

trockner Wolle oder Seide in trocknes Benzin zu vermeiden. Dasselbe besteht in einer Zumischung von ca. 0.2 pCt. einer in Benzin löslichen Seife. Das Verfahren hat sich so bewährt, dass dasselbe z. B. in den Spindler'schen Wäschereien schon in den Grossbetrieb eingeführt ist.

Will.

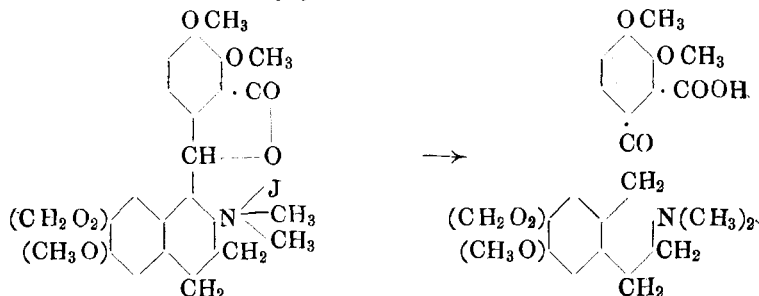
Organische Chemie.

Untersuchungen über die in der Wurzel von *Corydalis cava* (Schwgg.) enthaltenen Alkaloide, von M. Freund und W. Josephi (*Lieb. Ann.* 277, 1—19). Zur Ergänzung der vorläufigen Mittheilung in *diesen Berichten* 25, 2411 sei aus der vorliegenden, ausführlichen Abhandlung Folgendes nachgetragen. Corydalin, $C_{22}H_{27}NO_4$, zeigt in Chloroform $[\alpha]_D = +300.1^\circ$, liefert die Salze $RHCl + 2H_2O$ (Säulen vom Schmp. 206—207°), RHJ (gelbliche Tafeln, bei 220° sich zersetzend) und giebt ein Jodmethylat, welches nach Ueberführung in die entsprechende Chlorverbindung durch Kali das Methylcorydalin, $C_{23}H_{29}NO_4$, liefert. Dieses bildet Säulen vom Schmp. 112° und giebt ein Jodmethylat, $C_{24}H_{32}NO_4J$ (Schmp. 195—196°) sowie ein Chlorhydrat (+ 6 H₂O). — Bulbocapnin, $C_{19}H_{19}NO_4$ (nicht $C_{34}H_{36}N_2O_7$ l. c.), zeigt in Chloroform $[\alpha]_D = +237.1^\circ$, liefert die Salze $RHCl$ (bei ca. 270° zerfallend), $R_2H_2PtCl_6$ (zwischen 200—230° zerfallend), $RHBr$ (zerf. bei 250—270°), RHJ (zerf. bei 230—270°), $RH_2SO_4 + 2H_2O$, $RHNO_3$ (zerf. bei 230 bis 250°), $R \cdot CH_3 \cdot J$ (Schmp. 257°), enthält 1 Methoxyl und krystallisirt rhombisch-hemiëdrisch. — Corycavin, $C_{23}H_{23}NO_5$; Salze: $RHCl + H_2O$ (Schmp. 219°), $R_2H_2PtCl_6 + 5H_2O$ (zerf. bei 214°), $RHJ + H_2O$ (zerf. bei 236°), $RCH_3J + 1\frac{1}{2}H_2O$ (zerf. bei 218°). — Aus Schuchard'schem Corydalin pur. wurde neben Corydalin eine zweite Base Corybulbin in filzigen Krystallen gewonnen, welche bei 200° zu sintern begannen, sich bei 207—208° zersetzten und bei der Analyse ergaben: C = 70.07—70.14, H = 7.2, N = 4.5. Gabriel.

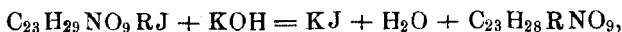
Untersuchungen über das Narceïn, von M. Freund (I. Abh.), mitbearbeitet von G. B. Frankforter (*Lieb. Ann.* 277, 20—58). Verf. zeigen, dass das Narceïn nicht nach der Formel $C_{33}H_{29}NO_9 + 2H_2O$ (Anderson), sondern $C_{23}H_{27}NO_8 + 3H_2O$ zusammengesetzt ist, und dass es identisch ist mit dem Pseudonarceïn, welches Roser aus Narcotinjodmethylat durch Erhitzen mit Kali hergestellt hat: schon Roser hatte beide Körper für identisch gehalten, war aber von dieser Ansicht zurückgekommen, weil sein Product sich

physiologisch unwirksam erwiesen und nach dem Trocknen bei 100° die Formel $C_{23}H_{27}NO_8$ ergeben hatte. Nach neueren Untersuchungen wirkt aber reines Narceïn ebenfalls nicht toxisch. — Unter Zugrundelegung der von Roser ermittelten Constitution des Narcotins (siehe diese Berichte 23, Ref. 18 f.) und nach den Erfahrungen beim Studium des Methylhydrasteïns (Freund, diese Berichte 25, Ref. 903) ergibt sich folgende Beziehung zwischen

Narcotinmethyljodid und Pseudonarceïn:



Mit der angenommenen Constitutionsformel des Pseudonarceïns (Narceïns) erklärt sich eine ganze Reihe älterer Beobachtungen; Verf. zeigen ferner die Anwesenheit dreier Methoxyyle und weisen die Ketongruppe im Molekül des Narceïns nach durch Bereitung des Hydrazons und Oxims (s. unten). Der von Claus und Ritzefeld (diese Berichte 18, 1571) beobachtete Uebergang der Narceïnhalogenalkyle in Alkylnarceïne:



musste dagegen Zweifel an der Richtigkeit der neuen Formel erwecken: die Verfasser fanden aber, als sie die Versuche zum Theil wiederholten, dass die fragliche Reaction nach der Gleichung:



(narceonsaures Kalium) verläuft; die Narceonsäure (Schmp. 208 bis 209°) enthält statt der Seitenkette $-\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$ des Narceïns den Rest $-\text{CH} : \text{CH}_2$. — Aus dem experimentellen Theil der Abhandlung seien folgende Einzelheiten angeführt: Narceïn, $C_{23}H_{27}NO_8$, schmilzt wasserfrei bei 140—145°, krystallwasserhaltig bei 163—165° resp. 170°, giebt Salze mit Basen: $RK + C_2H_6O$, Schmp. 90°; $RNa + C_2H_6O$, Schmp. 159—160°; R_2Ba , Schmp. 182°; RAg ; R_2Pb , Schmp. ca. 157°; R_2Cu [$R = C_{23}H_{26}NO_8$]₄. Lässt man

¹⁾ Verf. erhielten ein amorphes Jodalkyladditionsproduct, während Claus und Ritzefeld (l. c.) ein krystallisirtes Narceïnjodmethylat vom Schmelzpunkt 173° beschreiben. Ebensovienig gelang den Verfassern die Darstellung des krystallisirten Narceïnbenzylchlorids von Cl. und R.

ein Jodalkyl JX auf Narceïn natrium bei Gegenwart eines Alkohols Y.OH einwirken, so entsteht eine Verbindung RY. JX: auf diesem Wege wurden dargestellt: $\text{R C}_2\text{H}_5 \cdot \text{J CH}_3$, Schmp. 203°; $\text{R CH}_3 \cdot \text{J CH}_3$, Schmp. 193—194°; $\text{R C}_2\text{H}_5 \cdot \text{J C}_2\text{H}_5$, Schmp. 131—132°; $\text{R CH}_3 \cdot \text{J C}_2\text{H}_5$, Schmp. 203°; $\text{R C}_2\text{H}_5 \cdot \text{J C}_3\text{H}_5$, Schmp. 154—155°. Salze des Narceïns mit Säuren ($\text{Nr} = \text{C}_{23}\text{H}_{27}\text{NO}_8$): $\text{Nr H Cl}^{1)}$ + $5\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ resp. + $3\text{H}_2\text{O}$ resp. + CH_3OH (Schmp. 190—192°) resp. + $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (Schmp. 159—160°); $\text{Nr}_2\text{H}_2\text{PtCl}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$ (Schmp. 190—191°); $\text{Nr H NO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ (zerf. bei 97°); $\text{Nr H}_2\text{SO}_4$ (krystallwasserfrei durch Verweilen im Vacuum). Narceïnester und ihre Salze ($\text{R} = \text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{NO}_8$): $\text{R CH}_3 \cdot \text{HCl}$ entsteht aus dem oben erwähnten $\text{Nr HCl} + \text{CH}_3\text{O}$ durch mehrstündige Digestion mit holzgeistiger Salzsäure, schmilzt bei 149° [151—152°²⁾], giebt ein Salz $(\text{R CH}_3)_2\text{H}_2\text{PtCl}_6$ vom Schmp. 205—206° und wird durch KBr resp. KJ verwandelt in $\text{R CH}_3 \cdot \text{HBr}$, Schmp. 148° [152—153°²⁾] resp. $\text{R CH}_3 \cdot \text{HJ}$, Schmp. 139° [141—143°²⁾]. Analog bilden sich: $\text{R C}_2\text{H}_5 \cdot \text{HCl}$, Schmp. 206—207°, $(\text{R C}_2\text{H}_5)_2\text{H}_2\text{PtCl}_6$, Schmp. 194 bis 195°, $\text{R C}_2\text{H}_5 \cdot \text{HBr}$, Schmp. 215—216° und $\text{R C}_2\text{H}_5 \cdot \text{HJ}$, Schmp. 212°. — Narceïnoximanhydrid, $\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_7$, schmilzt bei 171—172° [172—173°²⁾] und wird durch Kalilauge in das Oxim, $\text{C}_{23}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_8 + \text{H}_2\text{O}$ verwandelt, welches bei 160° sintert, bei 167° sich zersetzt. — Narceïnphenylhydrazonanhydrid-chlorhydrat, $\text{C}_{29}\text{H}_{31}\text{N}_3\text{O}_6 \cdot \text{HCl}$, schmilzt bei 180—182° [185—186°²⁾] und verwandelt sich durch Erhitzen in ein isomeres Salz vom Schmp. 220° [222°²⁾].

Gabriel.

Ueber die Aether des Chinonoxims (*p*-Nitrosophenols), von J. L. Bridge (*Lieb. Ann.* 277, 79—104). Verf. zeigt, dass Nitrosophenol mit Chinonoxim, $\text{O} : \text{C}_6\text{H}_4 : \text{N} \cdot \text{OH}$, identisch und nicht etwa tautomer ($\text{OH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}$) ist. Aus Natrium- wie auch aus Silbernitrosophenol und Jodalkylen resp. Säurechloriden erhält man nämlich Aether von der Constitution $\text{O} : \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NOR}$; so wurden dargestellt: 1) Methylchinonoxim, $\text{O} : \text{C}_6\text{H}_4 : \text{NOCH}_3$, aus Ligroin in gelben Nadeln vom Schmp. 83°, welche mit Wasserdampf flüchtig sind und ein Dichlorid, $\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_2\text{Cl}_2$ (Schmp. 93°) resp. ein Dibromid, $\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_2\text{Br}_2$ (Schmp. 123°) geben; aus dem Dichlorid erhält man durch Kochen mit verdünntem Alkohol 2 isomere Methylchlorchinonoxime, $\text{O} : \text{C}_6\text{H}_3\text{Cl} : \text{NOCH}_3$ (Schmp. 123 resp. 97°), welche sich auch aus Chlorchinon und α -Methylhydroxylamin bereiten lassen. 2) Aethylchinonoxim, $\text{O} : \text{C}_6\text{H}_4 : \text{NOC}_2\text{H}_5$, gelbe Tafeln vom Schmp. 30°, mit Dampf flüchtig. 3) Acetylchinonoxim, $\text{O} : \text{C}_6\text{H}_4 : \text{NO} \cdot \text{C}_2\text{H}_3\text{O}$, hellgelbe Nadeln vom Schmp. 107°, lässt

1) Bei 120° entwässert schmilzt es bei 188—192°.

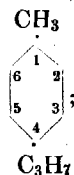
2) Aus Pseudonarceïn bereitet.

sich auch aus *p*-Nitrosophenol und Essigsäureanhydrid bei 100° bereiten. 4) Carbäthoxychinonoxim, $O: C_6H_4:NO \cdot CO_2C_2H_5$, gelbe Tafeln vom Schmp. 110° (Walker, *diese Berichte* 17, 400). 5) Benzylchinonoxim, $O: C_6H_4:NO C_7H_7$, gelbe Tafeln vom Schmp. 63.5°, entsteht auch aus Chinon und α -Benzylhydroxylamin und liefert ein Dichlorid (Schmp. 64°) und ein Dibromid (Schmp. 68°). 6) Benzoylchinonoxim, $O: C_6H_4:N \cdot OC_7H_5O$, hellgelbe Nadeln vom Schmp. 172–174° (Walker, l. c.), giebt ein Dichlorid (Schmp. 165°), welches durch kochenden, verdünnten Alkohol 2 isomere Benzoylchlorchinonoxime, $C_{13}H_8ClNO_3$ (Schmp. 197° und 162°) ergibt; letztere beiden entstehen auch aus Kehrman's Chlorchinonoxim vom Schmp. 142°, sodass dieses nicht einheitlich, sondern ein Gemisch von *m*- und *o*-Chlorchinonoxim ist. Aus Benzoylchinonoximdibromid, $C_{13}H_8Br_2NO_3$ (Schmp. 145–146°), erhält man durch Alkohol zwei Benzoylbromchinonoxime (Schmp. 171 resp. 158°). Aus Chinonoxim in Alkohol wird durch Brom u. A. ein Dibromchinonoxim vom Schmp. 170° (unter Zerf.) erhalten, dessen Benzoylderivat bei 191° schmilzt. — Aus Natrium-*p*-nitrosodiphenylamin und Benzoylchlorid resp. Chlorkohlensäureester wurden Benzoyl- resp. Carbäthoxy-*p*-nitrosodiphenylamin in hellbraunen Nadeln vom Schmp. 156° resp. in rothbraunen Tafeln vom Schmp. 89° erhalten.

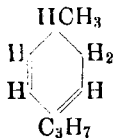
Gabriel.

Zur Kenntniss der Terpene und der ätherischen Oele, 26. Abhdlg.,¹⁾ von O. Wallach (*Lieb. Ann.* 277, 105–154). Um in denjenigen Terpenen und Terpenderivaten, welche sich von Hydro-*p*-cymolen herleiten, die Stellung des Sauerstoffs resp. anderer Bestandtheile oder der Aethylenbindungen bequem bezeichnen zu können,

nummerirt Verf. die Kohlenstoffatome des Ringes, wie folgt



dennach ist z. B.



= *d*(3,5)-Dihydrocymol. Ausserdem

werden der Kürze halber α -Ketoderivate der Hydrocymole diejenigen, welche das Carbonyl dem Methyl benachbart (d. h. bei 2 = 3), und β -Ketoderivate diejenigen, welche es dem Propyl benachbart (d. h. bei 3 = 5) enthalten, genannt.

¹⁾ 25. Abhdlg.: s. diesen Band S. 723.

I. Keto-dihydro-*p*-cymole (Carvone), $C_{10}H_{14}O$; in dieser Reihe sind je 3 α - und β -Ketone denkbar, welche sich durch die Lage der Doppelbindungen unterscheiden. In der α -Reihe ist nur das α -Keto- Δ 3,5-dihydrocymol (d. i. Carvon, früher Carvol genannt) bekannt. II. Keto-tetrahydro-*p*-cymole (Dihydrocarvone): es sind je 4 α - und β -Verbindungen denkbar; die ersten Repräsentanten hat Verf. kürzlich (*diese Berichte* 26, Ref. 488) beschrieben; über ein neues Isomeres siehe weiter unten. III. Keto-hexahydrocymole: die α -Ketoverbindung hat Baeyer (*diese Berichte* 26, 823) gewonnen, die β -Verbindung ist das Menthon; als Amido(3)hexahydrocymole sind die Menthylamine aufzufassen; über das erste Amido(2)hexahydrocymol s. unten.

Bei der Oxydation des Terpeneols, $C_{10}H_{18}O$, welches nach den Ausführungen des Verfassers wahrscheinlich als Δ 1-Oxy(4)tetrahydrocymol aufzufassen ist, entsteht Trioxy-(1,2,4)-hexahydrocymol, $C_{10}H_{20}O_3$ (vergl. *diese Berichte* 26, Ref. 530 f.); diese Verbindung liefert beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure Cymol, $C_{10}H_{14}$, und eine bei 231–233° siedende Verbindung $C_{10}H_{16}O$; letztere ist wahrscheinlich ein Δ 1,4-Oxy(2)dihydrocymol (Carveol), welches sich wie ein Dihydrocarvon verhält (s. weiter unten). Bei dem Versuche, aus Terpeneolbromid, $C_{10}H_{17}Br_2OH$, durch Silberoxyd (Bleioxydhydrat, Natriumalkoholat) das oben erwähnte Trioxyhexahydrocymol zu bereiten, wurde statt des letzteren Pinolhydrat, $C_{10}H_{18}O_2$, und Pinol $C_{10}H_{16}O$, erhalten; ein Zusammenhang dieser beiden Verbindungen mit dem Trioxyhexahydrocymol ergab sich aber aus folgender Beobachtung: die aus letzterem mittels Chromsäure erhaltliche Verbindung $C_{10}H_{16}O_3$ (Schmp. 62–63°; *diese Berichte* 26, Ref. 531) wird mit Chamäleon oxydirt zu Terpenylsäure, welche andererseits reichlich aus Pinolhydrat und Pinolglycol gewonnen werden kann (*diese Berichte* 24, Ref. 13). Wie die oben angenommene Stellung der Aethylenbindung im Terpeneol voraussetzen lässt, verbindet es sich mit Nitrosylchlorid zu Terpeneolnitroschlorid, $C_{10}H_{18}O \cdot NOCl$, einem krystallinisch erstarrenden Oele, aus welchem sich ein Piperidid, $C_{10}H_{17}(OH)NO \cdot NC_5H_{10}$ (Schmp. 159 bis 160°) und ein Anilid, $C_{10}H_{17}(OH)NO \cdot NHC_6H_5$, (Schmp. 155 bis 156°) bereiten lässt. — Das oben erwähnte Dihydrocarvon (oder Carveol?) $C_{10}H_{16}O$, vom Sdp. 231–233°, zeigt $d = 0.929$ bei 20°, $n_D = 1.48197$ (d. h. $M = 46.64$, ber. f. $C_{10}H_{15}OH_2 = 46.76$), wird durch Behandlung mit Chromsäure nicht wesentlich verändert, liefert mit Hydroxylamin ein Oxim, $C_{10}H_{17}NO$, vom Schmp. 91–92°, vereinigt sich nicht mit Natriumbisulfit und wird in alkoholischer Lösung durch Natrium reducirt zu Oxy(2)-hexahydro-*p*-cymol (Tetrahydrocarveol), $C_{10}H_{19}OH$, vom Sdp. 218–220°, $d_{20} = 0.904$ und $n_D = 1.4636$. Letzteres wird durch Kaliumbisulfit

bei 200° in $C_{10}H_{18}$ vom Sdp. $175-176^{\circ}$ verwandelt und durch Chromsäure (in Eisessig) zu α -Keto hexahydro-*p*-cymol (Tetrahydrocarvon), $C_{10}H_{18}O$, vom Sdp. 221° oxydirt, welches nach Wiederabscheidung aus seinem Oxim, $C_{10}H_{19}NO$ (Schmp. 105°), die Constanten $d_{20}^{\circ} = 0.904$ und $n_D = 1.45539$ zeigt, und dessen Geruch mehr an Carvon als an Menthon erinnert; das Oxim geht, wenn man es in Chloroform mit Pentachlorphosphor behandelt und dann mit Wasser schüttelt, in α -Iso-oxim, $C_{10}H_{18}NOH$, vom Schmp. $51-52^{\circ}$ über, und dies verwandelt sich bei $100-110^{\circ}$ in β -Iso-oxim vom Schmp. 104° ; die beiden letzteren Oxime sind gegen verdünnte, heisse Schwefelsäure beständig, während das ursprüngliche Oxim unter diesen Umständen das Keton regenerirt. (Vergl. auch die folg. Abhdlg.)

i-Amido(2)-hexahydrocymol, $C_{10}H_{19}NH_2$, wird aus dem Oxim vom Schmp. 105° durch Reduction gewonnen, siedet bei 211 bis 212° und liefert ein Chlorhydrat (Schmp. $221-222^{\circ}$), ein Chloroplatinat, eine Formyl- und Acetylverbindung (Schmp. $61-62^{\circ}$ resp. $124-125^{\circ}$), einen Phenylsulfoharnstoff, $C_{17}H_{26}N_2S$ (Schmp. 117°), und einen Harnstoff, $C_{11}H_{22}N_2O$ (Schmp. $193-194^{\circ}$). — Ein Alkohol, $C_{10}H_{16}O$, aus Pinyllamin(nitrat) und Natriumnitrit, zeigte den Sdp. $215-218^{\circ}$, $d = 0.978$ und $n_D = 1.49787$ bei 22° und gab bei der Oxydation mit Chromsäure ein Oel, aus welchem ein Oxim, $C_{10}H_{14}NOH$, vom Schmp. 98° (isomer mit Carvoxim) zu erhalten war; demnach ist der neue Alkohol secundär und folglich kann die Amidogruppe im Pinyllamin nicht tertiär (s. diese Berichte 24, 1548) gebunden sein. — Wenn Terpeneol und Dihydrocarveol nur durch die Stellung der Hydroxyle sich unterscheiden (diese Berichte 26, Ref. 489), so sollte aus letzterem durch Oxydation ein isomeres Trioxyhexahydrocymol entstehen; Verf. erhielt nun, als er das nicht krystallisirte Oxydationsproduct (l. c.) ebenso wie die Trioxyverbindung (s. o) mit verdünnter Schwefelsäure behandelte, kein Cymol, sondern lediglich eine ungesättigte Verbindung $C_{10}H_{16}O$, welche vermuthlich ein Oxyd ist und den Sdp. $196-199^{\circ}$, $d_{20}^{\circ} = 0.962$ und $n_D = 1.484$ ($M = 45.2$ gef. und ber. f. $C_{10}H_{16}O$) zeigt. Gabriel.

Zur Kenntniss der Terpene und der ätherischen Oele, von O. Wallach; 27. Abhdlg. (Lieb. Ann. 277, 154—161). Ueber das Verhalten cyclischer Ketone: Campheroxim und Fenchonoxim werden bekanntlich durch verdünnte Säuren in Nitrile verwandelt (vergl. diese Berichte 25, Ref. 633), während die anderen Oxime cyclischer Ketone bei gleicher Behandlung Ketone regeneriren; es war zu untersuchen, ob diese anderen cyclischen Ketonoxime nicht mittels energischer Wasser entziehender Mittel ebenfalls in Nitrile übergehen; dies ist nach vorliegender Untersuchung¹⁾ in der That der Fall!

¹⁾ Vergl. auch die vorangehende Abhdlg. (Isooxime.)

Iso-l-Menthonoxim wird aus *l-Menthonoxim* (in Chloroform) durch Behandlung mit Pentachlorphosphor und Schütteln des Productes mit Wasser in Nadeln vom Schmp. 250—251° erhalten, zeigt $[\alpha]_D = -52.25^\circ$ in Alkohol und giebt das Salz $C_{10}H_{18}NOH \cdot HCl$ vom Schmp. 91—93°; dagegen wird das *Menthonoxim* durch Phosphorsäureanhydrid bei 70° in ein Nitril, $C_9H_{17}CN$ (Sdp. 220 bis 222°, $d_{21} = 0.8655$, $n_D = 1.45609$) verwandelt.

Thujonoxim (Schmp. 54—55°) wird auf analogen Wegen in ein Isomeres (Schmp. 90°) resp. in ein Nitril übergeführt.

Pulegonoxim, $C_{10}H_{17}NO$, ist fest (Schmp. 118—119°) und regenerirt mit verdünnter Schwefelsäure *Pulegon* (vergl. dagegen Barbier, *diese Berichte* 25, 110).

Gabriel.

Ueber die 1,3-Diketone, von J. U. Nef (*Lieb. Ann.* 277, 59 bis 78). Verf. zeigt, dass ähnlich den β -Ketonsäureestern (vergl. *diese Berichte* 25, Ref. 720) auch die sog. 1,3-Diketone, $RCOCH_2CO R$, hydroxylhaltig sind, d. h. der Formel $RCH_2 \cdot C(OH) : CH \cdot R$ entsprechen, und dass in ihren Salzen das Metall an Sauerstoff gebunden ist.

I. Ueber das Benzoylacetone (α -Benzoyl- β -oxypropylen). Das in Aether suspendirte Natriumsalz des genannten Ketons verwandelt sich durch 12stündiges Stehenlassen mit Acetylchlorid in 3 Körper: Benzoylacetone und 2 isomere Acetylderivate desselben, welche man dadurch trennt, dass man mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, die ätherische Lösung mehrmals mit verdünnter Natronlauge behandelt, die alkalische Lösung nochmal mit Aether behandelt, dann möglichst schnell ansäuert und nun mit Aether auszieht. Letzteres Aetherextract wird durch Schütteln mit Natriumbicarbonat von Essigsäure befreit und enthält dann nur noch Benzoylacetone und α -Acetylbenzoyl- β -oxypropylen, $CH_3 \cdot C(CH) : C(C_6H_5CO)COCl_3$, die durch Sodalösung von einander getrennt werden können, in welcher sich letzteres, als die stärkere Säure, vorzugsweise auflöst; der neue Körper bildet Tafeln vom Schmp. 35°, siedet bei 167° [22 mm], löst sich nicht in Wasser, dagegen in Sodalösung mit gelber Farbe, färbt sich in Alkohol mit Eisenchlorid blutroth und liefert ein grünblaues Kupfersalz vom Schmp. 228° (u. Zerf.). α -Benzoyl- β -acetyloxypropylen, $CH_3 \cdot C(O CO CH_3) : CH \cdot CO C_6H_5$, das Hauptproduct der Reaction, ist neutral und in der mit Natronlauge behandelten Aetherlösung enthalten; es siedet unter partiellem Zerfall bei 170° [22 mm], wird durch alkoholisches Natriumäthylat oder kochendes Wasser in Essigester (-säure) und Benzoylacetone gespalten, und lässt sich auch aus Benzoylacetone und Essigsäureanhydrid bei 170° bereiten. — Aus Natriumbenzoylacetone und Benzoylchlorid erhält man auf analogem Wege neben Benzoylacetone sodalösliches α -Di-

benzoyl- β -oxypropylen, $(C_6H_5CO)_2C:C(OH)CH_3$, vom Schmp. 115° und α -Benzoyl- β -benzoyloxypropylen, $C_6H_5CO.CH:C(O)COC_6H_5$, ein neutrales Oel.

II. Ueber Acetylaceton (= α -Acetyl- β -oxypropylen). Das in Aether suspendirte Natriumacetylaceton giebt mit Benzoylchlorid 4 Producte, nämlich 2 saure Producte: Acetylaceton und α -Benzoylacetyl- β -oxypropylen, $C_6H_5CO.C(COCH_3):C(OH)CH_3$ (Tafeln vom Schmp. 35° und Sdp. 167° bei 22 mm), und 2 neutrale Producte: α -Benzoylacetyl- β -benzoyloxypropylen (Benzoylacetylisoacetylmethan), $C_6H_5CO.C(COCH_3):C(C_6H_5).OCO C_6H_5$, in Nadeln vom Schmp. 103° und ein Oel (wahrscheinlich Benzoat des Acetylacetons, $CH_3COCH:C(CH_3)OCO C_6H_5$). — Aus Natriumacetylaceton und Acetylchlorid erhält man auf analogem Wege neben Acetylaceton ein saures Product, α -Diacetyl- β -oxypropylen (Diacetylisoacetylmethan), $(CH_3CO)_2C:C(OH)CH_3$, vom Sdp. 203 bis 204° , und ein neutrales, nicht unzersetzt destillirbares Oel, $(CH_3CO.CH:C(CH_3)OCOCH_3)$. Silberacetylaceton und Jodäthyl setzen sich um zu alkalilöslichem α -Aethylacetylaceton, $C_2H_5C(COCH_3):C(OH)CH_3$, vom Sdp. 175 — 180° und einem neutralen Oel, $(CH(COCH_3):C(O)C_2H_5)CH_3$?. — Acetylaceton und Benzoylaceton werden hiernach als OH-Verbindungen aufgefasst und zwar wird letzterem die Formel $CH_3.C(OH):CH.CO C_6H_5$ zugeschrieben. (Vergl. d. folg. Ref.)

Gabriel.

Beiträge zur Kenntniss der 1.3-Diketone; I. Abhdlg. von J. U. Nef (*Lieb. Ann.* 277, 162—206; [Vergl. das vorang. Ref.]) Nach den Untersuchungen des Verfassers liegen in den sogenannten 1.3-Diketonen augenscheinlich sehr labile Verbindungen vor, welche bald gemäss der Formel $RCOCH_2COR$, bald gemäss der Formel $R.C(OH):CH.CO.R$ reagiren: die Entwirrung dieser Verhältnisse dürfte wohl nur physikalischen Untersuchungsmethoden¹⁾ gelingen.

I. Ueber die Einwirkung des Chlorkohlensäureesters auf die Alkalisalze des Acetylacetons; (bearbeitet mit W. Zedel; [s. a. diese Berichte 25, 1763]). Bei der Einwirkung von Säurechloriden auf die Salze der 1.3-Ketonsäureester kann nach den Beobachtungen von Claisen und Michael (vergl. auch Nef) das Säureradical sowohl an den Sauerstoff, wie an den Kohlenstoff treten: Verf. schlägt für diese beiden Kategorien der Kürze halber die Namen *O*-Acyl- und *C*-Acyl-derivate vor: so ist z. B. *O*-Acetylacetessigester = Nef's Acetat des Isoacetessigesters $CH_3.C(OC_2H_5O):CH.CO_2C_2H_5$ und *C*-Acetylacetessigester = Diacetessigester. Verf. zeigt nun, dass die Einwirkung von Chlorkohlensäureester auf Natriumacetylaceton ebenfalls zugleich einen *O*- und einen *C*-Carbonsäureester entstehen lässt

¹⁾ Perkin, diese Berichte 25, Ref. 138.

und zwar ersteren als Hauptproduct; sie haben folgende Eigenschaften: Acetylaceton-*C*-Carbonsäureäthylester (=Diacetessigester), $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{CH}\cdot\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, siedet unter geringem Zerfall bei $209\text{--}211^\circ$ (resp. bei $103\text{--}104^\circ$ und 16 mm), hat $d_{15}^\circ = 1.104$, färbt sich in Alkohol durch Eisenchlorid dunkel blutroth, besitzt saure Eigenschaften, liefert mit Hydroxylamin $\alpha\gamma$ -Dimethylisoxazol- β -carbonsäureester¹⁾,

$$\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{CO}_2\cdot\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}\text{---}\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}\cdot\text{CH}_3$$

$\text{CH}_3\cdot\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}\cdot\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}\cdot\text{N}$

vom Sdp. $218\text{--}220^\circ$, lässt sich

auch nach James und Elion aus Natracetessigester und Acetylchlorid darstellen (zweckmässige Reinigung durch das Kupfersalz) und wird durch warme Alkalilauge (1 Mol.) in Essigsäure und Acetessigester gespalten. Acetylaceton-*O*-Carbonsäureäthylester, $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}:\text{C}(\text{CH}_3)\text{OCO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, siedet unter einiger Zersetzung bei $221\text{--}224^\circ$, hat $d_{15}^\circ = 1.082$, giebt mit Alkohol keine Röthung, mit Kupferacetat kein Kupfersalz und wird durch verdünntes Alkali in Kohlensäure und Acetylaceton gespalten. — Die entsprechenden Methyl ester entstehen auf analogen Wegen und zeigen folgendes Verhalten: $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{CHCO}_2\text{CH}_3$ hat Sdp. $196\text{--}198^\circ$ (resp. $101\text{--}102$ bei 20 mm), $d_{15}^\circ = 1.151$, Schmp. $22\text{--}23^\circ$; $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}:\text{C}(\text{CH}_3)\text{OCO}_2\text{CH}_3$ siedet zwischen $115\text{--}120^\circ$ bei 18 mm.

II. Ueber die Einwirkung von Benzoylchlorid auf die Alkalisalze des Acetylacetons und des Benzoylacetons; (z. Theil gemeinsam mit A. Smith). Das aus Natriumbenzoylacetat und Benzoylchlorid erhaltliche Dibenzoylacetat (E. Fischer und Bülow, *diese Berichte* 18, 2133) kann nur ein *C*-benzoylirtes Benzoylacetat, d. h. $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})_2\text{CHCOCH}_3$ sein, weil es durch Alkali oder Säure leicht in Essigsäure und Dibenzoylmethan zerfällt. Das genannte Dibenzoylacetat schmilzt bei $101\text{--}102^\circ$ ²⁾, röthet wie eine starke Säure Lakmus, löst sich in Alkalihydrat und -carbonat, sowie in Ammoniak mit gelber Farbe, giebt ein hellblaues Kupfersalz und ein gelbrothes Eisensalz, $(\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{O}_3)_3\text{Fe}^{\text{III}} + 3\text{H}_2\text{O}$ und wird stets so gespalten, dass unter Austritt von Acetyl Dibenzoylmethan entsteht. Beim Umkrystallisiren aus Alkohol verwandelt es sich in ein Isomeres, Isodibenzoylacetat vom Schmp. $107\text{--}110^\circ$ ($109\text{--}112^\circ$), dem alle Eigenschaften fehlen, die man bei einem Triketon obiger Constitution voraussetzen möchte; diese Isoverbindung giebt in Alkohol mit Eisenchlorid eine Rothfärbung erst nach einigen Stunden, indem die Substanz erst allmählich in ihr Isomeres zurückgeht; ebenso giebt sie in Alkohol mit Kupfernitrat aus gleichem Grunde erst allmählich eine Fällung,

¹⁾ Die zugehörige freie Säure $\text{C}_6\text{H}_7\text{NO}_3$ schmilzt bei 142° .

²⁾ In ein $85\text{--}90^\circ$ warmes Bad getaucht, schmilzt die Substanz, wird bei langsamer Temperatursteigerung gegen 93° wieder fest und schmilzt nun zum zweiten Male bei $101\text{--}102^\circ$.

die aus dem Kupfersalz der ersten Verbindung besteht. Der Isokörper ist in Soda unlöslich, wird aber auch hier allmählich in Form der ersten Verbindung gelöst. Glatt wird bei gewöhnlicher Temperatur die Rückverwandlung durch Natriumäthylat bewirkt. — Bei der Darstellung des Dibenzoylacetons aus Natriumbenzoylacetone treten auch Benzoylacetone und ein neutrales Product auf; letztere entstehen gleichfalls bei Anwendung von Kaliumbenzoylacetone; die Untersuchung zeigte, dass der neutrale Körper (Oel) ein *O*-Benzoyl-Dibenzoylacetone, $(C_6H_5CO)_2:C:C(CH_3)O.C_7H_5O$ oder $(CH_3CO)(C_6H_5CO):C:C(C_6H_5)O.C_7H_5O$ ist, da er durch Natriumäthylat in Benzoeester und Natriumdibenzoylacetone zerfällt. — Analog verläuft die Reaction zwischen Benzoylchlorid und Kaliumacetylacetone: man erhält nämlich 1) Acetylacetone; 2) *C*-Benzoyl-Acetylacetone, $(CH_3CO)_2CHCOCH_3$, vom Schmp. 34—35°, welches mit Eisenchlorid sich blutroth färbt, ein dunkelblaues Kupfersalz $(C_{12}H_{11}O_3)_2Cu$ (Schmp. 224—225°) liefert und durch Natronlauge in Essigsäure und Benzoylacetone zerfällt; 3) Dibenzoylacetylacetone, $(C_6H_5CO)(CH_3CO):C:C(CH_3).OCO C_6H_5$, vom Schmp. 102—103°, welches sich in Essigsäure und Dibenzoylmethane spalten lässt. Diese Versuche zeigen, dass man im Acetylacetone (Diacetylmethane) durch alternirende Benzoylirung und Spaltung die beiden Acetylene successive durch Benzoyl verdrängen kann. Als Gesamtergebniss ergibt sich: »Dem Benzoylchlorid gegenüber verhalten sich die Alkalisalze der 1,3-Diketone wie Abkömmlinge der Form $(COR)_2CH_2$; dagegen reagiren die Salze des entstehenden monobenzoylirten Productes mit einem zweiten Mol. Benzoylchlorid, wie Derivate der hydroxylhaltigen Form $(COR)_2C:C(OH)R$.« Der Satz, dass die Neigung der diacylirten Methane zur Umlagerung in die Hydroxylform umsomehr hervortritt, je negativer die mit dem Kohlenstoff verbundenen Acetylene sind (*diese Berichte* 25, 1763), ist nun dahin zu erweitern, dass diese Tendenz auch mit der Anzahl der Acetylene wächst; »die Triacylmethane werden, selbst wenn sie nur Radicale von mittlerer Negativität enthalten, in ihrem Verhalten wahrscheinlich ganz den Oxymethylenverbindungen entsprechen.«

Gabriel.

Ueber Derivate der Triacetyl-gallussäure, von H. Schiff (*Lieb. Ann.* 277, 206—208). Der Schmelzpunkt des Gallanilides liegt nicht bei 101—102° (*diese Berichte* 26, Ref. 46), sondern bei 161—162° (Cazeneuve ebend. 313); das niedriger schmelzende Product enthält etwas Essigsäure, anscheinend als Krystallessigsäure. Auch die Triacetyl-gallussäure selbst, sowie ihr Ester und Amid halten leicht Essigsäure zurück.

Gabriel.

Die Zerlegung der Milchsäure in ihre optisch activen Componenten, von T. Pardie (*Journ. chem. Soc.* 1893, 1, 1143 bis 1157). Das inactive Zinkammoniumlactat lässt sich durch Krystalli-

sation zerlegen, in der Weise, dass man in die genügend concentrirte Lösung einen Krystall des mit Hülfe der Zerlegung durch die Strychninsalze (vergl. *diese Berichte* 25, Ref. 794) gewonnenen, rechts- oder linksdrehenden Salzes einwirft und die ersten Krystallisationen aus verdünntem Ammoniak umkrystallisirt. Auf diese Weise erhält man etwas schwächer, nämlich $[\alpha]_D = \pm 6.06^\circ$, drehende Salze, wie mit Hülfe der Strychnintrennung, bei welcher man bis zu $[\alpha]_D = \pm 6.49^\circ$ gelangt. Die activen Zinkammoniumlactate krystallisiren in kurzen Prismen von der Zusammensetzung $C_9H_{15}O_9ZnNH_4 \cdot 2H_2O$; die Krystalle sind luftbeständig, verlieren ihr Krystallwasser im Vacuum und werden durch reines Wasser dissociirt. Aus den Doppelsalzen erhält man die activen Zinklactate, $C_6H_{10}O_6Zn \cdot 2H_2O$, $[\alpha]_D = \pm 6.83$, indem man das Zink durch Schwefelwasserstoff entfernt, das Ammoniak durch Kalk austreibt, nach Ansäuern mit Schwefelsäure die Milchsäure mit Aether extrahirt und den Aetherrückstand mit Wasser und Zinkoxyd behandelt. Das inactive Zinkammoniumlactat krystallisirt aus seiner Lösung spontan und in reichlicherer Menge, wie die activen Salze, welche grosse Neigung besitzen, übersättigte Lösungen zu bilden. Das inactive Doppelsalz, $C_9H_{15}O_9ZnNH_4 \cdot 3H_2O$, ist nicht luftbeständig und auch gegen verdünntes Ammoniak und gegen Alkohol weniger beständig, als die activen Doppelsalze.

Schotten.

Ueber die färbenden Substanzen der *Rubia sikkimensis*, von A. G. Perkin und J. J. Hummel (*Journ. chem. Soc.* 1893, 1, 1157—1160.) Die der *Rubia mungista* oder *cordifolia* botanisch nahe verwandte Wurzel enthält auch dieselben Bestandtheile, wie diese: Purpurin, Purpuroxanthincarbonsäure und Purpuroxanthin. Schotten.

Ueber die färbenden und über andere Bestandtheile der Chaywurzel, von A. G. Perkin und J. J. Hummel (*Journ. chem. Soc.* 1893, 1, 1160—1184). Die Wurzel der *Oldenlandia umbellata*, einer in Indien wachsenden Rubiacee, wurde mit einer wässrigen Lösung von schwefliger Säure extrahirt und die nach Kochen des Extractes unter Zusatz von Schwefelsäure abgeschiedene, gefärbte Masse wurde mit Toluol ausgekocht. Dabei blieb Chlororubin ungelöst, und wenn nun die Toluollösung mit heisser, verdünnter Natronlauge geschüttelt wurde, so liess sich aus der violetterthen, alkalischen Lösung mit Barythydrat Alizarin fällen, während aus dem Filtrat vom Alizarinbaryum durch Salzsäure vier Substanzen gefällt werden konnten, die sich vermöge ihrer verschiedenen Löslichkeit in Alkohol trennen liessen. Die am wenigsten lösliche dieser vier Substanzen erwies sich als ein Anthragalloldimethyläther, $C_{16}H_{12}O_5$, feine, gelbe Nadeln, Schmp. 209° , zum Theil sublimirbar. Essigsäureanhydrid verwandelt ihn in ein bei $213-215^\circ$ schmelzendes Mono-

acetylderivat; Salpetersäure oxydirt ihn zu Phtalsäure. Bei der Destillation mit Zinkstaub liefert der Aether Anthracen, während er sich, in alkalischer Lösung mit Zinkstaub behandelt, wie ein Anthrachinouderivat verhält. Gebeizte Baumwolle färbt der Körper nicht. Schwefelsäure und Salzsäure verwandeln den Anthragalloldimethyläther bei einer Temperatur von 150° in Anthragallolmonomethyläther, Schmp. 275° ; Schwefelsäure bei 180° und Jodwasserstoffsäure in Anthragallol. Für die letztere Zersetzung wurde die Abspaltung von zwei Methoxylgruppen nach der Zeisel'schen Methode festgestellt. Werden die alkoholischen Mutterlaugen des eben beschriebenen Dimethyläthers mit Ammoniak und heissem Barytwasser versetzt, so wird nur eine geringe Menge einer harzigen Materie gefällt, aus der filtrirten Lösung aber wieder durch Salzsäure zwei Körper ausgeschieden, erstens ein isomerer Anthragalloldimethyläther, Schmp. $225\text{--}227^{\circ}$, der ein bei 175° schmelzendes Monoacetylderivat liefert, zweitens ein in den alkoholischen und verdünnt-alkoholischen Mutterlaugen des Anthragalloldimethyläthers bleibender Alizarinmonomethyläther, $C_{15}H_{10}O_4$, Schmp. $178\text{--}179^{\circ}$, der ein bei 209 bis 210° schmelzendes Monoacetylderivat bildet. Dieselben Producte erhält man, wenn man die Chaywurzel, statt mit schwefeliger Säure, mit heisser Alaunlösung extrahirt und im Uebrigen wie oben verfährt. Bei der Extraction mit heissem Kalkwasser wurde neben wenig Alizarin der bei $225\text{--}227^{\circ}$ schmelzende Anthragalloldimethyläther und *m*-Hydroxyanthrachinon erhalten; bei der Extraction mit heissem, absolutem Alkohol ein bei $87\text{--}88^{\circ}$ schmelzendes Wachs ($C_{10}H_{18}O$)_n, Rohrzucker, Ruberythrinsäure, Alizarin, die beiden oben beschriebenen Anthragalloldimethyläther, Rubichlorsäure und *m*-Hydroxyanthrachinon. — Was den Werth der Chaywurzel als Farbstoff betrifft, so besitzt sie auf mit Thonerde oder mit Eisen gebeizter Baumwolle dieselbe Färbekraft, wie der Krapp, wenn man die Ausfärbungen nach dem Seifen vergleicht. Die Farbentöne sind durchweg mehr blau, als die mit Krapp erhältlichen, und die Lilas sind so voll und glänzend, wie die mit technisch reinem Alizarin erzielten. Auf mit Türkischrothöl gebeiztem Zeug giebt die Chaywurzel ebenfalls blauere Töne, als der Krapp, und die Färbungen sind fast so seifenecht, wie die mit Alizarin erzeugten. Mit einer vergleichenden Untersuchung der in der Chaywurzel und in verwandten Drogen enthaltenen, gelben Bestandtheile sind die Verfasser noch beschäftigt.

Schotten.

Ueber Phenylnaphtaline. I. α -Phenylnaphtalin, von F. D. Chattaway (*Journ. chem. Soc.* 1893, 1, 1185—1190). Bei der Synthese des α -Phenylnaphtalins aus Brombenzol, α -Bromnaphtalin und Natrium in Gegenwart von Aether wurden nur 1—2 pCt. der theoretischen Ausbeute erhalten; beim Erhitzen von Quecksilberdiphenyl, α -Bromnaphtalin und Magnesium auf etwa 400° wurden 10—12 pCt.

erhalten; beim Erwärmen von α -Bromnaphtalin mit Benzol und Aluminiumchlorid etwa 15 pCt.; beim Erwärmen von α -Chlornaphtalin, Benzol und Aluminiumchlorid etwa 40 pCt. Bei Anwendung von Chlorzink an Stelle von Aluminiumchlorid wurden nicht annähernd so gute Resultate erzielt. Die Synthese aus Brombenzol, Naphtalin und Aluminiumchlorid ergab nur etwa 20 pCt. Ausbeute. Das anfangs ölige α -Phenylnaphtalin, Sdp. 324 — 325^o, erstarrt mit der Zeit zu einer weichen, wachsartigen Masse, welche erst bei 45^o wieder vollständig geschmolzen ist. Das α -Phenylnaphtalin ist mit Wasserdampf nur wenig flüchtig und auf diese Weise vom Naphtalin leicht zu trennen.

Schotten.

Die Fermentation der Dextrose, der Rhamnose und des Mannits durch ein Linksmilchsäure-Ferment, von G. Tate (*Journ. chem. Soc.* 1893, 1, 1263—1283). Unter den Mikroorganismen, welche sich in reifen Birnen ansiedeln, wurde einer aufgefunden, welcher aus Dextrose und Mannit Linksmilchsäure erzeugt. Er bildet auf starren Nährböden zwei verschiedene Arten von Culturen, eine weisse, feucht erscheinende, aus Stäbchen und Kokken bestehende und eine zähe, wie Sago oder Tapioka aussehende, aus Askokokken bestehende. Der Mikroorganismus hat grosse Aehnlichkeit mit dem von Liesenberg und Zopf (*Zeitschr für Rübenzuckerindustrie* 1892, November) beschriebenen, auf Rohr- und Rübenroh Zucker gefundenen. Aus je 9 Molekülen Dextrose bilden sich bei der bacteriellen Zersetzung 2 Mol. Alkohol, 1 Mol. Bernsteinsäure, 7 — 8 Mol. Linksmilchsäure und Essigsäure und Ameisensäure in kleineren und wechselnden Mengen; aus je 9 Molekülen Mannit 6 Mol. Alkohol, 12 Mol. Linksmilchsäure, 1 Mol. Essigsäure, 2 Ameisensäure und geringe Mengen Bernsteinsäure; aus 9 Mol. Rhamnose 4 Mol. inactive Milchsäure, 5 Mol. Essigsäure, kein Alkohol. Der Mikroorganismus verliert durch seine Wirksamkeit in Rhamnoselösungen nicht die Fähigkeit, aus Dextrose Linksmilchsäure zu erzeugen. Die bei den Zersetzungen beobachteten quantitativen Verhältnisse lassen Verf. annehmen, dass jeweils nicht ein einziges Molekül, sondern immer eine Gruppe von 9 oder eine andere grössere Gruppe von dem Mikroorganismus angegriffen wird.

Schotten.

Ueber die nitirende Einwirkung der Salpetersäure auf den Charakter gesättigter Verbindungen besitzende Kohlenwasserstoffe, von M. Konowalow (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellschaft.* 1893, [1], 389 — 425 und 472 — 500). Um die nitirende Einwirkung der Salpetersäure systematisch zu untersuchen, wurde zunächst ein Repräsentant der Naphtene, das Nononaphten, das aus kaukasischem Kerosin ausfractionirt worden war, mit dieser Säure behandelt, die aber durchweg in geringerer Concentration, als wie ge-

wöhnlich verwandt wurde. Das Nononaphten, vom Sdp. 135—137°, wurde in zugeschmolzenen Röhren mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1.075; 1.036; 1.155 und 1.32 meist 4—5 Stunden lang auf 120—135° erhitzt und dann die Ausbente an dem entstandenen Nitroproduct bestimmt. Zu dem Zwecke wurde das, nach dem Erkalten, aus dem Röhreninhalte aufschwimmende Oel von der sauren Flüssigkeit getrennt, gewaschen, getrocknet und der Destillation mit dem Dephlegmator unterworfen. Bis zu 145° ging unverändert gebliebenes Nononaphten über und im Kolben blieb das rohe Nitroproduct zurück, das ohne Zersetzung nicht destillirt werden konnte. Am vortheilhaftesten in Bezug auf die Ausbente an dem rohen Nitroproduct hatte sich die 12.7 pCt. HNO₃ enthaltende Säure vom spec. Gewicht 1.075 erwiesen, wenn nicht über 130° erhitzt wurde. Die Menge des Nitroproductes betrug im Mittel 51 pCt. des Nononaphtens. Unter 120° war die reichlichste Ausbente, doch ging die Einwirkung schon zu langsam vor sich. Mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1.155 durfte nicht über 115° erhitzt werden und mit einer Säure vom spec. Gew. 1.036 betrug die Ausbente etwa 32 pCt. Ueberhaupt trat bei stärkerem Erhitzen wohl stets eine Beschleunigung der Reaction ein, aber die Einwirkung ging weiter und infolge reichlicherer Ausscheidung von Gasen platzten die Röhren. Versuche, ohne letztere auszukommen, bei denen das Nononaphten in offenem Gefäss am Rückflusskühler mit der Salpetersäure erhitzt wurde, ergaben, dass hier nur eine stärkere Säure (1.38) einzuwirken beginnt und trotzdem nur wenig vom Nitroproduct entsteht. Auch salpetrige Säure wirkt ohne Druck nicht nitrirend ein, denn beim Erwärmen von Nononaphten mit Kaliumnitrit und Eisessig bildete sich kein Nitroproduct. Zur weiteren Untersuchung wurde das rohe Nitroproduct unter dem verminderten Drucke von 40 mm destillirt, wobei zwei Antheile: zwischen 126—129° und zwischen 130—132° aufgesammelt wurden. Beide Antheile zeigten die Zusammensetzung des Nitronononaphtens, C₉H₁₁NO₂. Aus dem Verhalten derselben zu metallischem Natrium, zu concentrirter Kalilauge und namentlich zu Zinkstaub beim Lösen in Eisessig, wobei neben der ganz geringen Menge eines ketouartigen Productes ein Amin resultirte, das mit Chlorwasserstoffsäure ein aus Petroleumäther krystallisirendes und ein nicht krystallisirendes Salz gab, folgte zweifellos, dass die fragliche Nitroverbindung nicht homogen war, sondern hauptsächlich aus tertiärem und secundärem Nitronononaphten bestand. Die Menge des ersteren, das in concentrirter Aetzkalklösung unlöslich war, betrug 62.2 pCt. und die des secundären, in Kalilauge löslichen Nitroproducts etwa 20 pCt. Aus 134 g Nononaphten hatte Verf. durch die erfolgte Nitrirung 83 g oder gegen 45 pCt. und bei äusserst vorsichtigem Arbeiten aus 37 g fast 35 g also 70 pCt. der theoretischen Ausbente an rohem Nitroproduct erhalten, das unter

120 mm Druck zwischen 150—165° überdestillirte. Dasselbe bestand zu 82—83 pCt. aus dem Gemische von tertiärem und secundärem Mononitrononaphten. Die Salpetersäure hatte also zunächst auf die Gruppe CH und dann erst auf die Gruppe CH₂ eingewirkt. Das secundäre Nitronononaphten, C₉H₁₇NO₂, siedet unter 40 mm bei 130.5° und unter Atmosphärendruck unter Zersetzung hauptsächlich zwischen 224—226°; es ist fast farblos und besitzt das spec. Gew. 0.9947 bei 0° und 0.9754 bei 20°. Seine Molecularrefraction ist 47.40. In einer Lösung von einem Theil Aetzkali in 2 Th. Wasser löst es sich beim Erwärmen vollständig. Mit Brom bildet es ein flüssiges Bromid, C₉H₁₆BrNO₂. Die Reduction erfolgt am besten durch allmähliches Zugießen von concentrirter Salzsäure zu dem mit sehr wenig ($\frac{1}{5}$) Alkohol versetzten Gemisch des Nitronaphtens mit Zinn und weiteres Erwärmen auf dem Wasserbade. Aus dem entstandenen, schwarzen Oele wurde zuerst die geringe Menge des Ketons, C₉H₁₆O (s. unten) mit Wasserdampf abdestillirt und dann, nach Zusatz von überschüssiger Kalilauge auf dieselbe Weise das Amin, C₉H₁₇NH₂. Dieses ist eine farblose, bei 175.5—177.5° (unter 752 mm) siedende Flüssigkeit vom spec. Gew. 0.8434 bei 0° und 0.8273 bei 20° und der Molecularrefraction 45.62. Sein Chlorwasserstoffsalz ist ein unkrystallisirbarer Syrup, der mit Platinchlorid gelbe Schüppchen der Verbindung (C₉H₁₇NH₂·HCl)₂PtCl₄ giebt. Das gleichfalls beinahe farblose tertiäre Nitronononaphten, C₉H₁₇NO₂ siedet unter 40 mm Druck bei 128—130° und unter 752 mm bei 220—226°, indem es sich merklich zersetzt. Sein spec. Gew. ist 0.9919 bei 0° und 0.9766 bei 20°. In concentrirter Kalilauge ist es unlöslich. Sein Amin C₉H₁₇NH₂, das hauptsächlich zwischen 173—175° (751 mm) übergeht und ein spec. Gew. von 0.8485 bei 0° und 0.8329 bei 20° besitzt, bildet ein aus Petroleumäther gut krystallisirendes Salz. Die oben erwähnte Verbindung C₉H₁₆O, die sich bei der Reduction der Nitroproducte aus dem Nononaphten bildet, besitzt alle Eigenschaften eines Ketons, giebt jedoch mit saurem Natriumsulfit keine krystallinische Verbindung. Der Hauptantheil des Ketons geht bei 180—182° über und ist eine farblose, angenehm riechende Flüssigkeit vom spec. Gew. 0.8903 bei 0° und 0.8747 bei 20°. Das entsprechende Ketoxim C₉H₁₆OH siedet unter theilweiser Zersetzung bei 220—225°. Die Frage der Structur der Nitronononaphtene hängt natürlich mit der des Nononaphtens selbst zusammen. Bis jetzt liegt jedenfalls keine That- sache vor, welche gegen die Identität dieses Kohlenwasserstoffes mit dem Hexahydroseuodocumol angeführt werden könnte. — Einwirkung von Salpetersäure auf normales Hexan. Die Versuche, die in derselben Weise, wie mit dem Nononaphtene ausgeführt worden waren, ergaben Folgendes: Durch Salpetersäure vom spec. Gew. 1.155 wird das Hexan schon bei 115—120° nitrirt, wobei aber die Ausbeute an

der Mononitroverbindung nicht ergiebig ist. Säure vom spec. Gewicht 1.075 nitriert merklich erst über 130°, namentlich bei 140°; die Ausbeute steigt auf 63 pCt. der theoretischen und das rohe Nitrohexan enthält nicht weniger als 61 pCt. reinen Nitrohexans. Letzteres kann also in einer Menge von 38 pCt. des Hexans erhalten werden. Das Nitrohexan, $C_6H_{13}NO_3$, wurde als eine vollkommen farblose, unzersetzt bei 176° (758 mm) siedende Flüssigkeit von anisartigem Geruch erhalten, die einen ausgesprochen secundären Charakter zeigt. Bei der Reduction mit Zinkstaub und Eisessig gab sie Methylbutylketon und normales β -Hexylamin. Das erhaltene Nitrohexan ist zweifellos Methylbutylnitromethan. Weiter folgt die Beschreibung des durch die gleiche Einwirkung der Salpetersäure (1.075) bei 125–130° auf normales Heptan entstehenden secundären Nitroheptans und der Reductionsproducte dieses letzteren, nämlich des Ketons (Methylamylketons) und des Heptylamins. Analoge Resultate ergab endlich die Nitrirung von normalem Oktan mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1.075.

Jawein.

Ueber ein Verfahren zur Synthese der Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe, von A. Brochet (*Bull. soc. chim.* [3] 9, 687–690). Das Verfahren ist eine Verallgemeinerung der von G. Kraemer und A. Spilker ausgeführten Synthese des Styroxylens (*diese Berichte* 23, 3169). Benzol wird mit 10 pCt. conc. Schwefelsäure und mit normalem Hexylen (1-Hexen) in einzelnen Gaben geschüttelt, bis neue Antheile keine Temperaturerhöhung mehr bewirken. Es entsteht durch einfache Addition Hexylschwefelsäure, welche mit 2 Mol. Benzol sich zu Hexylbenzol und Benzolsulfonsäure umsetzt. Das entstandene Hexylbenzol siedet bei 208° und besitzt einen stark haftenden, terpenin-ähnlichen Geruch. Mit Salpetersäure giebt es Benzoësäure, nach der Oxydation mit Chromsäuremischung lässt sich Ameisensäure nachweisen, Permanganat zerstört das Molekül völlig. Die Reaction hat also zur Bildung eines Methylbutyltoluols geführt. Die Ausbeute beträgt 50 pCt. Toluol verhält sich ähnlich, wie Benzol. Schertel.

Allgemeines Verfahren zur Darstellung von Amidn, von A. Verley (*Bull. soc. chim.* [3] 9, 690–692). Man destillirt eine Mischung aus dem Natronsalze der Säure, deren Amid man verlangt und dem Chlorhydrat der Base, die in Reaction eintreten soll. Die Reaction erfolgt nach der Gleichung $R \cdot CO \cdot ONa + NR'R''H_2Cl_2 = R \cdot CO \cdot NR'R'' + NaCl + H_2O$. Zur Darstellung von Acetamid wurden 1500 g geschmolzenes Natriumacetat mit 1000 g Chlorammonium aus einer Retorte, welche in einem Bade von Eisenfeilen erhitzt wurde, destillirt. Man gewann 80 pCt. der theoretischen Ausbeute an reinem Acetamid. In gleicher Weise wurden Monomethyl- und Dimethylacetamid erhalten. Zur Darstellung von Formiamid destillirt man

ein inniges Gemenge von trockenem Natriumformiat mit Ammoniumchlorid. Man erhält im Destillate Formiamid und Wasser, welche durch Destillation im Vacuum getrennt werden müssen. Die Ausbeute beträgt 78 pCt. Dimethylformiamid, auf gleiche Weise gewonnen, bildet eine schwach riechende Flüssigkeit vom spec. Gew. 0.968 bei 20°, welche bei 155° ohne Zersetzung siedet. Zur Darstellung von Succinimid wird ein inniges Gemenge von 1 Mol. bernsteinsaurem Kalium mit 2 Mol. Chlorammonium aus einer eisernen Flasche destillirt und das Destillat durch Krystallisation aus Wasser, welchem man etwas Thierkohle zugesetzt hatte, gereinigt. Ausbeute 87°.

Schertel.

Ueber die Sulfone des Benzylalkohols und der Benzoësäure, von P. Genvresse (*Bull. soc. chim.* [3], 9, 707—710). Dibromhydrin des Sulfons des Benzylalkohols, $(C_6H_4 \cdot CH_2Br)_2SO_2$. In einem mit aufsteigendem Kühler verbundenen Kolben wird Toluolsulfon auf 160—180° erwärmt und mit 2 Mol. Brom bromirt. Die schwarze, zähe Masse giebt durch wiederholtes Umkrystallisiren kleine, weisse Krystalle des Dibromhydrins, welche bei 108° schmelzen. Werden dieselben mit dem doppelten Gewichte Kaliumcarbonat und der vierzigfachen Menge Wasser in einem mit Rückflusskühler verbundenen Gefässe erhitzt, so erfüllt sich dasselbe nach 2 Tagen mit schönen Nadeln, die bromfrei sind und die Zusammensetzung des Sulfons des Benzylalkohols, $SO_2 \cdot (C_6H_4 \cdot CH_2OH)_2$, besitzen. Dasselbe löst sich in kochendem Wasser und in Alkohol und schmilzt bei 156°. — Wird das Dibromhydrin mit Kaliumpermanganat in alkoholischer Lösung oxydirt, so entsteht das Sulfon der Benzoësäure, $SO_2 \cdot \begin{matrix} C_6H_4 \cdot CO_2H \\ C_6H_4 \cdot CO_2H \end{matrix}$, ein weisser krystallischer Körper, welcher in Wasser nicht, in Alkohol wenig löslich ist, aber von verdünnten Alkalien reichlich aufgenommen wird. Die Silberverbindung, $SO_2 \cdot (C_6H_4 \cdot CO_2Ag)_2$, wird als weisser Niederschlag erhalten, wenn man die vorher beschriebene Säure mit Natron neutralisirt und mit Silbernitrat versetzt.

Schertel.

Ueber einige Abkömmlinge des Gallussäuremethylesters und des Dibromgallussäuremethylesters, von Alex. Biérix (*Bull. soc. chim.* [3], 9, 692—696). Der Methylester der Gallussäure verbindet sich mit Metalloxyden zu salzartigen Verbindungen, indem der Wasserstoff des Hydroxyls der Phenolgruppe durch Metalle ersetzt wird. Die Wismuthverbindung $C_6H_2 \begin{matrix} CO_2CH_3 \\ O \cdot Bi(OH)_2 \\ (OH)_2 \end{matrix}$ wird wie das

Dermatol dargestellt (*diese Berichte* 26, Ref. 696). Es bildet ein hellgelbes, in Wasser, Alkohol und Aether unlösliches Pulver. — In ähnlicher Weise wurde eine Bleiverbindung, $C_{24}H_{20}O_{15}Pb_2$, als

weisser, unlöslicher Niederschlag erhalten. — Dibromgallussäuremethylester wird aus wässriger Lösung durch Bleiacetat gefällt. Der blaugrüne Niederschlag hat die Formel $C_6Br_2 \left\{ \begin{array}{l} CO_2 CH_3 \\ OH \\ O_2 Pb \end{array} \right.$. — Triacetyldibromgallussäuremethylester ist ein weisser, bei 150° schmelzender Körper.

Schertel.

Ueber einige symmetrische β -Diketone der aromatischen Reihe, von A. Béhal und V. Auger (*Bull. soc. chim.* [3], 9, 696—704). Die Reaction, deren erste Anwendungen in diesen Berichten 23, Ref. 143 und 174 erwähnt worden sind, wurde auf eine grössere Anzahl von aromatischen Kohlenwasserstoffen angewendet. Bei der Einwirkung von Chloraluminium auf die Mischung des Malonylchlorids mit dem Kohlenwasserstoffe entstehen: 1) ein Diketon vom Typus $R \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot R$, 2) ein Monoketon $R \cdot CO \cdot CH_3$, 3) Kohlenwasserstoffe, welche sich nach der Gleichung $2(R + H) + COCl \cdot CH_2 \cdot COCl = R \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot R + 2HCl$ bilden. Die Monoketone entstehen in Folge einer unvollständigen Reaction: $(R + H) + COCl \cdot CH_2 \cdot COCl = R \cdot CO \cdot CH_2 \cdot COCl + HCl$. Das Chlorid der β -Ketonsäure giebt in Berührung mit Wasser die Säure und diese spaltet sich, wie die meisten der β -Ketonsäuren, in Kohlensäure und Monoketon. — Das Malonylchlorid wird jedesmal in Parastellung zur Seitenkette des aromatischen Kernes gebunden. Die aus der Reaction hervorgehenden Diketone verhalten sich wie Säuren, sie verbinden sich mit Metallen und geben mit Ferrisalzen violette Färbungen. Durch ätzende Alkalien werden sie in eine einbasische Säure und ein Monoketon gespalten: $R \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot R + KOH = R \cdot COOK + CH_3 \cdot CO \cdot R$. Diese Spaltung zeigt, dass alle diese Diketone symmetrisch sind. Ditoluylmethan, $(CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO)_2 CH_2$, durch Einwirkung von Malonylchlorid auf Toluol, krystallisirt in langen Nadeln und schmilzt bei 126° . Durch Alkalien wird es in Paramethylbenzoësäure und das bei 221° siedende Keton $CH_3 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ zerlegt. — Diäthobenzoylmethan, $(C_2H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CO)_2 CH_2$, aus Aethylbenzen und Malonylchlorid krystallisirt in flachen Nadeln vom Schmp. 42° , spaltet sich in *p*-Aethylbenzoësäure und in das Monoketon $C_2H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_3$, das bei 235° siedet; spec. Gew. 0.9719. — Diorthoxyloylmethan, $(\begin{array}{c} CH_3 \\ \diagup \\ C_6H_3 \cdot CO \end{array})_2 CH_2$, Schmp. 138° , spaltet sich schwierig in Dimethylbenzoësäure und das Keton, $(CH_3)_2 C_6H_3 \cdot CO \cdot CH_3$, welches nach Claus bei 243° siedet. Spec. Gew. des Monoketons 1.0185 bei 0° . — Dimetaxyloylmethan, bei 82° schmelzende Prismen. Natronlauge spaltet das Diketon in ein bei 241° siedendes Monoketon und in Dimethylbenzoësäure vom Schmp. 164° . Ferner wurde bei dieser Reaction eine in Alkohol fast unlösliche,

aber aus Essigsäure gut krystallisirende, bei 223° schmelzende Substanz gebildet, welche noch untersucht wird. — Diparaxyloylmethan bildet kleine, bei $101\text{--}102^{\circ}$ schmelzende Krystalle. Das aus demselben sich abspaltende Aethanoylparaxyloyl siedet bei 225° und hat das spec. Gew. 1.0154 bei 0° . Die gleichzeitig entstehende Dimethylbenzoësäure schmilzt bei 132° . — Diparamesityloylmethan, $[(\text{CH}_3)_3 : \text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{CO}]_2\text{CH}_2$, schmilzt bei $96\text{--}97^{\circ}$ und spaltet sich in Aethanoylmesitylen (Sdp. 237 unter 758 mm) und Isodurylsäure, $(\text{CH}_3)_3 : \text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$, Schmp. $151\text{--}151.5^{\circ}$. — Die Anwendung der Reaction auf Cymol und Naphtalin hat noch nicht zu befriedigenden Ergebnissen geführt.

Schertel.

Ueber die Umsetzung des Diazobenzensulfates mit Isoamylalkohol, von W. R. Orndorff und C. G. Hopkins (*Americ. Chem. Journ.* 15, 518—523). Isoamylalkohol und Diazobenzensulfat wirken bereits bei 70° aufeinander. Als Hauptproduct wird Phenol gebildet; in geringeren Mengen treten auf Isoamylphenyl, Benzen und Isovalerylaldehyd. Die Zersetzung des aus Metanitranilin hervorgehenden Diazokörpers mit Isoamylalkohol lieferte Nitrobenzen, Isovaleral und Metadinitroxyazobenzen. Dasselbe entsteht vermuthlich dadurch, dass Metanitrophenol, welches unter den Reactionsproducten nicht auftritt, im Augenblicke des Entstehens mit Metanitrodiazobenzen sich vereinigt.

Schertel.

Eine neue Klasse organischer Elektrosynthesen, von S. P. Mulliken (*Americ. Chem. Journ.* 15, 523—533). Elektrolyse des Natriumdiäthylmalonsäureesters. Die alkoholische Lösung des Natriummalonsäureesters wurde dem Strome ausgesetzt. Die elektrolysirte Lösung wurde mit Essigsäure neutralisirt und der Rückstand mit Aether ausgezogen. Man gewann ein Oel, welches zum grösseren Theile aus Malonsäureester, zum anderen aus einem bei $190\text{--}210^{\circ}$ siedenden, bei 73° schmelzenden Körper bestand. Er bildet lange, weisse Nadeln und zeigte die Zusammensetzung des Aethantetracarbonsäureesters, $\text{C}_2\text{H}_2(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_4$. Er ist identisch mit dem Acetyltetracarbonsäureester von Bischoff und Rach (*diese Berichte* 17, 2781). — Methantricarbonsäureester, $\text{CH}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_3$, oder vielmehr dessen Natriumverbindung wird durch Elektrolyse zu Aethanhexacarbonsäureester, $\text{C}_2(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_6$, welcher harte, krystallische, weisse Krusten bildet, die bei 101° schmelzen. Durch secundäre Wirkung entsteht noch Natriumbicarbonat und Malonsäureester: $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{NaO}_6 + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_6 + \text{NaOH}$; $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_6 + \text{NaOH} = \text{CH}_2(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2 + \text{C}_2\text{H}_6\text{O} + \text{NaHCO}_3$. — Als Acetylaceton in Alkohol elektrolysirte wurde, entstanden weisse Schüppchen, die von Zeit zu Zeit aus der Lösung entfernt wurden. Die Elektrolyse wurde so lange fortgesetzt, bis die Bildung neuer Schüppchen nicht mehr bemerkt werden konnte, was nach etwa 3 Wochen eintrat. Die

Schüppchen krystallisirten aus Benzol als farblose Würfel, die bei 191.20° schmelzen. Ihre Zusammensetzung ist diejenige des Tetracetyläthans, $(C_2H_3O)_2CH \cdot CH(C_2H_3O)_2$. Dasselbe verhält sich wie eine schwache Säure. Es löst sich rasch in alkalischen Hydroxyden, langsamer in den Carbonaten und wird durch stärkere Säuren unverändert niedergeschlagen. Als Hauptproduct der Elektrolyse wird ein röthlicher Syrup von aromatischem Geruch gebildet, aus welchem keine bestimmbareren Verbindungen erhalten werden konnten. Grössere Mengen des Tetracetyläthans wurden durch Einwirkung von Jod auf die Natriumverbindung des Acetylacetons dargestellt. Wird eine Lösung von Tetracetyläthan in Eisessig mit einer Lösung von Ammoniumacetat und darnach mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, so entsteht unter Austritt von H_2O 1.4-Dimethyl-2.3-diacetylpyrrol. Löst man Tetracetyläthan in concentrirter Schwefelsäure und giesst die Lösung nach etwa 10 Minuten in kaltes Wasser, so erhält man unter Abspaltung von 1 Mol. H_2O in quantitativer Ausbeute 1.4-Dimethyl-2.3-diacetylfurfuran. Dasselbe krystallisirt aus heiss gesättigter Lösung in langen, seidenartigen Nadeln, die bei 63° schmelzen. — Bei der Elektrolyse von Acetessigester entsteht ein dickes Oel, welches geringe Mengen Diacetylbernsteinsäureester enthält. — Die Producte dieser Elektrosynthesen mit Ketonverbindungen sind also dieselben, welche bei der Einwirkung von Jod auf die Natrium- oder Silberverbindungen derselben Ketonkörper zu erwarten sind.

Schertel.

Die Zersetzung des Chloroforms, von C. Schacht und E. Biltz (*Pharm. Journ. and Trans.* **52**, 1005 [No. 1198]; vergl. *diese Berichte* **26**, Ref. 592). Freies Chlor tritt bei der Zersetzung des Chloroforms nur dann auf, wenn es keinen Alkohol enthält, welcher nur durch sehr oft wiederholtes Schütteln mit Wasser entfernt werden kann. Alkoholhaltiges Chloroform lässt bei der Zersetzung zuerst Salzsäure erkennen; sobald der Alkohol durch Chlor und Chlorkohlenoxyd verändert ist, wird Chlor bemerkbar. Entfernt man frei gewordenes Chlor durch Schütteln mit Quecksilber, so tritt der Geruch des Chlorkohlenoxydes deutlicher hervor.

Schertel

Ueber eine Bildungsweise des Silbersalzes der Stickstoffwasserstoffsäure, von A. Angeli (*Atti d. R. Acc. d. Lincei. Rndot.* 1893, I. Sem. 569—571) und *Gazz. Chim.* **23**, 2, 292—294). Setzt man zu einer kalten, gesättigten Lösung von Silbernitrit eine ebenfalls gesättigte, wässrige Lösung von Hydrazinsulfat, so scheidet sich nach kurzer Zeit ein krystallisirter Niederschlag von Stickstoffwasserstoffsilber aus. Die Reaction erfolgte dabei nach den Gleichungen: $H_2N \cdot NH_2 + NO_2H = H_2NN:NOH + H_2O$; $H_2N \cdot N:NOH = N_3H + H_2O$. Es wird also unter diesen Bedingungen das Hydrazin nur einseitig

diazotirt. Die vorstehende Bildungsweise eines Salzes der Stickstoffwasserstoffsäure ist sehr bequem und dürfte sich für einen Vorlesungsversuch eignen.

Foerster.

Ueber einige Salze des Phenylhydrazins und des α -Methylphenylhydrazins, von S. Grimaldi (*Atti d. R. Acc. d. Lincei. Rndct.* 1893, I. Sem. 483—491). Es werden das Jodhydrat und das Fluorhydrat des Phenylhydrazins dargestellt und beschrieben. Dieselben werden von kaltem Wasser verhältnissmässig reichlich aufgenommen und krystallisiren gut. Sie bilden die leicht löslichen, krystallisirten Doppelsalze $C_6H_5N_2 \cdot HJ + KJ$, $(C_6H_5N_2 \cdot HJ)_2 + MgJ_2$, $C_6H_5N_2 \cdot HF + KF$ (bezw. NaF und LiF), $(C_6H_5N_2 \cdot HF)_2 + MgF_2$. Das Fluorhydrat ist an der Luft beständig, während seine Doppelsalze sich leicht unter Dunkelfärbung an der Luft verändern. Aehnlich verhält sich auch das in Wasser und Alkohol leicht lösliche Fluorhydrat des α -Methylphenylhydrazins.

Foerster.

Ueber die basischen Eigenschaften der Pyrrole, von G. Ciamician und C. U. Zanetti (*Atti d. R. Acc. d. Lincei. Rndct.* 1893, I. Sem. 518—527). Die von den Verff. in *diesen Berichten* (26, 1711) gemachten Mittheilungen werden ausführlicher behandelt.

Foerster.

Ueber die disantonige Säure, von A. Andreocci (*Atti d. R. Acc. d. Lincei. Rndct.* 1893, I. Sem. 538—539). Wird santonige Säure (vergl. *diese Berichte* 26, Ref. 599) in essigsaurer Lösung mit Eisenchlorid bei gewöhnlicher Temperatur oxydirt, so erhält man disantonige Säure, $C_{30}H_{38}O_6$ (Schmp. 250—250.5°), welche aus Alkohol oder Essigsäure in farblosen Nadeln krystallisirt. Diese Säure entsteht, indem aus je einem Molekül der santonigen Säure ein Atom Wasserstoff wegoxydirt wird, und die Reste zusammentreten. Die Diäthyläther und Dimethyläther der Säure krystallisiren in kleinen Prismen, vom Schmp. 183° bezw. 215°; sie charakterisirt sich als Oxyssäure durch Bildung eines Acetyl- und eines Benzoylderivates. Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Foerster.

Ueber die Constitution der Nitrosite von A. Angeli (*Atti d. R. Acc. d. Lincei. Rndct.* 1893, I. Sem. 539—545 und *Gazz. Chim.* 23, 2, 124—135). Den durch salpetrige Säure aus Safrol entstehenden Körper (vergl. *diese Berichte* 26, Ref. 597) nennt Verf. Safrol- α -nitrosit, während der aus diesem durch Kochen mit Alkohol entstehende isomere Körper als Safrol- β -nitrosit bezeichnet wird. Uebergiesst man dieses mit concentrirter Salzsäure und erwärmt gelinde, so tritt eine lebhafte Gasentwicklung ein, es scheidet sich ein Oel ab, und auf Wasserzusatz entstehen kleine Krystalle der Verbindung $C_{10}H_9NO_3$, welche, aus Benzol umkrystallisirt, bei 86° schmelzen. Die saure Mutterlauge reducirt stark Fehling'sche Lösung. Der neue Körper löst sich leicht in verdünntem Alkali, wird aber dadurch auch nach

längerer Zeit nicht verändert; seine alkalische Lösung giebt mit ammoniakalischem Silbernitrat leicht einen Silberspiegel, und mit Phenylhydrazin verbindet sich der Körper zu einem krystallisirten Hydrason vom Schmp. 86°. Mit diesem Verhalten am besten vereinbar scheint die Formel $(\text{CH}_2\text{O}_2) \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{NO}_2) \cdot \text{COH}$ zu sein. Dann würde das Safrol- β -nitrosit das Oxim dieses Aldehyds sein und die Constitution: $(\text{CH}_2\text{O}_2) \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{NO}_2) \cdot \text{CH}:\text{NOH}$ besitzen. Dem Safrol- α -nitrosit kommt nach Ansicht des Verf. die durch die Formel $(\text{CH}_2\text{O}_2) \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2$ wiedergegebene Constitution



zu; dieselbe entspricht also derjenigen des Isosafrolnitrosits (*diese Berichte* 25, 1956 und 26, Ref. 195). Während aber letzteres gleich den Nitrositen der Terpenreihe sich mit Basen zu Nitrolaminen vereinigt, giebt das Safrol- α -nitrosit mit Basen Condensationsproducte, welche von den Nitrolaminen verschieden sind. Es wurden solche mit Piperidin (Schmp. 83°) und mit Phenylhydrazin (Schmp. 87°) in guten Krystallen erhalten. Bezeichnen wir mit RHN_2O_3 das Nitrosit und mit NR_1 die darauf wirkende Base, so haben die Nitrolamine

die Constitution $\text{R} \begin{array}{l} \diagup \text{NOH} \\ \diagdown \text{NR}_1 \end{array}$, während den aus Safrol- α -nitrosit unter

gleichen Bedingungen entstehenden Condensationsproducten wahrscheinlich die Formel $\text{RH} \begin{array}{l} \diagup \text{NO}_2 \\ \diagdown \text{NR}_1 \end{array}$ zukommt. Verf. glaubt, dass die oben für Safrol- α -nitrosit und Isosafrolnitrosit angegebene Gruppierung der Stickstoff- und Sauerstoffatome allen Nitrositen eigenthümlich sei.

Foerster.

Ueber das symmetrische Tetraacetyläthan, von C. U. Zanetti (*Atti d. R. Acc. d. Lincei. Rendet.* 1893, I. Sem. 564—569 und *Gazz. Chim.* 23, 2, 299—312). Lässt man in ätherischer Lösung Jod allmählich auf Natriumacetylaceton einwirken, so entsteht Tetraacetyläthan, $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{CH} \cdot \text{CH}(\text{COCH}_3)_2$. Das Reactionsproduct ist in Aether so gut wie unlöslich; durch Wasser trennt man es von Jodnatrium und krystallisirt es aus siedender Essigsäure um. Man erhält so den Körper in schönen Krystallen vom Schmp. 187°; derselbe ist in Alkalilaugen löslich, nicht aber in Alkalicarbonatlösungen; in wässriger oder alkoholischer Lösung giebt er mit Eisenchlorid eine intensive, rothviolette Färbung. Bei kurzem Kochen mit concentrirter Salzsäure geht das Tetraacetyläthan unter Wasserabspaltung in Dimethyldiacetylfuran über, welches aus Wasser in langen, seideglänzenden Nadeln vom Schmp. 62.5° krystallisirt. Trägt man Tetraacetyläthan in eine siedende Lösung von Ammoniumacetat in Eisessig ein und kocht kurze Zeit, so wird nach

dem Abkühlen auf Zusatz von überschüssiger Soda $\alpha\alpha'$ -Dimethyl- $\beta\beta'$ -diacetylpyrrol abgeschieden, welches aus Wasser in kleinen Nadelchen vom Schmp. 180—181° krystallisirt. Ueber die basischen Eigenschaften und sonstige Reactionen dieses Körpers im Vergleich mit dem basischen Verhalten anderer acetylrter Pyrrole ist vom Verf. in Gemeinschaft mit Ciamician bereits berichtet (*diese Berichte* 26, 1713). — Ueber weitere Umwandlungsproducte des Acetylacetons ist schon berichtet (*diese Berichte* 26, Ref. 597). Hinzuzufügen ist noch, dass Acetylaceton in stark alkalischer, concentrirter Lösung durch eine heisse, ebenfalls concentrirte Lösung von Hydrazinsulfat quantitativ in 3, 5-Dimethylpyrazol übergeht (*diese Berichte* 25, Ref. 163).

Foerster.

Kamála und Rottlerin, von P. Bartolotti (*Atti d. R. Acc. d. Lincei. Rend.* 1893, I. Sem. 571—576). Die aus der Kamála, einer aus den Früchten von *Rottlera tinctoria* oder *Mallotus philippinensis* gewonnenen Droge, bisher dargestellten, krystallisirten Körper, das Rottlerin von Anderson, das Mallotoxin von A. G. und W. H. Perkin (*diese Berichte* 19, 3109), das Kamálin der Firma E. Merck und der von Jawein (*diese Berichte* 20, 182) erhaltene, krystallisirte Körper sind unter einander identisch. Verf. schlägt für diese Verbindung den ihr zuerst gegebenen Namen Rottlerin vor. Ihr kommt die Formel $C_{11}H_{10}O_3$ oder $C_{18}H_{16}O_3$ zu. Schüttelt man ihre Lösung in überschüssiger, verdünnter Sodalösung mit Benzoylchlorid, so scheidet sich ein Oel ab, welches bald erstarrt; nach wiederholtem Lösen in Benzol und Fällen mit Petroleumäther wird dieses Dibenzoylrottlerin als ein gelbes Pulver erhalten, welches in den meisten der gewöhnlichen Lösungsmittel sehr leicht sich auflöst. Ausser den beiden so charakterisirten Hydroxylsauerstoffatomen enthält das Rottlerin noch ein Ketonsauerstoffatom, denn es konnte auch ein Hydrazon des Rottlerins dargestellt werden, indem letzteres auf dem Wasserbade mit Phenylhydrazin erwärmt wurde. Aus der ätherischen Lösung des Reactionsproductes wird mit Petroleumäther das entstandene Hydrazon als flockiger Niederschlag ausgefällt, welcher nicht krystallisirt erhalten wurde. Die Zusammensetzung des Dibenzoylrottlerins, wie des Hydrazons weist in gleicher Weise darauf hin, dass für das Rottlerin die Formel $C_{11}H_{10}O_3$ die wahrscheinlichere ist.

Foerster.

Ueber den Einfluss der Halogene auf den optischen Werth der doppelten Bindungen, von G. Carrara (*Gazz. chim.* 23, 2, 1—7).

Foerster.

Ueber polymeres Thiophosgen, von G. Carrara (*Gazz. chim.* 23, 2, 12—17). Referate über die vorstehenden Arbeiten nach den *Atti d. R. Acc. d. Lincei*. siehe *diese Berichte* 26, Ref. 598 und 600.

Foerster.

Neue Untersuchungen über die Verbindungen, welche die Gruppe $C_2N_2O_2$ enthalten, von A. Angeli (*Gazz. chim.* 23, 2, 21 bis 37). Die Arbeit enthält ausführlichere Mittheilungen über die in diesen Berichten 26, 527 und 593 bereits kurz beschriebenen Versuche.

Foerster.

Ueber das Diisonitrosobromisosaafrol, von E. Levi (*Gazz. chim.* 23, 2, 37—42). Das von Angeli dargestellte Diisonitrosobromisosaafrolperoxyd (*diese Berichte* 26, Ref. 195) verhält sich wie das Diisonitrosoisosaafrolperoxyd (*diese Berichte* 25, 1956), indem es bei vorsichtiger Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure in Diisonitrosobromisosaafrol übergeht, welches aus Eisessig nach Zusatz von Benzol und Petroleumäther sich in schönen Krystallen vom Schmp. 186° abscheidet. Seine Diacetylverbindung krystallisirt aus Alkohol in weissen Blättern vom Schmp. 147° ; dieselbe wird durch Behandeln mit Kali in der Kälte zum Theil in das Dioxim zurückverwandelt, zumeist aber geht dieses dabei unter Wasserabspaltung in das entsprechende Furazanderivat über. Dieses Diisonitrosobromisosaafrolanhydrid (Schmp. $120-121^{\circ}$) entsteht auch, wenn man das Diisonitrosoisosaafrolanhydrid in eisessigsaurer Lösung bromirt. Das letztere lässt sich auch nitriren, und man erhält das aus Alkohol in schönen, glänzenden Prismen vom Schmp. $101-102^{\circ}$ krystallisirende Diisonitrosobromisosaafrolanhydrid.

Foerster.

Ueber das Parachlorbromcymol und seine Oxydationsproducte, von G. Plancher (*Gazz. chim.* 23, 2, 68—75) Ebenso wie mit Phosphorpentabromid (vergl. Mazzara, *diese Berichte* 21, Ref. 329) reagirt Bromthymol (4 Mol.) mit Phosphorpentachlorid (1 Mol.) unter Bildung von *p*-Chlorbromcymol. Man erhitzt dazu im Oelbade anfangs auf 50° , später, wenn die Salzsäureentwicklung nachgelassen hat, 2 Stunden auf $160-180^{\circ}$ und schliesslich auf 200° . Nach beendigter Reaction fügt man Sodalösung hinzu und destillirt im Dampfstrom. Während Tribromthymolphosphorsäureäther zurückbleibt, welcher aus Aetheralkohol in Nadelchen vom Schmp. $94-95^{\circ}$ krystallisirt, geht mit dem Wasserdampf *p*-Chlorbromcymol über, Sdp. $259-261^{\circ}$ bei 750.9 mm Druck. Die gleiche Verbindung entsteht, wenn man 64 g Chloreymol mit 61 g Brom bei Anwesenheit einer Spur von Jod in der Kälte und ganz allmählich vermischt. Das Chlorbromcymol giebt, wenn es mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1.15 12 Std. auf 180° erhitzt wird, Chlorbromterephthalsäure, welche aus verdünnter Essigsäure in glänzenden Nadeln vom Schmp. 308 bis 310° (corr.) krystallisirt und einen bei $115-116.5^{\circ}$ schmelzenden Diäthyläther giebt. Kocht man 10 g Chlorbromcymol mit 60 g Salpetersäure und 120 g Wasser am Rückflusskühler mehrere Tage und filtrirt von Zeit zu Zeit die ausgeschiedenen Krystalle ab, so be-

zoylbenzoësäureanhydrid (Schmp. 162°) nach bekannten Methoden neu dargestellt. Dieselben krystallisiren gut aus heissem Alkohol oder scheiden sich aus ihrer alkoholischen oder eisessigsäuren Lösung auf Wasserzusatz ab.

Foerster.

Einwirkung der Jodsäure auf Acetondicarbonsäure, von A. Angeli und E. Levi (*Gazz. chim.* 23, 2, 97—100). Diese Arbeit ist bereits aus den *Atti d. R. Acc. d. Lincei. Rendct.* referirt, siehe *diese Berichte* 26, Ref. 598.

Foerster.

Verschiedene Bemerkungen, von A. Angeli (*Gazz. chim.* 23, 2, 101—104). Ueber die Verwandlung von Allyl- in Propenylverbindungen vergl. *diese Berichte* 26, Ref. 597. Eine sehr charakteristische Reaction, welche das Hydroxylamin von allen ähnlichen Reducionsmitteln zu unterscheiden gestattet, besteht darin, dass man zu der neutralen Lösung etwas Nitroprussidnatrium hinzufügt, stark mit Natronlauge versetzt und erwärmt. Ist Hydroxylamin zugegen, so entsteht nun eine schöne, fuchsinrothe Färbung, deren Intensität nur durch Anwesenheit überschüssiger Ammoniaksalze beeinträchtigt wird. — Wird Indol oder eines seiner Monoalkylderivate für sich oder in eisessigsaurer Lösung mit etwas wasserfreier Oxalsäure erwärmt, so entsteht eine fuchsinrothe, bei Anwendung von α Phenylindol eine violette Färbung. — Hydrazin reagirt in wässriger Lösung mit Cyan, wie andere Basen, indem sich beide Körper an einander lagern; kühlt man stark ab, so scheiden sich Krystalle der Verbindung $C_2 N_6 H_8$ aus, welche aus Alkohol in grossen Prismen anschießt. Der Körper reagirt energisch mit Aldehyden und Ketonen und giebt mit salpetriger Säure eine in schönen Nadeln krystallisirende Verbindung, in welcher wahrscheinlich Ditetrazol vorliegt. — Um kleine Flüssigkeitsmengen im Vacuum zu destilliren, ohne dass Ueberhitzung eintritt, lässt man die Flüssigkeit zweckmässig durch Glaswolle aufsaugen und erhitzt sie nun im Destillirkölbchen mit Hülfe eines geeigneten Flüssigkeitsbades.

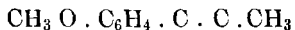
Foerster.

Einwirkung der salpetrigen Säure auf Anethol, von G. Boeris (*Gazz. chim.* 23, 2, 165—194). Ebenso wie andere, die Propenylgruppe in der Seitenkette enthaltende, aromatische Verbindungen (*diese Berichte* 24, 3994) addirt auch Anethol salpetrige Säure unter Bildung von Diisonitrosoanetholperoxyd, $CH_3 O \cdot C_6 H_4 \cdot \overset{\cdot\cdot}{C} \text{---} \overset{\cdot\cdot}{C} \cdot CH_3$.

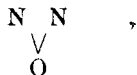
NO. ON

Dieser Körper ist schon von Toennies (*diese Berichte* 13, 1845) beschrieben, aber anders formulirt worden. Seine Moleculargrösse und sein chemisches Verhalten, welches dem der aus Isosafrol bzw. Isapiol entstehenden Verbindungen genau entspricht (*diese Berichte* 25, 1956 und 26, Ref. 195), machen die obige Formel zur wahrscheinlichsten; der durch alkoholisches Kali aus dem Peroxyd entstehenden, isomeren Verbindung vom gleichen Schmp. 97° wurde zunächst keine

weitere Aufmerksamkeit geschenkt. Jenes giebt ein in langen, gelben Nadeln vom Schmp. 88—89° krystallisirendes Mononitro- und ein Monobromderivat vom Schmp. 109—110°. Durch Reduction mit Zinkstaub und der gerade nöthigen Menge Essigsäure geht es in α -Diisonitrosoanethol über, welches aus einem Gemisch von Essigäther und Ligroïn in glänzenden Prismen vom Schmp. 125° krystallisirt. Sein Diacetylderivat (Schmp. 89°) zeigt ganz das Verhalten des Diacetyl- γ -benzildioxims, indem es durch Alkohol nach einiger Zeit schon bei gewöhnlicher Temperatur, rascher in der Hitze in das Azoxazolderivat, $C_{10}H_{10}N_2O_2$ (s. u.), übergeht. Die gleiche Umwandlung erleidet das Diacetylderivat unter der Einwirkung von Kali. Erhitzt man α -Diisonitrosoanethol längere Zeit auf seinen Schmelzpunkt, so wird die Masse allmählich fest, und es entsteht ein stereoisomeres β -Diisonitrosoanethol, welches bei 206° unter Zersetzung schmilzt und sich von der α -Verbindung auch durch seine Schwerlöslichkeit in Alkohol unterscheidet. Sein Diacetylderivat (Schmp. 104°) ist gegen Alkohol ziemlich beständig; erst bei längerem Kochen damit oder unter der Einwirkung von Kali wird es wieder zu β -Diisonitrosoanethol verseift. Beide Isomere, die α - und die β -Verbindung, werden in alkalischer Lösung durch rothes Blutlaugensalz in das Diisonitrosoanetholperoxyd zurückoxydirt. Wird dieses mit Zinn und Salzsäure in der Wärme reducirt, so verliert es ein Atom Sauerstoff und geht in das Azoxazolderivat über, welches oben schon als Spaltungsproduct des Diacetyl- α -diisonitrosoanethols erwähnt wurde.



Dieses Diisonitrosoanetholanhydrid,



krystallisirt aus Alkohol in langen Nadeln oder aus Benzol in Tafeln vom Schmp. 63°. Es ist sehr beständig und lässt sich in ein Nitroderivat (Schmp. 98—99°) und ein Bromderivat (Schmp. 73—74°) leicht überführen. Die gleichen Reactionen, wie sie oben beschrieben wurden, giebt auch das α -Diisonitrosobromanetholperoxyd (vergl. ein Referat weiter oben über die Arbeit von E. Levi). α -Diisonitrosobromanethol schmilzt bei 143—144°, sein Diacetylderivat bei 101—102°. Durch andauerndes Erwärmen des ersteren entsteht β -Diisonitrosobromanethol (Schmp. 190°), dessen Diacetylverbindung (Schmp. 130—131°) sich von der entsprechenden α -Verbindung ganz so, wie es eben für die nicht bromirten Körper angegeben ist, durch ihr Verhalten gegen Alkohol und Kali unterscheidet. Durch Reduction mit Zinn und Salzsäure giebt Diisonitrosobromanetholperoxyd dasselbe Anhydrid, welches beim Bromiren von Diisonitrosoanetholanhydrid erhalten wurde.

Förster.