnäthyläthers darstellen lässt. (Das freie Fluoresceïn würde dagegen die Lactonformel beibehalten.) Auch dem Aethylëosin kommt nach Bildung und Verhalten eine entsprechende Formel zu. Der charakteristische Farbenumschlag des Phenolphthaleïns mit Alkali ist vielleicht darauf zurückzuführen, dass die an sich farblose Verbindung dem Lactontypus zugehört, in ihren violetten Salzen dagegen die chinoide Formel entsprechend den Salzen des Fluoresceïns besitzt.

Scheerel.

Bestimmung des Stärkemehls und die Einwirkung verdünnter Säuren auf Cellulose, von Guichard (*Bull. soc. chim.* [3] 7, 554 bis 560). Um bei der Verzuckerung der Stärke durch Mineralsäuren den gleichzeitigen Angriff auf die Cellulose zu vermeiden, erhitzt der Verf. 5 g Kleie oder Mehl mit 90 cc einer gesättigten Oxalsäurelösung eine Viertelstunde in einem mit Rückflusskühler versehenen Kölbchen, lässt abkühlen, giebt dann in das Kölbchen 10 cc Salpetersäure, welche durch Verdünnung von 36° Säure auf das zehnfache Volumen hergestellt ist, filtrirt einen Theil der Mischung und verzuckert, indem er eine Stunde lang kochen lässt. Die Flüssigkeit enthält nach dem Kochen mit Oxalsäure lösliche Stärke, Dextrin und wenig Glucose; der ausgewaschene Rückstand ist frei von Stärke und kann zur Bestimmung der unlöslichen Substanzen dienen. Der gefundene Zuckergehalt ergibt die Menge der Stärke ohne Correction wegen angegriffener Cellulose. — Rohe Cellulose wird durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure in einen Brei verwandelt, die Flüssigkeit färbt sich mehr oder weniger gelb, je nach der Menge stickstoffhaltiger Substanzen in der Cellulose. Die Lösung reducirt die Fehling-

sche Flüssigkeit und polarisirt. Wiederholt man das Kochen mit erneuten Mengen Säure, so hört nach etwa einer Stunde die Zuckerbildung auf. Das Verfahren kann zur Bestimmung der in der Cellulose enthaltenen verzuckerbaren Substanzen (Lignin, inkrustirende Substanz etc.) benutzt werden. Die so behandelte Cellulose lässt unter dem Mikroskope ihre charakteristischen Formen noch erkennen. Sie ist jedoch in Hydrocellulose umgewandelt.

Schertel.

Die Bildung von Essigsäure aus Cellulose und anderen Kohlehydraten, von J. F. V. Jsaac (*Chem. News* 66, 39). Baumwolle, Hydrocellulose, Jute- und Fichtenholzfaser, sowie Rohrzucker lieferten 7—40 pCt. ihres Gewichtes an Essigsäure, wenn sie mit alkalischen Laugen bei 125—150° behandelt wurden. Die Untersuchung ist noch ganz unfertig.

Schertel.

Die Bestimmung des Moleculargewichtes von Cellulosederivaten nach der Gefriermethode, von Cross und Bevan (*Chem. News* 66, 40). Die Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung von Lösungen der Celluloseester (Acetate, Nitrate, Benzoate) in Essigsäure giebt keine brauchbaren Resultate, vermuthlich weil die Auflösung von Dissociation begleitet ist. Die Coëfficienten wurden stets ungewöhnlich hoch gefunden.

Schertel.

Eine Reaction der Lignocellulose und die Theorie der Färberei, von Cross und Bevan (*Chem. News* 66, 40). Die Jutfaser vermag verdünnte Lösungen von rothem Blutlaugensalz zu erschöpfen und dabei das Ferricyanid in eine blaue Verbindung umzuwandeln, mit welcher es unter dem Mikroskop vollkommen gleichmässig imprägnirt erscheint. Die Faser kann bis zu 80 pCt. ihres Gewichtes aufnehmen. Gelatine bildet mit rothem Blutlaugensalz ein grünliches Gerinnsel, nimmt dabei um etwa 20—30 pCt. des Gewichtes zu, vermag aber die blaue Verbindung nicht hervorzurufen. Die Untersuchung soll fortgesetzt werden.

Schertel.

Metamidophenol und seine Derivate [I. Abhandlung], von M. Ikuta (*Americ. Chem. Journ.* 15, 39—44). Ueber das Metamidophenol, welches zuerst von Bantlin (*diese Berichte* 11, 2101) und darauf von Pfaff (l. c. 16, 614, 1139) dargestellt worden ist und seit der Entdeckung der Farbstoffe der Rhodamingruppe grosse Bedeutung gewonnen hat, lauten die Beschreibungen nicht übereinstimmend, so dass eine genauere Untersuchung erwünscht schien. Das dazu dienende Material wurde nach dem D. R.-P. 49060 durch zehnstündiges Erhitzen von 10 g Resorcin mit 6 g Chlorammonium und 20 g Ammoniak (10 pCt.) auf 200° dargestellt. Die schwach gelbe Lösung wurde mit einem grossen Ueberschuss von Salzsäure angesäuert und das unveränderte Resorcin mit Aether ausgezogen. Nach der Neutralisation mit Natron schied sich ein Theil des Metamidophenols

in grünlichen Krystallen aus, der Rest wurde aus der Mutterlauge mit Aether ausgezogen. Durch Krystallisation aus Toluol erhält man farblose Prismen, welche bei 122—123° schmelzen. Die Ausbeute beträgt 50 pCt. der theoretischen. Das Metamidophenol ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig und Wasser, weniger in Toluol und Benzol, so gut wie unlöslich in Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Petroläther. Mit Säuren verbindet es sich zu sehr leicht löslichen krystallisirbaren Salzen, in alkalischer Lösung ist es an der Luft unbeständig. Auch die wässerige Lösung der Basis wird von Oxydationsmitteln, z. B. Eisenchlorid, leicht verändert, im reinen und trockenen Zustande kann es unverändert aufbewahrt werden. — Das Chlorhydrat $C_6H_7NO \cdot HCl$, bildet aus wässriger Lösung farblose, bei 229° schmelzende Prismen, das Bromhydrat krystallisirt in Prismen, welche bei 224°, das Jodhydrat in solchen, welche bei 209° schmelzen. Diese Salze sind sublimirbar unter theilweiser Zersetzung. Das saure Sulphat tritt in farblosen, rechtwinkligen Tafeln auf vom Schmp. 152°. — Monacetylmetamidophenol (Metoxyacetanilid), $C_6H_4 < \begin{matrix} OH \\ N \cdot HC_2H_3O \end{matrix}$, entsteht beim Erwärmen von Metamidophenol (1 g) mit Essigsäureanhydrid zuerst als klare Lösung, welche nach wenigen Minuten zu einer Masse feiner Nadeln erstarrt. Aus Wasser umkrystallisirt schmilzt es bei 148—149°. Diacetylmetamidophenol, $C_6H_4 < \begin{matrix} O C_2H_3O \\ NH C_2H_3O \end{matrix}$, wird durch mehrstündiges Erhitzen von 1 Th. Metamidophenol mit 3—4 Th. Essigsäureanhydrid auf 160° erhalten. Es bildet farblose Schüppchen, welche bei 101° schmelzen. Verdünnte Säuren oder Alkalien vermögen es der ätherischen Lösung nicht zu entziehen. — Monobenzoylmetamidophenol (Methoxybenzanilid) erscheint in farblosen, seideartigen, bei 174° schmelzenden Nadeln, Dibenzoylmetamidophenol in farblosen Schuppen, bei 153° schmelzend. — Tribrommetamidophenol. Eine Lösung von Metamidophenol in Eisessig absorbiert Brom unter Ausscheidung eines weissen Niederschlages; auf Zusatz von Wasser fallen voluminöse, weisse Nadeln aus. Dieselben krystallisiren aus Petroläther als glänzende, lange Nadeln vom Schmp. 121°.

Schertel.

Ueber Derivate des Menthols, von A. Berkenheim (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1891, 1, 687—688). Menthen verändert sich nicht bei 7stündigem Erhitzen mit entwässertem Kupfersulfat auf 120°. Das beobachtete Brechungsvermögen des Kohlenwasserstoffs betrug 46.00 (berechnet nach Brühl 46.03). Neben Menthen entsteht beim Behandeln von Menthylchlorid mit Natriumacetat in sehr geringer Menge das Acetat eines Alkohols, $C_{10}H_{19}OH$. Das spec. Gew. des öligen Alkohols beträgt 0.9196 bei 0°; das Acetat siedet bei 222—224°, sein spec. Gew. = 0.9414 bei 0° (siehe auch *diese Berichte* 25, 686).

Grosset.

Darstellung und Eigenschaften des Zinkisopropyls, von V. Ragosin (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1892, 1, 549 bis 552). Das Zinkisopropyl, der erste Vertreter der bisher noch nicht bekannten metalloorganischen Verbindungen mit einem secundären Radical, wird leicht erhalten durch neunstündiges Kochen einer Lösung von 170 g Isopropyljodid in 100 g absol. Aether mit 100 g Zinkgranalien und 2—3 g Zinknatrium. Das Zinkisopropyl stellt eine leicht bewegliche Flüssigkeit dar, die an der Luft stark raucht, sich jedoch erst entzündet, wenn die Berührungsfläche mit der Luft eine grosse ist. Es siedet bei Atmosphärendruck, unter partieller Zersetzung, bei 135—137° und bei 94—98° unter einem Druck von 40 mm. Bei allmählichem Zutritt der Luft erfolgt Oxydation zu Zinkisopropylat.

Grosset

Einige thermochemische Daten über die $\alpha\beta$ -Dibrompropionsäure, von S. Tanatar (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1892, 1, 615—620). Bei der Umwandlung der niedriger schmelzenden Form in die höher schmelzende wurde eine Wärmetönung von + 0.466 bis 0.775 Cal. beobachtet. Ferner betrug: die Lösungswärme (in Wasser) = - 3.990 Cal., die Neutralisationswärme durch KOH = 15.436 Cal., die Umsetzungswärme des Kaliumsalzes mit HCl = - 0.960 Cal., die Umsetzungswärme der Säure mit Chlorkalium = + 0.707 Cal., die Umsetzungswärme der Säure mit essigsauerm Natrium = + 1.916 Cal. Bei der Einwirkung eines Ueberschusses von Kali auf die Säure erfolgt Abspaltung von HBr unter einer Wärmetönung von + 13.384 Cal. Die Gefrierpunktserniedrigung von Wasser betrug für beide Modificationen der Säure die gleiche Grösse.

Grosset.

Ueber die beiden Modificationen des Benzophenons, von S. Tanatar (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1892, 1, 621—624). Verf. beobachtet die schon von R. Meyer constatirte Thatsache (*diese Berichte* 22, 550), dass die labile Form des Benzophenons in beliebigen Quantitäten durch Kochen der stabilen Form erhalten werden kann. Das Moleculargewicht der beiden Modificationen ist ein- und dasselbe. Bei der Umwandlung der festen labilen Form in die feste stabile Form werden pro Grammmolekel 0.6 Cal. frei. Die moleculare Umwandlungswärme der geschmolzenen labilen Form in die feste stabile beträgt 3.7 Cal., die der geschmolzenen stabilen Form in die feste stabile 3.8 Cal., es scheint danach also in flüssigem Zustande nur eine Form des Benzophenons zu existiren.

Grosset.

Elektrolyse halogensubstituirtter organischer Säuren, von N. Bunge (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1892, 1, 690—694). Da bei den bisher ausgeführten Untersuchungen über das Verhalten von halogensubstituirtten, organischen Säuren bei der Elektrolyse (von Kolbe, Kekulé, Lassar-Cohn) die secundären Wirkungen des

am — Pol sich entwickelnden Wasserstoffs nicht in Betracht gezogen sind, so unterwarf Bunge einige substituirte Säuren der Elektrolyse, indem er dabei den Wasserstoff am — Pol nach dem Vorschlage von Habermann durch Quecksilberoxyd oxydirte. Die Elektrolyse wurde in einem durch Pergamentpapier in 2 Abtheilungen getheilten Gefässe vorgenommen. In die eine Hälfte kam die zu elektrolysirende Flüssigkeit, in die andere Quecksilberoxyd und Natriumbicarbonatlösung. Bei der Elektrolyse der wässrigen Lösungen von monochlor- und trichloressigsäurem Kalium wurde am + Pol in alkalischer Lösung ausschliesslich CO_2 , in saurer Lösung ausserdem noch Chlor erhalten. Ebenso verhielten sich die Lösungen von *o*-chlorbenzoesäurem und *m*-nitrobenzoesäurem Kalium, nur dass hier auch noch Sauerstoff erhalten wurde.

Grosset.

Ueber die beiden Modificationen der Monochloressigsäure, von S. Tanatar (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1892, 1, 694 bis 698). Kühlt man zum Sieden erhitzte Monochloressigsäure langsam ab, so entsteht die unbeständige Modification derselben, die in Uebereinstimmung mit den Angaben von Tollens bei 52° schmilzt. Die niedrig schmelzende Modification ist äusserst unbeständig; länger als 2 Tage lang konnte sie nicht aufbewahrt werden. Beim Berühren mit einem Krystall der hochschmelzenden Form geht sie in die letztere Form über, wobei 0.656 Cal. pro Grammmolekel frei werden. In wässriger Lösung entsteht nur eine Form. Die Lösungswärme der stabilen Form beträgt — 3.470 Cal., der labilen Form 2.76 Cal. In Benzollösung scheint der Chloressigsäure, zufolge ihres kryoskopischen Verhaltens, die verdoppelte Formel $(\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CO}_2\text{H})_2$ zuzukommen.

Grosset.

Physiologische Chemie.

Beiträge zur Kenntniss der Nucleinbasen, von C. Wulff (*Zeitschr. f. physiol. Chem.* 17, 468—510). Die Darstellung des Guanins geschah nach einem von den bisherigen abweichenden Verfahren: Perugano wurde mit verdünnter Schwefelsäure (50 ccm conc. Schwefelsäure auf 1 L Wasser) 4—6 Stunden gekocht, nach dem Erkalten filtrirt und das Filtrat mit Natronlauge alkalisch gemacht. Das nunmehrige Filtrat wird mit ammoniakalischer Silberlösung gefällt, der mit kaltem, dann heissem Wasser gewaschene Niederschlag wird noch feucht mit heisser, verdünnter Salzsäure zersetzt. Aus dem durch Thierkohle entfärbten Filtrate wird das unreine Guanin durch