

bisher vorkommenden Präparate des Kohlenwasserstoffs sind für den gedachten Zweck jedoch noch zu unrein. Sie werden gereinigt, indem man zunächst aus Toluol (vergl. Wense, *diese Berichte* 19, 761), dann wiederholt aus 96 procentigem Spiritus krystallisirt, dann mit wenig Bichromat und Eisessig oxydirt, mit Thierkohle behandelt und schliesslich mehrfach aus absolutem Alkohol krystallisirt. Das so gereinigte Phenantren schmilzt bei 96.25°. Die moleculare Gefrierpunktserniedrigung, welche in Phenantren gelöste Substanzen hervorrufen, beträgt etwa 120; sie wurde für Naphtalin, Diphenylamin, Thymol, Stilben, *m*-Dinitrobenzol und *n*-Methylcarbazol bestimmt, und zeigte im Allgemeinen bei abnehmender Concentration eine kleine Zunahme. Löst man Substanzen, welche ihrer Constitution nach dem Phenantren verwandt sind, wie Carbazol oder Anthracen, in diesem auf, so ergibt sich statt einer Erniedrigung eine Erhöhung des Gefrierpunktes. Es erklärt sich dies wieder durch Bildung einer festen Lösung, deren Vorhandensein auch hier nach der schon früher von den Verfassern angewandten Methode (*diese Ber.* 25, Ref. 937; 26, Ref. 51) erwiesen wurde. Die sich ausscheidende feste Lösung enthält im Verhältniss mehr von der gelösten Substanz als die ursprüngliche flüssige Lösung. Es zeigt sich somit, dass mit zunehmendem Moleculargewicht die Neigung der Kohlenwasserstoffe steigt, mit ihnen ähnlich constituirten stickstoffhaltigen Verbindungen feste Lösungen zu geben. Im Uebrigen besitzt das Phenantren das Verhalten anderer aromatischer Kohlenwasserstoffe. So giebt Benzoëssäure, in ihm gelöst, zu niedrige Gefrierpunktserniedrigung, ohne dass dies auf die Bildung einer festen Lösung zurückgeführt werden darf. Foerster.

Organische Chemie.

Ueber die Thionylamine, von A. Michaelis, (*Lieb. Ann.* 274, 173—266). 1. *Einleitung* (S. 173—186). Verf. theilt seine Untersuchungen über Thionylamine (vergl. *diese Berichte* 23, 3480, 24, 745—757) nunmehr ausführlich mit. Die wesentlichsten allgemeinen Ergebnisse sind: 1. die primären aliphatischen Amine setzen sich in ätherischer Lösung mit Thionylchlorid (Darstellung s. i. Orig. S. 184) glatt nach der Gleichung $\text{SOCl}_2 + 3 \text{RNH}_2 = \text{RN} \cdot \text{SO} + 2 \text{RNH}_2 \text{HCl}$ um; diese Thionylamine entstehen ferner aus Thionylanilin und aliphatischen Aminen. 2. Benzylamin giebt mit SOCl_2 kein Thionylamin, sondern Benzaldehyd, salzsaures Benzylamin und eine noch un-

erforschte Schwefelverbindung. 3. Aromatische Amine werden nach Zusatz von Benzol sowohl für sich wie als Chlorhydrate durch SOCl_2 in Thionylamine verwandelt. 4. Aromatische Amine, welche Cl, Br, J, F, NO_2 , OR, CO_2R enthalten, gehen leicht in Thionylamine, wenn sie dagegen OH oder COOH enthalten, nicht in Thionylamine über. 5. Aus *p*- und *m*-Phenylendiamin werden die Thionylamine $\text{C}_6\text{H}_4[\text{NSO}]_2$, aus *o*-Phenylendiamin das Piazhthiol $\text{C}_6\text{H}_4:\text{N}_2\text{S}$ erhalten. 6. Auch aus anderen Diaminen sowie aus Amidazokörpern sind Thionylamine erhältlich. 7. Die aus Thionylaminen $\text{R.N}:\text{SO}$ und Wasser bezw. Aldehyden X.COH erhältlichen Verbindungen (vergl. loc. cit. 751) formulirt Verf. nunmehr, wie folgt:

$\text{R.NHSO}_2\text{H}$ Alkylthionaminsäure;

$\text{R.NHSO}_2\text{NH}_3\text{R}$ Alkylaminsalz dieser Säure;

$\text{R.N} \begin{matrix} \text{SO}_2\text{H} \\ \text{CH(OH)X} \end{matrix}$ Aldehydalkylthionaminsäure;

$\text{R.N} \begin{matrix} \text{SO}_2\text{NH}_3\text{R} \\ \text{CH(OH)X} \end{matrix}$ Alkylaminsalz dieser Säure.

Aus dem umfangreichen, experimentellen Material der nachstehend angeführten Arbeiten sei zur Ergänzung der früheren Angaben nur Folgendes mitgeteilt:

1. *Thionylamine der aliphatischen Reihe*, von A. Michaelis und Storbeck (S. 187—196). Thionylmethylamin CH_3NSO siedet bei $58-59^\circ$, Thionyläthylamin (s. *diese Berichte* 24, 756); Thionyl-*n*-propyl-, resp. -*i*-butyl-, resp. -*n*-amylamin siedet bei 104° , resp. 116° resp. bei 80° [45 mm]. Ueber die aus den benutzten aliphatischen Aminen und Schwefligsäure bezw. Benzaldehyd erhaltenen Alkylthionaminsäuren nebst Derivaten, s. Orig.

2. *Ueber die Einwirkung des Thionylchlorids auf Benzylamin*, von A. Michaelis und O. Storbeck; (S. 197—200). S. d. obige Einleitung.

3. *Die Thionylamine der aromatischen Reihe*, von A. Michaelis, gemeinsam mit Schönenberg, Hümme, Siebert, Junghans, Haegele, Schumacher und Buntrock; (S. 200—266). Ueber die Thionylamine aus Anilin, Toluidinen, Benzidin, sowie *p*- und *m*-Chlor-, sowie Tribrom-anilin, s. *diese Berichte* 24, 745 ff.

Durch Condensation des Thionylanilins: 1. Mit *Anilin* bei 200° (12 Stunden) erhält man ein dunkelblaues, in Alkohol fast unlösliches, schwach kupferglänzendes Pulver von der Formel $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{SO}$ oder $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{SO}$ ($= \text{NH} \begin{matrix} \text{O} \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{matrix} \text{S} \begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2 \\ \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2 \end{matrix} ?$); 2. mit *Diphenylamin* und Chlorzink bei 180° entsteht ein in Chloroform, Eisessig und Alkohol mässig löslicher Blaufarbstoff $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{SO}$ oder wahrscheinlicher $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{SO} = \text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{NH} \\ \text{O} \end{matrix} \text{S} \begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{matrix} \text{NH}$; 3. mit *Monomethylanilin* und Aluminiumchlorid bei 90° bildet sich ein in

Eisessig und Anilin löslicher Violetrothfarbstoff $C_{20}H_{20}N_3SO_2$ oder $C_{20}H_{19}N_3SO$; 4. mit *Dimethylanilin* und Chlorzink bei 70° wird neben Thiodimethylanilin (Schmp. 125°) die Leukoverbindung eines Phenylmethylviolets (Tetramethylphenyltriamidotriphenylmethan) $C_{29}H_{31}N_3$ (aus Alkohol in Blättchen vom Schmp. 176°) erhalten, welche ein Pikrat vom Schmp. 185° liefert und sich zu salzsaurem Tetramethylphenyl-*p*-rosanilin oxydiren lässt.

Substituirte Thionylaniline (vergl. auch *diese Berichte* 24, 745, ff.); im Folgenden wird nur das Substituens und der Schmp. angegeben: *o*-Chlor- (erstarrt bei -8°), *p*-Brom- ($60-61^\circ$), *m*-Brom- (32°), *o*-Brom- ($3-4^\circ$), Tetrabrom- (78°), *p*-Jod- (54°), Dijod- (74°) *o*-Nitro- (52°).

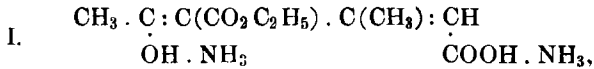
Durch Condensation des Thionyl-*p*-toluidins 1. mit *Anilin* wurde ein rothbraunes, schwefelreiches Product; 2. mit *Diphenylamin* und $AlCl_3$ ein blauschwarzes Pulver $C_{19}H_{16}N_2SO$ und 3. mit *Dimethylanilin* und Chlorzink Tetramethyltolyltriamidotriphenylmethan, $C_{30}H_{32}N_3$ (aus Alkohol in Blättchen vom Schmp. 177° , Pikrat Schmp. 184°) neben Thiodimethylanilin erhalten.

Substituirte Thiotoluidine: Thionyl-*m*-toluidin siedet bei 220° ; Thionyl-*m*-brom-*p*- resp. -*o*-toluidin: Schmp. 47° resp. 50° ; Thionyl-*o*- resp. -*m*-nitro-*p*-toluidin, Schmp. 44° resp. $38-39^\circ$. — *a-m*-Thionylxylylidin (Sdp. 238°); *a-o*-Thionylxylylidin (Sdp. 131° [20 mm]), Thionylfluorxylylidin [$CH_3:CH_3:F:N = 1:3:4:?$], Sdp. $142-144^\circ$ [45 mm]; Thionyl-*p*-xylylidin, Sdp. 119° [20 mm]. — Thionyl- ψ -cumidin, Sdp. 246° , Thionylcumidin, Sdp. $156-158^\circ$ [60 mm]; Thionylmesidin, Sdp. 241° , dessen Mono- und Dinitroproduct bei 77° resp. 127° schmelzen. — *o*-Thionylanisidin, Sdp. 203° [65 mm], *p*-Thionylphenetidin, Schmp. 32° , Thionyl-*m*-amidobenzoësäureäthyl- resp. methylester vom Schmp. 195° [105 mm] resp. 212° [90-100 mm] und Schmp. 57° . Thionylamidazobenzol, $C_{12}H_9N_2.N:SO$, rothviolette Nadelchen vom Schmp. 113° , Thionylchrysoïdin, $C_{12}H_8N_2(NSO)_2$, rothe Nadeln vom Schmp. 88° . Thionyl- α - resp. β -naphtylamin, schmelzen bei 33° resp. 53° ; Thionyl-*o*-brom- β -naphtylamin, Schmp. 118° ; Thionylnitro-*o*-naphtylamine: $\alpha_1\alpha_2 = 89^\circ$, $\alpha_1\alpha_2$ -: $134-135^\circ$. — Thionyl-*m*- resp. -*p*-phenylendiamin, $C_6H_4(NSO)_2$, Schmp. 44° resp. 115 bis 116° . Thionyl-*m*-toluylendiamin, Schmp. $72-73^\circ$. Thionyltolidin, $(C_7H_6NSO)_2$, Schmp. 90° , Thionyldiamidostilben, $(C_7H_5NSO)_2$, Schmp. $201-202^\circ$. Aus der Mehrzahl der vorbeschriebenen Thionylamine sind Thionaminsäuren und deren Aldehydderivate (vergl. Einleitung) bereitet worden.

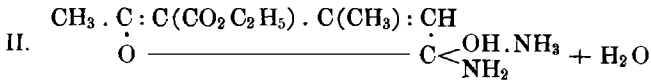
Gabriel.

Zur Kenntniss der Einwirkung von Ammoniak auf Mesitenlacton und seine Derivate, von W. Kerp (*Lieb. Ann.* 274,

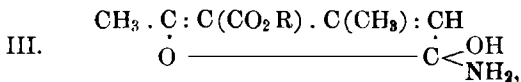
267—284). Das aus Ammoniak und Isodehydracetsäureester erhältliche »basische Ammoniaksalz« ist nach Hantzsch (*diese Berichte* 17, Ref. 13) als



dagegen nach Anschütz, Bendix und Kerp (ebenda 23, Ref. 735), als

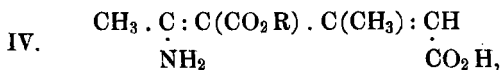


aufzufassen. Vorliegende Arbeit hat den Zweck, die Constitution der Verbindung und ihrer Derivate durch neue Experimente zu erweisen. Zu dem Ende wurden zunächst die Salze mit Kupfer, Blei und Cadmium bereitet: sie zeigten sämtlich die Formel $(\text{C}_{10} \text{H}_{14} \text{O}_4 \text{N})_2 \text{R}^{\text{II}} + x \text{H}_2\text{O}$ (resp., wenn sie aus dem entsprechenden Methylester bereitet waren, die Formel $(\text{C}_9 \text{H}_{12} \text{O}_4 \text{N})_2 \text{R}^{\text{II}} + x \text{H}_2\text{O}$); diese Beobachtungen sprechen für Formel II (= mesitencarbaminäthyläthersaures Ammoniak); die genannten Metallsalze gehören also der »Mesitencarbaminäthyl(methyl)äthersäure« an, während nach Formel I nicht recht ersichtlich wäre, weshalb das an das alkoholische Hydroxyl gebundene Ammoniak nicht auch des doppelten Austausches gegen Metall fähig sein sollte. Zu Gunsten der Formel II spricht ferner der Umstand, dass Bromdehydracetsäureester (Schmp. 87⁰) mit Ammoniak in der Kälte¹⁾ ein analoges Ammoniumsalz $\text{C}_{10} \text{H}_{17} \text{O}_4 \text{N}_2 \text{Br}$ (Brommesitencarbaminäthyläthersaures Ammonium), ein leichtes, weisses Pulver, das bei 122⁰ unter Rückbildung des ursprünglichen Esters schmilzt, ergibt; dieses Ammonsalz liefert mit Bleinitrat ein Bleisalz, $(\text{C}_{10} \text{H}_{13} \text{O}_4 \text{NBr})_2 \text{Pb}$, welches wasserfrei ist und somit zeigt, dass das Wassermolekül der wasserhaltigen mesitencarbaminäthersauren Salze als Krystall-, nicht als Constitutionswasser aufzufassen ist. — Aus dem entsprechenden Bleisalz wurde durch Schwefelwasserstoff die wasserfreie Mesitencarbaminmethyläthersäure, $\text{C}_9 \text{H}_{13} \text{O}_4 \text{N}$ (Schmp. 92⁰), erhalten. Die analog bereitete Mesitencarbaminäthyläthersäure schmilzt bei 82⁰; beide Körper zerfallen beim Erhitzen in Ammoniak und Isodehydracetsäuremethyl- resp. -äthylester: dieser Zerfall spricht eher für die Formel

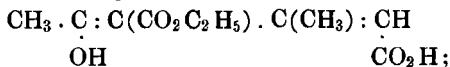


¹⁾ In der Wärme entsteht Bromoxylutidincarbonsäureester, $\text{C}_{10} \text{H}_{12} \text{BrNO}_3$ (aus Alkohol in Nadeln vom Schmp. 157⁰). — Aus Brommesitenlacton und Ammoniak wird Brompseudolutidostyryl, $\text{C}_7 \text{H}_8 \text{BrNO}$ (Schmp. 186—187⁰) erhalten.

als für



doch ist zu erwähnen, dass die Säure unter gewissen Bedingungen (alkoholische Salzsäure) auch der Formel IV entsprechend in das Lactam, $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}_3$, übergehen kann. — Die aus mesitencarbaminäthersaurem Ammoniak und Salzsäure erhaltliche Oxymesitencarbonäthersäure (Schmp. 76°) hat offenbar die Formel



Salze der letzteren konnten mit Ausnahme des höchst zersetzlichen $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_5\text{Ag}$ nicht dargestellt werden.

Gabriel.

Ueber die Orientirungsfolge bei der Substitution mehrfach substituierter Benzolderivate. 14.¹⁾ *p*-Chlor-*o*-toluylsäure und Derivate, von A. Claus und E. Stapelberg (*Lieb. Ann.* 274, 285—304). Aus *o*-Acettoluid entsteht durch Behandlung in Eisessiglösung mit Chlorkalklösung neben einem Dichlorproduct (s. unten) das *p*-Chlor-*o*-acettoluid²⁾ vom Schmp. 140° , und daraus durch Entacetyliren das *p*-Chlor-*o*-toluidin²⁾ vom Sdp. 246° und Schmp. 16° , welches nach Sandmeyer's Methode in *p*-Chlor-*o*-tolunitril³⁾ übergeht. Letzteres ist mit Dampf flüchtig, schmilzt bei 67° und wird durch Alkali verseift zu *p*-Chlor-*o*-toluylsäure, welche bei 172° (nicht 130° , siehe Krüger, *diese Berichte* 18, 1758 und das folgende Ref.) schmilzt, durch Chamäleon oder Salpetersäure zu *p*-Chlorphtalsäure (Schmp. 147°) oxydirbar ist und die krystallisirten Salze $\text{AK} + \text{H}_2\text{O}$, $\text{A}_2\text{Ca} + 3 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{A}_2\text{Ba} + 4 \text{H}_2\text{O}$, ferner das Amid vom Schmp. 183° und den Aethyl ester $\text{C}_7\text{H}_5\text{ClCO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ vom Sdp. 258° liefert. — Das oben erwähnte Dichlorproduct ist *a, o-p*-Dichlor-*o*-acettoluid⁴⁾ vom Schmp. 186° , aus welchem, wie zuvor, *a, o-p*-Dichlor-*o*-toluidin⁴⁾, Schmp. 53° , *a, o-p*-Dichlor-*o*-tolunitril, Schmp. 92° , und *a, o-p*-Dichlor-*o*-toluylsäure, Schmp. 181° , bereitet wird. — Nitrirung des *p*-Chlor-*o*-toluidins: wird das Nitrat dieser Base, welches bei 183° unter Zerfall schmilzt, in 16—17 Th. Schwefelsäurehydrat unter Eiskühlung gelöst und nach einstündigem Stehen auf Eis gegossen, so erhält man quantitativ *a, m*-Nitro-*p*-chlor-*o*-toluidin⁵⁾ in gelben Nadeln vom Schmp. 128° ; löst man dagegen das Nitrat in 25 Th. einer 66procentigen Schwefelsäure und giesst die Lösung nach 6 Stunden auf Eis, so fällt zunächst das bei 128° schmelzende Nitroproduct, während nach darauffolgender, annähernder Absättigung mit Alkali ein zweites Product, das *a, o*-Nitro-*p*-chlor-*o*-toluidin⁵⁾ sich abscheidet, welches nach dem Reinigen in gold-

1) Fortsetzung von diesen Berichten 25, Ref. 627.

2) NH_2 bei 1.

3) CN bei 1.

4) NH_2 bei 1.

5) NH_2 bei 1.

glänzenden Blättchen vom Schmp. 118—119⁰ anschießt. Die Acetylverbindung der letzteren Base wird in röthlichen Nadeln vom Schmp. 187⁰ beim Nitriren des *p*-Chlor-*o*-acettoluids gewonnen. Aus den beiden erwähnten Nitrochlorotoluidinen wurden in üblicher Weise folgende Derivate bereitet: *a, o*-Nitro- resp. *a, m*-Nitro-*p*-chlor-*o*-tolu-nitril¹⁾ vom Schmp. 140 resp. 86⁰; *a, o*-Nitro- resp. *a, m*-Nitro-*p*-chlor-*o*-toluylsäure vom Schmp. 189 resp. 193⁰. — Die letztere Säure vom Schmp. 193⁰ ($\text{CO}_2\text{H} : \text{CH}_3 : \text{Cl} : \text{NO}_2 = 1 : 2 : 4 : 5$) entsteht neben einer isomeren *m*-Nitro-*p*-chlor-*o*-toluylsäure ($\text{CO}_2\text{H} : \text{CH}_3 : \text{NO}_2 : \text{Cl} = 1 : 2 : 3 : 4$) vom Schmp. 186⁰ beim Nitriren der *p*-Chlor-*o*-toluylsäure. Diese beiden Isomeren werden durch die Magnesiumsalze getrennt, von denen dasjenige der (3)-Nitrosäure das löslichere ist; letztere bildet die Salze $\text{R} \cdot \text{K} + \text{H}_2\text{O}$ und $\text{R}_2\text{Mg} + 5 \text{H}_2\text{O}$, während die (5)-Nitrosäure (Schmp. 193⁰) die Salze $\text{R} \cdot \text{K} + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ und $\text{R}_2\text{Mg} + 4 \text{H}_2\text{O}$ liefert. — Durch weiteres Nitriren (bei 160⁰) der *p*-Chlor-*o*-toluylsäure wird *m-a, m*-Dinitro-*p*-chlor-*o*-toluylsäure²⁾ vom Schmp. 212⁰ gewonnen. — Aus *a, m*-Nitro-*p*-chlor-*o*-toluylsäure und Anilin wird bei 160—170⁰ quantitativ *a, m*-Nitro-*p*-anilido-*o*-toluylsäure (orangerothe Nadeln vom Schmp. 223⁰) erhalten.

15. Ueber die Monochlorderivate des *o*-Xylols und ihre Beziehungen zu den Chlor-*o*-toluylsäuren, von Ad. Claus und R. Bayer (*Lieb. Ann.* 274, 304—311). Wegen der im vorangehenden Referat erwähnten irrthümlichen Angabe Krüger's über den Schmp. der *p*-Chlor-*o*-toluylsäure haben Verf. die ganze Untersuchung des genannten Verf. (*diese Berichte* 18, 1755) wiederholt. Dabei hat sich ergeben, dass sämtliche Angaben correct sind bis auf den einen Punkt, dass er die beiden Chlor-*o*-toluylsäuren, welche durch Oxydation des bei 191⁰⁵ siedenden *p*-Chlor-*o*-xylols entstehen, mit einander wechselt hat. Die beiden Säuren werden durch ihre Kalksalze getrennt; von denen das leichter lösliche (a) mit $3 \text{H}_2\text{O}$, das schwerer lösliche (b) mit $2 \text{H}_2\text{O}$ krystallisirt; die aus (a) abgeschiedene Säure ist *p*-Chlor-*o*-toluylsäure³⁾ vom Schmp. 170⁰ (nicht 130⁰); die aus (b) isolirte ist *a, m*-Chlor-*o*-toluylsäure¹⁾ und schmilzt bei 130⁰ oder, aus Chlor und *o*-Toluylsäure bereitet, bei 137⁰. Beim Chloriren der *o*-Toluylsäure tritt überdies *m*-Chlor-*o*-toluylsäure ($\text{CO}_2\text{H} : \text{CH}_3 : \text{Cl} = 1 : 2 : 3$) vom Schmp. 156⁰ auf. Gabriel.

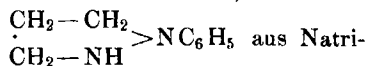
Ueber die Einwirkung von Thionylchlorid auf Säureamide, von A. Michaelis und H. Siebert (*Lieb. Ann.* 274, 312—315). Die Reaction führt nicht, wie bei den Aminen, zu Thionylverbindungen, vielmehr entsprechend der Gleichung $\text{RCONH}_2 + \text{SO}_2\text{Cl}_2 = \text{RCN} + \text{SO}_2 + 2\text{HCl}$ zu Nitrilen: auf diesem Wege konnten

1) CN bei 1. 2) CO_2H bei 1. 3) CO_2H bei 1.

z. B. Acet-, Propion-, Benz- und *m*-Nitrobenzamid in Aceto-, Propio-, Benzo- und *m*-Nitrobenzonnitril verwandelt werden. Dagegen versagte die Reaction beim *m*-Amidobenzamid.

Gabriel.

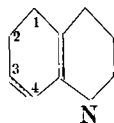
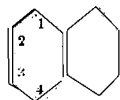
III. Ueber Synthesen vermitteltst Natriumphenylhydrazins, von A. Michaelis ¹⁾. 5. Ueber das Phenylpyrazolidin, von A. Michaelis und O. Lampe (*Lieb. Ann.* 274, 316—331). Zur Ergänzung der vorläufigen Mittheilung in *diesen Berichten* 24, 3738 über die Darstellung der genannten Base



umphenylhydrazin in Trimethylenbromid sei Folgendes nachgetragen. Salze der Base: $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{N}_2 \cdot \text{HCl}$, Schmp. 167—168° unter Zerf., $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{N}_2\text{HBr}$, Schmp. 147°; $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_7$, Schmp. 102° unter Zerf. Das Benzoylphenylpyrazolidin schmilzt bei 79°, das Acetylphenylpyrazolidin siedet bei 231—232° [110 mm]. Benzylidenpyrazolidin, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}:\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}_2$, ist ein Oel vom Sdp. 280—290°. Phenylpyrazolidin wird 1) durch Phenylcyanat in Diphenylpyrazolidinsemicarbazid, $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}$, Schmp. 114°, durch Phenylsenföl in die entsprechende Sulfoverbindung vom Schmp. 164—165°, durch Jodmethyl und Kali in Phenylmethylpyrazolidin, $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N}_2\text{CH}_3$, Sdp. 175—180° [90 mm] und durch Benzylchlorid und Alkali in Phenylbenzylpyrazolidin, $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N}_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_7$, vom Sdp. 225° [40 mm] übergeführt.

Gabriel.

Ueber die Constitution der Ringsysteme, von W. Marckwald (*Lieb. Ann.* 274, 331—376). Im Anschluss an seine Bemerkungen über die Chinolinringbildung aus aromatischen Aminen (*diese Berichte* 23, 1015) führt Verf. eine weitere Reihe von Thatsachen an, welche nur mit der Kekulé'schen Benzoltheorie und den aus ihr sich ergebenden Naphtalin- und Chinolinformeln



vereinbar sind: er hat nämlich gefunden, dass die Orthostellungen 1.2 und 3.4 von der Orthostellung 2.3 im Naphtalin und Chinolin wesentlich verschieden sind, und setzt auseinander, dass dieser Unterschied von der Kekulé'schen Benzoltheorie geradezu gefordert wird, während er mit den anderen Theorien in Widerspruch steht. Ferner wird gezeigt, dass eben jene Thatsachen die Existenzfähigkeit von Parabindungen in Benzolderivaten, die bisher noch nirgends nachgewiesen ist, sehr unwahrscheinlich machen. — Aus dem experimentellen Theile der Abhandlung sei Folgendes angeführt:

¹⁾ Vgl. diese Berichte 22, Ref. 710.

A. *Ueber Derivate der Toluylendiaminsulfosäure* (gemeinsam mit L. Berndt). Durch Reduction der Dinitrotoluolsulfosäure, $(\text{CH}_3^{(1)} \text{NO}_2^{(2)} \text{SO}_3\text{H}^{(4)} \text{NO}_2^{(6)})$, mit Schwefelammonium nach Schwannert (*diese Berichte* 10, 28) wurde nicht die Diamidosäure, sondern die Amidonitrotoluolsulfosäure erhalten, welche sich in 102.7 Th. Wasser von 19° löst, die Salze AK , $\text{A}_2\text{Ba} + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, A_2Ca und $\text{AAg} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ liefert und durch Zinn und Salzsäure zur Diamidotoluolsulfosäure reducirt wird. Letztere wird 1) durch die Skraup'sche Reaction in *o*-Methyl-*m*-amidochinolin-*ana*-sulfosäure, $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$, verwandelt, welche aus heissem Wasser in gelbrothen Nadeln anschießt und die Salze ANa , $\text{A}_2\text{Ba} + 2\text{H}_2\text{O}$, A_2Ca , $\text{AAg} + 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{A}_2\text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$ giebt; 2) durch die Doebner-Miller'sche Reaction (Paraldehyd und Salzsäure) in *o*-Methyl-*m*-amidochinaldin-*ana*-sulfosäure, $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{SO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$, übergeführt, welche aus heissem Wasser in hellgelben Nadeln anschießt und die Salze AK , ANa , $\text{A}_2\text{Ba} + 4\text{H}_2\text{O}$, A_2Ca , AAg , A_2Pb und $\text{A}_2\text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$ giebt. Werden diese beiden Chinolinderivate



von Neuem der Skraup'schen oder Doebner-Miller'schen Reaction unterworfen, so bleiben sie unverändert, weil zwischen 2.3 einfache Bindung vorhanden, also ein neuer Chinolineringschluss nicht möglich ist.

B. *Ueber Derivate der Toluylendiamincarbonsäure* (gemeinsam mit M. Busse). Die genannte Säure, $(\text{CH}_3^{(1)} \text{NH}_2^{(2)} \text{CO}_2\text{H}^{(4)} \text{NH}_2^{(6)})$, krystallisirt mit $1\text{H}_2\text{O}$; sie wird 1) durch die Skraup'sche Reaction in *o*-Methyl-*m*-amidochinolin-*ana*-carbonsäure, $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2 + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, verwandelt, welche sich gegen 270° zersetzt, mit Säuren krystallisirte Salze liefert, ein Monacetylproduct (Schmp. noch nicht bei 300°) giebt und durch Hitze in CO_2 und *m*-Amido-*o*-methylchinolin (Schmp. 129°) zerfällt; 2) durch die Doebner-Miller'sche Reaction geht die Diamidotoluylsäure in *m*-Amido-*o*-methylchinaldin-*ana*-carbonsäure (goldgelbe Kryställchen aus verdünnter Essigsäure) über, welche Salze mit Säuren und mit Silber giebt und durch Erhitzen *m*-Amido-*o*-methylchinaldin vom Schmp. 104° liefert.

C. *Benzo-p-Phenanthrolin*, $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{N}_2$, wurde nach Skraup's Verfahren aus $\alpha_1\alpha_2$ -Naphtylendiamin in Tafeln oder Nadeln vom Schmp. 160° gewonnen und lieferte krystallisirte Salze, z. B. ein Pikrat vom Schmp. 256° .

D. *Zur Kenntniss der Bayer'schen Chinolinsynthese* (gemeinsam mit C. Schmidt). Die genannte Synthese versagt beim *p*-Phenylen-diamin; letzteres geht nämlich beim Erhitzen mit Acetylaceton auf 120° in *p*-Phenylen-diimidopropylmethylketon, $C_6H_4[N : C(CH_3)CH_2COCH_3]_2$, (aus verdünntem Alkohol in Blättchen vom Schmp. 175°) über, welches sich nicht weiter zu einem Chinolinderivat condensiren lässt. — Dagegen konnte das analog erhältliche *m*-Phenylen-diimidopropylmethylketon (Schmp. 135°) durch Schwefelsäure oder Eisessig unter Austritt von 1 Mol. Acetylaceton zu Amido- $\alpha\gamma$ -dimethylchinolin, $C_{11}H_{12}N_2$, condensirt werden, welches ein Oel darstellt, ein krystallisirtes Hydrat (+ 2 H_2O) liefert, durch längeres Erhitzen auf 120° in eine ligroinlösliche, instabile Modification vom Schmp. $94-100^{\circ}$ übergeht, gelbe bis rothe Salze (z. B. ein Pikrat vom Schmp. $215-217^{\circ}$) liefert, ein Monoacetylproduct (Schmp. 212°) giebt, sich mit Phenyl- resp. *p*-Tolylsenföhl zu Phenyl- resp. *p*-Tolyl- $\alpha\gamma$ -dimethylchinolythioharnstoff (Schmp. $173-174^{\circ}$ resp. 142°) umsetzt und durch die Skraup'sche Reaction in $\alpha\gamma$ -Dimethylphenantrolin, $C_{14}H_{12}N_2$, (aus Ligroin in Krystallen vom Schmp. $106-107^{\circ}$) verwandelt wird, dessen Platinsalz, RH_2PtCl_6 , Krystallwasser enthält und dessen Pikrat, $R.C_6H_5N_3O_7$, bei 230° zu zerfallen beginnt.

Gabriel.

Ueber einige Abkömmlinge des Licareols, von Ph. Barbier (*Compt. rend.* 116, 883—884). Zur Ergänzung seiner älteren Angaben (*diese Berichte* 25, Ref. 463) theilt Verf. Folgendes mit. Aus Licareol und Brom erhält man $C_{10}H_{18}Br_4O$ als farblose, zähe Flüssigkeit. Durch Oxydation des Licareols, $C_{10}H_{18}O$, mit Chromsäure entsteht neben Ameisensäure, Essigsäure und etwas *i*-Buttersäure Licareal, $C_{10}H_{16}O$, ein farbloses, citronenähnlich riechendes Oel, welches bei $118-120^{\circ}$ und 20 mm Druck unzersetzt, bei $224-226^{\circ}$ und 760 mm Druck unter Zerfall siedet, $d_{0^{\circ}} = 0.9119$ und $n_D = 1.4736$, $n_D = 1.4907$ bei 17.8° zeigt, mit Natriumbisulfit eine krystallisirte Verbindung liefert, ammoniakalische Silberlösung reducirt und ein Oxim, $C_{10}H_{17}NO$ (flüssig, gegen 150° [15 mm] unter geringem Zerfall siedend) giebt. Letzteres wird durch Essigsäureanhydrid in das Nitril, $C_{10}H_{15}N$, (Sdp. $137-138^{\circ}$ [15 mm]) verwandelt, welches sich zu Licarinsäure (acide licarique), $C_{10}H_{10}O_2$, ein stark und unangenehm riechendes, wenig wasserlösliches Oel, verseifen lässt. — Verf. schliesst aus seinen Beobachtungen, dass im Licareol, $C_9H_{15}.CH_2OH$ der Rest C_9H_{15} zwei Aethylenbindungen aufweist und somit das Licareol einen Alkohol mit offener Kette darstellt.

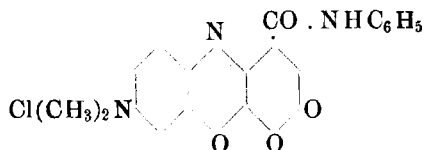
Gabriel.

Ueber Licaren aus Licareol, von Ph. Barbier (*Compt. rend.* 116, 993—994). Licaren $C_{10}H_{16}$, welches aus dem Licareol (*diese Berichte* 25, Ref. 463) durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid bei 150° unter Wasseraustritt entsteht, riecht angenehm, ist eine leicht

bewegliche Flüssigkeit vom Sdp. 176—178^o, $d_{0,6} = 0.8445$ und $n_r = 1.4741$, $n_b = 1.4922$ bei 17^o, hat $[\alpha]_D = +7^{\circ}51$, giebt ein flüssiges und ein festes (Schmp. 103—104^o) Tetrabromid, wird durch Chromsäure zu Terpenyl- und Essigsäure oxydirt und vereinigt sich mit 2 HCl zu $C_{10}H_{18}Cl_2$ (Sdp. ca. 155^o [39 mm], $d_{0,6} = 1.0446$, $n_r = 1.4819$, $n_b = 1.4948$ bei 15^o4), welch' letzteres auch aus Licareol und Chlorwasserstoff bereitet werden kann. Licaren und Nitrosylchlorid geben ein krystallisiertes Product $C_{10}H_{16}(NOCl)$, welches durch alkoholisches Kali in Nitrosolimonen oder Carroxim vom Schmp. 72^o übergeht. Licaren gehört also in die Limonenreihe.

Gabriel.

Ueber die Constitution des Gallusblaus oder Tanninindigos, von P. Cazeneuve (*Compt. rend.* 116, 884—887). Der genannte Farbstoff wird nach dem Patent von Durand und Huguenin (1889) dargestellt, indem man Nitrosodimethylanilin auf das Product aus Anilin und Tannin, d. i. Gallanilid (vergl. Cazeneuve, *diese Berichte* 26, Ref. 313) einwirken lässt; hierbei entsteht zunächst ein olivengrüner, wasser- und alkaliumlöslicher Farbstoff, welcher nach dem Verf. die Constitution



besitzt; derselbe verwandelt sich durch Erhitzen mit Alkohol und Natriumbisulfit in das lösliche Product (Gallusblau), indem die beiden Chinonsauerstoffe zu 2 Hydroxylgruppen reducirt werden und ausserdem eine SO_3Na -Gruppe an denselben Benzolring tritt. Der Farbstoff ist also dem Gallocyanin verwandt.

Gabriel.

Ueber die Chloramine, von A. Berg (*Compt. rend.* 116, 887 bis 889). Anlässlich der einschlägigen Untersuchungen von Seliwanow (*diese Berichte* 25, 3622; 26, 423) theilt Verf. Folgendes mit: Methylchloramin entsteht aus Natriumhypochlorit und salzsaurem Methylamin, verbleibt grossentheils in der Lösung, geht mit dem ersten Destillat über, ist eine farblose Flüssigkeit, riecht ausserordentlich stechend und löst sich in etwa 10 Volumen Wasser auf. Dimethylchloramin wird analog bereitet, ist eine stechend riechende Flüssigkeit vom Sdp. 46^o (765 mm) und $d_{0,6} = 0.986$, löst sich in etwa 8 Volumen Wasser, und liefert, wenn man es in Alkohol mit Cyankalium kocht, Dimethylcyanamid, eine wasserlösliche Flüssigkeit vom Sdp. 163.5^o (760 mm) und Tetramethylharnstoff, eine gegen 168^o siedende Flüssigkeit. Aehnlich lassen sich die entsprechenden Verbindungen der Aethylreihe bereiten (vergl. auch loc. cit.). — Mit Jodkalium setzen sich die Chloramine und zwar besonders leicht

die niedrigen, wasserlöslichen Glieder der Reihe zu den entsprechenden Jodverbindungen um: so erhält man aus einer Methylchloraminlösung mittels Jodkaliumlösung eine wenig beständige, kastanienbraune Fällung, welche anscheinend Methyljodamin darstellt. — Gegenüber der Annahme Seliwanow's (loc. cit.), der die betr. chlorirten Derivate der Amine und Amide als Unterchlorigsäureester (Chloryle) auffasst, weil sie, mit Säuren destillirt, Unterchlorigsäure liefern, bemerkt Verf., dass eine derartige Umsetzung bei dem Amyldichloramin und Diamylchloramin jedenfalls nicht eintritt.

Gabriel.

Bornylate des Bromals, $\text{CBr}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{OC}_{10}\text{H}_{17}$, hat J. Minguin (*Compt. rend.* 116, 889—891) in Anlehnung an die Darstellung der entsprechenden Chloralderivate (*diese Berichte* 24, Ref. 187) bereitet, indem er 10 g des betreffenden Borneols mit 20 g Bromal einige Minuten lang auf dem Wasserbade erhitzte, das beim Erkalten erstarrte Product in Aether löste, die Lösung mit Wasser wusch, trocknete und dann verdunsten liess; sie zeigen folgende Eigenschaften:

		Schmp.	$[\alpha]_D$
Bornylat aus	α -Camphol	105—109°	+ 52.4°
»	» α - »	105—109°	— 52.4°
»	» $\alpha\alpha$ - » (racemisch)	79—82°	0°
»	» $\alpha\beta$ - »	zähflüssig	— 3.4°
»	» β -Isocamphol	52—55°	— 53.6°

Gabriel.

Zur Kenntniss der Auramine, von A. Stock (*Journ. f. prakt. Chem.* 47, 401—413). Die vorliegenden Versuche liefern den Nachweis von dem Vorhandensein eines Amidwasserstoffatoms im Phenylauramin. Die Auramine sollen sich demgemäss von den Triphenylmethanfarbstoffen dadurch ableiten, dass einer der Benzolkerne durch eine Amidgruppe ersetzt ist. Die Farbe hängt von der Basicität des eingetretenen Amidrestes ab; sie ist bei stark basischen Resten gelb und geht mit der Abnahme der Basicität durch Gelbroth in Roth über. Durch Einführung eines Säurerestes geht die Farbe in Violetblau über. Zweifach substituirtte Auramine werden durch Säuren und Alkalien in Keton und secundäres Amin gespalten, durch trocknes Ammoniak in Auramin und secundäres Amin, durch wässriges Ammoniak theils wie durch Alkalien, theils wie durch trocknes Ammoniak und zwar in letzterem Sinne um so mehr, je basischer der Amidrest ist. Acetylphenylauramin, aus Phenylauramin (*diese Berichte* 20, 2850) und Essigsäureanhydrid hergestellt, wird aus Chloroformlösung durch Petroläther amorph gefällt und lässt sich zu einem dunkeln, metallisch glänzenden Pulver verreiben. Methylphenylauramin wurde aus Phenylauramin und Jodmethyl und aus

Tetramethyldiamidobenzophenon, Methylanilin und Phosphoroxychlorid hergestellt, und zwar in Form eines hellrothen, amorphen Pulvers; identisch mit dem Methylphenylauramin des Patentes 44077 (*diese Berichte* 21, Ref. 768). Diphenylauramin wurde durch Condensation von Dimethylamidobenzodiphenylamid mit Dimethylanilin hergestellt; Pentamethylenauramin durch Behandlung von Tetramethyldiamidobenzophenonchlorid mit Piperidin.

Schotten.

Zur Kenntniss der γ -Bromnicotinsäure, von Ad. Claus und E. Pichlau (*Journ. f. prakt. Chem.* 47, 414—420). Die bei 183° schmelzende γ -Bromnicotinsäure (*diese Berichte* 25, Ref. 422) krystallisirt aus Wasser mit 2 Mol. aq., welche nicht im Exsiccator, sondern erst beim Erhitzen entweichen. Die wasserfreie Säure sublimirt ohne Zersetzung. Eine Anzahl von Salzen der Säure wird beschrieben. Die bei 275° schmelzende, loc. cit. als β -Bromnicotinsäure angesprochene Substanz hat sich als das bromwasserstoffsäure Salz der Nicotinsäure ausgewiesen; eine directe Bromirung der Nicotinsäure ist auch bei den wiederholten Versuchen nicht gelungen. Die loc. cit. als β - γ -Dibromnicotinsäure angesprochene, bei 243° schmelzende Substanz ist bromwasserstoffsäure γ -Bromnicotinsäure. Mit diesen Ergebnissen wird der damals geführte Nachweis der γ -Stellung des Broms in dem in Rede stehenden Bromchinolin hinfällig.

Schotten.

Zur Kenntniss der gemischten fettaromatischen Ketone, von Ad. Claus (*Journ. f. prakt. Chem.* 47, 420—425). Methyl-*o*-cymylketon, Sdp. 256—260°, wird von Kaliumpermanganatkali zu *o*-Cymylglyoxylsäure, von kalter verdünnter Permanganatlösung zu der mit Wasserdampf flüchtigen *o*-Cymylcarbonsäure, Schmp. 89°, oxydirt, neben welcher sich auch die bei der Oxydation in der Wärme reichlicher auftretende Methylisophtalsäure bildet. Baryum- und Calciumsalz der *o*-Cymylcarbonsäure, in Wasser leicht löslich, krystallisiren mit 2 Mol. aq. *o*-Cymylacetamid, aus dem Keton durch Erhitzen mit Schwefelammonium dargestellt, krystallisirt aus Wasser in Nadeln, Schmp. 112°. Die durch Verseifen des Amids gewonnene *p*-Methyl-*m*-propylphenylessigsäure wurde nur als Oel erhalten. Aethyl-*o*-Cymylketon ist eine bei 266—269°, Propyl-*o*-Cymylketon eine bei 285—287° siedende Flüssigkeit. Die Oxime der beschriebenen Ketone wurden nur in der Form dickflüssiger Oele erhalten.

Schotten.

Zur Kenntniss der Oxychinoline, von Ad. Claus und H. Howitz (*Journ. f. prakt. Chem.* 47, 426—438). *o*-Oxychinolin-bromäthylat, krystallisirt aus Wasser, in welchem es leicht löslich ist, mit 2½ aq.; wasserfrei schmilzt es bei 166°. Silberoxyd und heisses, wässriges Alkali verwandeln es in das in dunkelgranatrothen Tafeln oder Säulen mit 1 aq. krystallisirende, in Aether unlösliche *o*-Oxy-

chinolin-äthoxyhydrat. Ungenügende Mengen Alkali liefern ein intermediäres Product (vergl. *diese Berichte* 25, Ref. 423). *o*-Oxychinolinchlorbenzylat bildet sich schwieriger, als die Jod- und Bromalkylate der einfacheren Alkyle. Nach Abgabe von 1 Mol. aq. schmilzt es bei 182°. Das *o*-Oxychinolin-benzyloxyhydrat und das intermediäre Product werden auf dem eben angegebenen Wege hergestellt. Entgegen früheren Beobachtungen (loc. cit.) wird jetzt festgestellt, dass die α - oder β -Stellung des Hydroxyls im Benzolkern für die Bildung quaternärer Ammoniumhydroxyde ohne Belang ist. *ana*-Oxychinolin, ein gelbliches, krystallinisches Pulver, das gegen 224° schmilzt, wurde sowohl durch Schmelzen der *ana*-Sulfosäure mit Kali, als durch Diazotiren und ferner durch Erhitzen des *ana*-Amidochinolins mit Salzsäure im Rohr hergestellt. Das *ana*-Oxychinolin-Jodmethylat, Schmp. 224°, wird von Alkali und von Silberoxyd in das in Aether unlösliche, aus Wasser und verdünntem Alkohol in dunkelrothen Krystallen ausfallende *ana*-Oxychinolin-methoxyhydrat übergeführt. Die frühere Angabe (*diese Berichte* 25, Ref. 423 und 516), wonach das *ana*-Oxy-*p*-chlorchinolinjodmethylat durch Alkali in eine in Aether lösliche Ammoniumbase übergeführt wird, wird jetzt als irrhümlich widerrufen. Das aus dem *B*- α -Nitroisochinolin (Ref. S. 275) erhaltliche Oxyisochinolin scheint mit dem aus der Isochinolinsulfosäure I erhaltenen Oxyisochinolin I identisch zu sein; es wird gegenwärtig noch näher untersucht. Schotten.

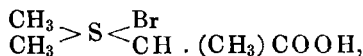
Zur Kenntniss des Papaverinäthylbromids, von Ad. Claus (*Journ. f. prakt. Chem.* 47, 523—531). Neue, von Beckenkamp ausgeführte Krystallmessungen ergaben die Richtigkeit der von v. Foullon (*Monatsh. f. Chem.* 10, 684) mitgetheilten Bestimmungen. Die aus dem Jodmethylat mit Hülfe von Silberoxyd oder Alkali hergestellte, in Aether unlösliche Ammoniumbase scheint unter der Einwirkung von kaltem Alkali — vielleicht unter Wasserabgabe — in eine in Aether lösliche Form überzugehen, welche durch Wasser wieder in die erste Form zurückgeführt wird; und der Verf. hofft, »jetzt endlich das so lange vergeblich gesuchte Ideal von quaternären Ammoniumbasen gefunden zu haben, an denen sich der Uebergang der einen, in Wasser löslichen Form — als Ammoniumhydroxyd — in die andere, in Aether lösliche Form — als Alkylammonium — direkt, vorwärts und rückwärts, geradezu von selbst vor Augen führt«. (Vergl. auch die Angaben von Goldschmidt und Stransky, *diese Berichte* 22, Ref. 755.) Mit den vorliegenden Beobachtungen bezeichnet der Verf. nun auch die frühere, von ihm aus der unrichtigen Voraussetzung über den Vorgang der Verseifung abgeleitete Schlussfolgerung als hinfällig geworden, dass in Betreff der Verseifung seiner Alkylate durch Alkalien das Papaverin in demselben Sinne

functionire, wie die Chinaalkaloide, das Narceïn und das Isochinolin. Damit soll indess nicht der genetische Zusammenhang von Isochinolin und Papaverin in Abrede gestellt werden. Schotten.

Ueber Homoterephtalsäure, von M. Fileti und G. Baldracco (*Journ. f. prakt. Chem.* 47, 532—534). Entgegen der Erfahrung von Mellinghoff (*diese Berichte* 22, 3207) erhält man durch Verseifen von *p*-Cyanbenzylcyanid mit Salzsäure im Rohr bei 130° dieselbe, bei 237° schmelzende Homoterephtalsäure, wie durch Oxydation von Homocuminsäure mit Salpetersäure. Daneben entstand nur eine geringe Menge einer in Wasser sehr wenig löslichen, bei 281° schmelzenden Substanz, deren Zusammensetzung nicht festgestellt werden konnte. Schotten.

Ueber einige isomere Thetine. I. Methyläthylthetin, von G. Carrara (*Atti d. R. Acc. Lincei Rndet.* 1893, I. Sem. 180 bis 186). Thetine entstehen durch Addition von organischen Sulfiden an Monohalogenfettsäuren. Methyläthylsulfid und Monobromessigsäure vereinigen sich in der Kälte zu Methyläthylthetinbromid; die anfangs entstandene, syrupartige Flüssigkeit geht unter Aether in grosse, rhomboëderähnliche Krystalle über. Dieselben sind sehr zerfliesslich und schmelzen bei 84°. Das entsprechende Platinsalz (Schmp. 167°) wird aus der Lösung des Chlorids durch eine alkoholisch-ätherische Platinchloridlösung gefällt und krystallisirt trimetrisch a:b:c=0.9462 : 1 : 1.0133. Das Hydrat, $\text{C}_2\text{H}_5 > \text{S} < \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_2 \text{COOH} \end{matrix}$ ist sehr zersetzlich und nicht isolirbar; wird seine wässrige Lösung in vacuo eingedampft, so erhält man zerfliessliche, neutral reagirende Krystalle von der Formel $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{SO}_2$; dieselben entstehen also aus dem Hydrat durch Anhydridbildung. Dass dieselbe in einem Molekül vor sich geht, also eine innere ist, beweisen die in wässriger Lösung und in Eisessig ausgeführten kryoskopischen Moleculargewichtsbestimmungen, welche die oben angegebene Formel bestätigen. Foerster.

Ueber einige isomere Thetine. II. Dimethyl- α - und β -propionylthetin, von G. Carrara (*Atti d. R. Acc. d. Lincei Rndet.* 1893, I. Sem. 223—228). Mit gleicher Leichtigkeit wie Methyläthylsulfid und Monobromessigsäure (vgl. das vorhergehende Referat) vereinigen sich auch Dimethylsulfid und α -Brompropionsäure zu dem Bromid des Dimethyl- α -propionylthetins,



welches zerfliessliche, rechtwinkelige Tafeln vom Schmp. 84—85° bildet. Das entsprechende Platinsalz krystallisirt mit 2 Mol. Wasser, welche nur schwer in vacuo über Schwefelsäure auszutreiben sind; das Salz erweicht bei 70° und schmilzt bei 105—106°. Bei seiner

Darstellung muss die Lösung des Chlorids eingedunstet werden; hierbei zersetzt sich dieses theilweise in Kohlensäure und Dimethyläthylsulfinchlorid, dessen Platinsalz dann neben dem oben beschriebenen entsteht und von diesem auf Grund seiner Schwerlöslichkeit in Wasser getrennt wird, während das Platinsalz des Thetins in Wasser ausserordentlich löslich ist und nur aus mit Alkohol versetztem Wasser krystallisirt. An Stelle des Hydrates erhält man aus dem Bromid auch hier in krystallisirter Form das Anhydrid, $C_5H_{10}SO_2$, welches gleich dem isomeren Methyläthylthetin zerfließlich ist. — β -Brompropionsäure vereinigt sich mit Dimethylsulfid nur bei längerem Kochen; das Dimethyl- β -propionylthetinbromid krystallisirt aus Alkohol in Nadeln vom Schmp. 115° , welche weit weniger zerfließlich sind, als die beiden vorher beschriebenen Isomeren. Das Platinsalz ist wasserfrei und bildet Nadeln vom Schmp. 184° ; das Hydrat oder ein entsprechendes Anhydrid konnte hier nicht krystallisirt erhalten werden; an ihrer Stelle entsteht eine dicke, ölige Flüssigkeit, welche beim Stehen über Schwefelsäure unter Abspaltung von Essigsäure theilweise verharzt.

Foerster.

Ueber die Platopyrazolverbindungen, von L. Balbiano (*Atti d. R. Acc. d. Lincei Rend.* 1893, I. Sem. 197—201). 1-Aethyl-3, 5-dimethylpyrazol (erhalten aus der Silberverbindung des 3, 5-Dimethylpyrazols mit Jodäthyl und reinem, trockenem Aether im Rohr bei 100°) giebt ein in gelbrothen, prismatischen Nadeln krystallisirendes Platinsalz (Schmp. 173°), welches bei andauerndem Erhitzen auf 170° 4 Mol. Salzsäure verliert und in Dichlorplatoäthyldimethylpyrazol übergeht. Diese Reaction (vergl. *diese Berichte* 26, Ref. 185) ist also auch solchen Pyrazolen, deren Imidwasserstoff durch Alkylreste ersetzt ist, eigenthümlich und ganz allgemein für alle Pyrazolbasen. Die oben genannte Dichlorplatoverbindung entsteht auch, wenn man die freie Base mit einer wässrigen Lösung von Natriumplatinchlorid andauernd kocht. Eine entsprechende Reaction tritt ein für das 1-Phenyl-3-methylpyrazol, während das an Stelle 4 methylirte Phenylpyrazol durch Natriumplatinchlorid nicht in die zugehörige Dichlorplatoverbindung übergeht; hierdurch findet die schon früher (*diese Berichte* 24, Ref. 907) gemachte Beobachtung wiederum ihre Bestätigung, dass an der vierten Stelle substituirte Pyrazole durch Natriumplatinchlorid nicht in Dichlorplatoverbindungen verwandelt werden können.

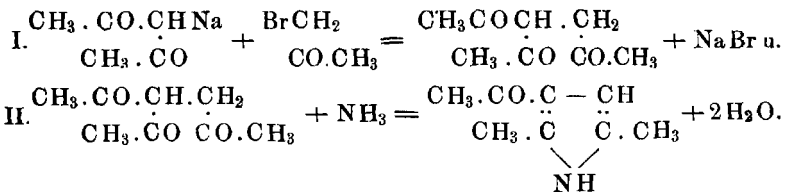
Foerster.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf Aethylenchlorhydrin, von U. Alvisi (*Atti d. R. Acc. d. Lincei Rend.* 1893, I. Sem. 219 bis 223). Kocht man Aethylenchlorhydrin mit Phenylhydrazin in benzolischer Lösung mehrere Stunden am Rückflusskühler, so geht eine complexe Reaction vor sich. Ein Theil derselben lässt sich

durch die Gleichung wiedergeben: $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CH}_2\text{OH} + 3 \text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{H}_3 = \text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{H}_3 \cdot \text{HCl} + 2 \text{H}_2 + (\text{CH} = \text{N} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5)_2$. Es entsteht also das Osazon des Glyoxals; der frei werdende Wasserstoff führt einen Theil des Phenylhydrazins in Ammoniak und Anilin über. Erhitzt man das durch Abdestilliren vom Benzol befreite, rohe Reactionsproduct auf $120^\circ - 140^\circ$, so entweichen grosse Mengen von Stickstoff und als einzige Reactionsproducte sind Anilin und Ammoniak zu fassen. Es wird daran erinnert, dass E. Fischer (*diese Berichte* 11, 613) bei der Einwirkung vom Bromäthyl auf Phenylhydrazin u. A. auch das Osazon des Diacetons erhielt.

Foerster.

Einwirkung des Acetylacetons auf Bromaceton bei Gegenwart von Natriumalkoholat, von G. Magnanini (*Atti d. R. Acc. d. Lincei Rend.* 1893, I. Sem. 270—275). Lässt man Acetylaceton und Bromaceton bei Gegenwart von Natriumalkoholat in alkoholischer Lösung auf einander einwirken, so erfolgt die Reaction schon in der Kälte und wird durch kurzes Erwärmen am Rückflusskühler vollendet. Es entsteht ein dickes Oel, welches beim Destilliren sich zum grossen Theil zersetzt. Wird das hierbei erhaltene Destillat oder auch das rohe Oel mit starker Ammoniakflüssigkeit 2—3 Stunden im Rohr bei 180° behandelt, so lässt sich durch Wasser aus der dabei resultirenden, harzigen Masse eine Substanz vom Schmp. 94° ausziehen. Dieselbe ist identisch mit dem durch Einwirkung von Ammoniak auf Dehydrodiacetylävalinsäure entstehenden Körper $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{NO}$ (siehe *diese Berichte* 25, Ref. 639). Derselbe ist seiner Entstehung bei obiger Reaction nach als $\alpha\alpha'$ -Dimethyl- β -acetylpyrrol anzusprechen, da dieselbe im Sinne folgender Gleichungen verläuft:



Aus der Constitution dieses Körpers folgt, dass die Dehydrodiacetylävalinsäure ein $\alpha\alpha'$ -Dimethyl- β -acetylfurfuranderivat ist, und es bleibt für sie nur noch die Stellung der Carboxylgruppe zu ermitteln. Das $\alpha\alpha'$ -Dimethyl- β -acetylpyrrol ist eine schwache Base; es giebt ein in Salzsäure schwer lösliches, durch Wasser zersetzliches Chlorhydrat, auch Platinsalz und Goldsalz sind wenig beständig.

Foerster.