

Organische Chemie.

I. Untersuchungen über Nitro- β -naphtochinon, von Th. Zincke [2. Mittheilung]. Ueber eine Verbindung von Nitro- β -naphtochinon mit Methylalkohol, von Th. Zincke und O. Neumann (*Lieb. Ann.* 278, 173—207). (I. Abhdlg. siehe *diese Berichte* 25, Ref. 732). Nitro- β -naphtochinondimethylat (α -Methoxy- β -nitro-

diketohydronaphtalinmethyatl), $C_6H_4 < \begin{array}{l} CO \cdot C < \begin{array}{l} OH \\ O \end{array} CH_3 \\ CH \cdot C : NO \cdot OH, \\ OCH_3 \end{array}$ bildet sich

durch Erwärmen von Nitro- β -naphtochinon mit Methylalkohol in farblosen Krystallen, welche sich bei 110° trüben und bei 143° unter Schäumen und Röthung schmelzen. Durch Einwirkung von Chloralkalösung entstehen aus dem Dimethylat zwei Verbindungen, nämlich :

1. *o*-Dichlornitromethoxyäthyl-Benzoylcarbonsäuremethylester, $C_6H_4 < \begin{array}{l} CO \cdot COOCH_3 \\ CH(OCH_3) \cdot CCl_2 \cdot NO_2 \end{array}$, (aus Benzolbenzin in Prismen vom Schmp. 90°); die dem Ester entsprechende freie Säure $C_{11}H_9Cl_2NO_6$, bildet Tafeln vom Schmp. 116°, wird durch Chromsäure oder Chlorkalk zu Dichlornitromethoxyäthylbenzoësäure (s. unten) oxydirt und durch Acetylchlorid in $C_6H_4 < \begin{array}{l} CO \\ CH > O \end{array} CCl_2NO_2$, (s. l.c. 733) verwandelt.

2. *o*-Dichlornitromethoxyäthylbenzoësäure, $C_{10}H_9Cl_2NO_5 = C_6H_4 < \begin{array}{l} COOH \\ CH(OCH_3) \end{array} \cdot CCl_2 \cdot NO_2$, aus Benzol oder Alkohol in Krystallen vom Schmp. 187°, welche einen Methylester, $C_{11}H_{11}Cl_2NO_5$, vom Schmp. 89° liefert, durch Acetylchlorid oder Schwefelsäure in das Lacton, $C_6H_4 < \begin{array}{l} CO \\ CH > O \end{array} CCl_2NO_2 = C_9H_5Cl_2NO_4$, übergeht und bereits von Zincke und Latten (*diese Berichte* 25, Ref. 733) auf anderem Wege erhalten worden ist. Sowohl die Säure $C_{10}H_9Cl_2NO_5$ wie das Lacton, $C_9H_5Cl_2NO_4$, werden durch Jodwasserstoff und Phosphor bei 160—180° zu Homophtalsäure, $CO_2H \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, (Schmp. 175°) reducirt; die Säure $C_{10}H_9Cl_2NO_5$, wird durch Salzsäure bei 160—170° in Phtalsäure verwandelt.

Chlor führt das eingangs erwähnte Dimethylat in ein Chlor-methylat, $C_6H_4 < \begin{array}{l} CO \text{ ————— } C < \begin{array}{l} OH \\ OCH_3 \end{array} \\ CH(OCH_3) \cdot CCINO_2 \end{array}$ (aus Benzolbenzin in Nadeln vom Schmp. 117—123°) über; dies wird 1) durch Acetylchlorid

oder Salpetersäure in eine Verbindung, $C_6H_4 < \begin{matrix} CO \text{---} C(OH)_2 \\ CH(OCH_3) \cdot CCINO_2 \end{matrix}$
 (aus Aetherbenzin in Prismen vom Schmp. 137°, welche durch Kochen mit Holzgeist in das Chlormethylat zurückgehen), 2) durch Alkali in *o*-Monochlornitromethoxyäthylbenzoylcarbonsäure, $C_6H_4 < \begin{matrix} CO \cdot CO_2H \\ CH(OCH_3) \cdot CCl : NOOH \end{matrix}$ verwandelt. Letztere Säure bildet wasserhelle Krystalle, welche bei 189° unter Gasabgabe und Gelbfärbung schmelzen, giebt einen Methylester vom Schmp. 100°, wird durch Acetylchlorid in ein indifferentes Product $C_{11}H_9(C_2H_3O) \cdot NClO_6$ (Prismen vom Schmp. 179° aus Benzol) übergeführt und durch Chlorkalk zur Säure $C_{10}H_9Cl_2NO_5$ vom Schmp. 187° (s. oben) und durch Chromsäure zu $CO_2H \cdot C_6H_4 \cdot CH(OCH_3) \cdot CCl : NOOH$, vom Schmp. 171° (vergl. Zincke und Latten, l. c.) oxydirt; letztere geht durch Acetylchlorid in das Lacton, $C_9H_6ClNO_4$ (s. l. c.) über. Gabriel.

Ueber einige Derivate des Mesitylens und die Verseifbarkeit aromatischer Säurenitrile, von F. W. Küster und A. Stallberg (*Lieb. Ann.* 278, 207 — 223). Ebenso wenig wie das Tetramethylbenzonitril, $(CH_3 : CH_3 : CH_3 : CN : CH_3)$, (*diese Berichte* 17, 1914) und das Pentamethylbenzonitril (*ebend.* 18, 1824), lassen sich nach den vorliegenden Versuchen der Verff. das β -Isodurylsäurenitril, $C_6H_3 \cdot \begin{matrix} 1 \\ CH_3 \end{matrix} \begin{matrix} 3 \\ CH_3 \end{matrix} \begin{matrix} 4 \\ CN \end{matrix} \begin{matrix} 5 \\ CH_3 \end{matrix}$, sowie das Mesitylenmono- und dicarbonsäurenitril zu der entsprechenden Säure verseifen. Es lag also nahe, anzunehmen, dass das Cyan durch die benachbarten Alkyle geschützt wird. Andererseits zeigte es aber, dass die Verseifbarkeit des β -Isodurylsäurenitrils beeinflusst wird durch Eintritt einer resp. zweier Nitrogruppen: die betr. Nitrokörper sind nämlich verseifbar, allerdings erst bei sehr energischer Einwirkung. — Aus dem experimentellen Theile der Arbeit sei Folgendes angeführt:

Mesitylen, welches aus Aceton in einer 13.5 pCt. der Theorie betragenden Ausbeute erhalten wurde (s. Darstellung im Orig.), wurde in Mesidin und dieses nach Sandmeyer in β -Isodurylsäurenitril, Tafeln vom Schmp. 55° und Sdp. 225—230° verwandelt, wobei als Nebenproduct Mesitol vom Schmp. 70 — 71° (nicht 68°) auftrat. Nitro- β -isodurylsäurenitril vom Schmp. 90° und Sdp. 277.5° [750 mm] wird durch Nitriren des Nitrils oder zweckmässiger nach Sandmeyer's Methode aus Nitroamidomesitylen bereitet, welches man zweckmässig aus Dinitromesitylen und alkoholischem Schwefelammonium bei 100° unter Druck herstellt. Aus dem Nitronitril entsteht durch ca. 6 stündiges Erhitzen mit Salzsäure auf 180—200° das zugehörige Amid $C_{10}H_{12}N_2O_3$ (Blätter oder Prismen vom Schmp. 158°, schon bei 135° rasch sublimirend); die zugehörige Nitro- β -isodurylsäure $C_{10}H_{11}NO_4$ schmilzt bei 182°,

giebt ein krystallinisches Silber- und Baryumsalz und einen Methylester vom Schmp. 50°. Das Nitronitril lässt sich reduciren mit Zinnchlorür zum Amido- β -isodurylsäurenitril (Nadeln vom Schmp. 160°); daraus wird nach Sandmeyer's Verfahren Mesitylendicarbonsäurenitril $C_{11}H_{10}N_2$ (Prismen vom Schmp. 142°) gewonnen, welches ein Mononitroproduct vom Schmp. 118° liefert. Dinitro- β -isodurylsäurenitril wird in Nadelchen vom Schmp. 178° aus dem Nitronitril durch heisse Salpeterschwefelsäure gewonnen, durch Salzsäure bei 200—210° in die entsprechende Dinitrosäure (Schmp. 228°) und ihr Amid (Schmp. 198°) übergeführt und durch alkoholisches Schwefelammonium bei 100° zu Nitroamido- β -isodurylsäurenitril (citronengelb, Schmp. 230°) reducirt; daraus entsteht durch Nitriren das oben erwähnte Nitrodinitril vom Schmp. 118°, welches durch Zinnchlorür zu Amidomesitylendicarbonsäurenitril (Schmp. 216°) wird; aus letzterem erhält man nach Sandmeyer's Methode Mesitylencarbonäurenitril vom Schmp. 165°.

Gabriel.

Notiz zur Constitution des Acetessigesters, von H. v. Pechmann (*Lieb. Ann.* 278, 223—228). Vor Kurzem theilte Nef (*Lieb. Ann.* 276, 200; *diese Berichte* 26, Ref. 720) mit, dass entgegen den bisherigen Erfahrungen der Acetessigester durch andauerndes Erhitzen mit Essigsäureanhydrid in die O-Acetylverbindung, $CH_3 \cdot C(OC_2H_5)O : CH \cdot CO_2C_2H_5$, (d. i. Acetylcrotonester) übergeführt werden kann und mithin die Hydroxylformel, $CH_3 \cdot C(OH) : CH \cdot CO_2C_2H_5$, besitzt. Verf. glaubt nun den Nef'schen Versuchen eine ganz andere Deutung geben zu müssen: Nef hat nämlich aus dem Gemisch von Acetessigester und Acetanhydrid nach vollendeter Reaction das O-Acetat in der Weise gewonnen, dass er das Anhydrid grösstentheils abdestillirte und den Rückstand, der noch beide Componenten enthält, mit Natronlauge behandelte. Da nun nach des Verf. Beobachtungen (*diese Berichte* 25, 1040) aus Acetessigester, Acetanhydrid und Natronlauge neben dem Diacetyllessigester das O-Acetat sich bildet, ist letzteres beim Nef'schen Versuch vielleicht erst durch Wirkung des Alkalis entstanden. Verf. hat daher den Nef'schen Versuch wiederholt, ohne Alkali bei der Verarbeitung des Reactionsproductes zu verwenden: es ergab sich, dass dabei zwar thatsächlich Spuren von O-Acetat auftreten, dass aber die Hauptreaction zum C-Acetylacetessigester, $(CH_3CO)_2 : CHCO_2C_2H_5$, führt, so dass die Nef'schen Schlüsse bezüglich der Constitution des Acetessigesters hinfällig werden.

Gabriel.

Ueber einige Acetonitrile, von W. Eschweiler (*Lieb. Ann.* 278, 229—239). Hexamethylenamin und Blausäure vereinigen sich (zweckmässig unter Zusatz geringer Mengen Salz- oder Schwefelsäure) in wässriger Lösung gemäss der Gleichung $C_6H_{12}N_4 + 6 HCN$

= $3 \text{NH}(\text{CH}_2\text{CN})_2 + \text{NH}_3$ zu Imidoacetonitril, welches aus Aether in Blättchen vom Schmp. 75° anschiesst und durch kochendes Barytwasser zu Diglycolamidsäure (rhombisch, Schmp. 225°) verseift wird. Neben dem Imidoacetonitril treten kleine Mengen Amidoacetonitril auf, welches durch Verseifung zu Glycocoll constatirt wurde. Steigert man in dem Gemisch von Hexamethylenamin und Blausäure die Menge der Mineralsäure bis gegen 12 pCt., so bildet sich das aus dem Amido- und Imidonitril durch Ammoniak-Austritt entstehende Nitriloacetonitril, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CN})_3$, (aus Wasser oder Alkohol in Krystallen vom Schmp. 126°), welches durch Baryt zu Triglycolamid-säure, durch kochende Salzsäure zu Tri- und Diglycolamidsäure sowie Glycolsäure und durch Salzsäure bei 150° zu Diglycolamidsäure und etwas Glycolsäure verseift wird.

Ammoniak und Methylencyanhydrin vereinigen sich, wie erwartet, zu denselben Acetonitrilen, die auch aus Hexamethylenamin und Blausäure erhalten werden, und zwar gewinnt man in nahezu theoretischer Ausbeute Amidoacetonitril resp. sein Verseifungsproduct, das Glycocoll, wenn man 30–40procentige Methylencyanhydrinlösung mit dem fünffachen Volumen 30procentigen Ammoniakwassers zwölf Stunden stehen lässt und dann mit Baryt verseift. Findet bei gesteigerter Einwirkung des Ammoniaks das entstandene Amidoacetonitril noch Gelegenheit, auf Methylencyanhydrin zu wirken, so bildet sich auch Imido- und Nitriloacetonitril. — Versuche, die Blausäure durch das bequeme Cyankalium zu ersetzen, ergaben weniger gute Ausbeuten: man erhält leicht Nitriloacetonitril, wenn man in eine mit Salzsäure versetzte Formaldehydlösung Cyankaliumlösung eintropfelt und das Ganze einen Tag lang stehen lässt; man erhält Glycocoll in einer Ausbeute von 20 pCt. der Theorie, wenn man eine Lösung äquivalenter Mengen Cyankalium, Ammoniumsulfat und Formaldehyd nach längerem Stehen verseift.

Gabriel.

Ueber Thiosulfonsäuren und Sulfinsäuren, von H. Limpricht (*Lieb. Ann.* 278, 239–260). (Gemeinsam mit Hybbeneth, Henrichsen, v. Matowski, Wehner, Homann, Helle.) *m*-Nitrobenzolphthiosulfonsäure, $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{SO}_2\text{SH}$, liefert ein Salz, $(\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)\text{S}_2\text{O}_2)_2\text{Ba} \cdot 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, und bildet Blättchen vom Schmp. 164° . — *m*-Nitrobenzolsulfinsäure entsteht aus der vorigen durch Zersetzen mit einer Säure, ferner nach bekannten Methoden und schliesslich auch durch Behandlung einer Lösung von Nitrobenzolsulfochlorid in Schwefelkohlenstoff oder Benzol oder Toluol (s. unten) mit Chloraluminium (vergl. auch *diese Berichte* 25, 75, 3477); die freie Säure schmilzt bei 98° und liefert die Salze AK , $\text{ANa} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{A}_2\text{Ba} + 4$ und $+1\text{H}_2\text{O}$, AAg ; ihr Natriumsalz wird durch Chlor- resp. Bromwasser in das Nitrobenzolsulfochlorid resp. -bromid (Schmp. 68°) übergeführt; ihr Phenylhydrazinsalz schmilzt bei 131° und wird durch

Salzsäure (weniger gut durch Erwärmen für sich) zu Phenylnitrobenzolsulfazid, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{N}_2\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_5$, (hellgelbe Nadeln vom Schmp. 154°). — *m*-Amidobenzolthiosulfonsäure, $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_2\text{SH}$, aus dem Sulfochlorid und Schwefelammonium, bildet Prismen vom Schmp. 167° , giebt ein amorphes Baryum- und Silbersalz, ein krystallisirbares Bleisalz und wird durch Natriumamalgam reducirt zu *m*-Amidobenzolsulfinsäure, $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_2\text{H}$. Diese bildet Prismen, die bei 210° ohne vorherige Schmelzung verkohlen und wird durch gelbes Schwefelammonium in Amidobenzolthiosulfonsäure verwandelt. Die Nitrobenzolsulfinsäure liefert, mit Säuren erwärmt, Nitrobenzolsulfosäure und Nitrobenzoldisulfoxyd, $(\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{S}_2\text{O}_2$, in gelblichen Nadeln vom Schmp. 123° , welches mit wässrigen Alkalien gespalten wird in die Sulfinsäure und Nitrobenzoldisulfid, gelbe Krystalle vom Schmp. 82° . Letzteres wird durch Ammoniumsulfid zu Amidobenzoldisulfid (Oel), dessen Sulfat krystallisirt. Aus Amidobenzolsulfinsäure erhält man durch Spaltung mit Säure die Amidosulfonsäure und Amidobenzoldisulfoxyd (Nadeln), dessen Brom- und Chlorhydrat krystallisiren. — Durch Erwärmen von Nitrobenzolsulfochlorid in Schwefelkohlenstoff mit Chloraluminium erhält man eine in Alkohol, nicht in Aether lösliche, gelbe, harzige Verbindung, $(\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2)_3\text{Al}_2\text{Cl}_2$ (?), aus welcher durch Ausziehen mit Wasser und Versetzen der wässrigen Lösung mit Soda nitrobenzolsulfinsaures Natrium (s. oben) zu gewinnen ist. Ersetzt man den Schwefelkohlenstoff ganz oder theilweise durch Toluol, so entsteht dieselbe Verbindung und im besten Falle daneben wenig *m*-Nitrophenyltolylsulfon (Nadeln vom Schmp. 93°), welches sich mit Chromsäure oxydirt zu *m*-Nitrophenylsulfonbenzoësäure, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ (Blättchen vom Schmp. 269°), deren Barytsalz, $(\text{C}_{13}\text{H}_8\text{NSO}_6)_2\text{Ba} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, in Nadeln anschießt.

Gabriel.

Einwirkung des Broms auf *p*-Xylol, von J. Allain-Le Canu (*Compt. rend.* 118, 534—535). Durch Bromiren des *p*-Xylols im Sonnenlicht und Umkrystallisiren des Productes aus Aether wurden erhalten: 1. *p*-Xylylenbromid (ω - ω_1 -Dibromxylo), $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{Br})_2$, in Nadeln vom Schmp. 143° und 2. ω - ω_2 -Tribrom-*p*-xylo, $\text{BrCH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CHBr}_2$, in orthorhombischen Blättchen vom Schmp. 116° (nicht 106° , W. Löw). Aus letzterem wurde durch die berechnete Menge Soda der *p*-Oxymethylbenzaldehyd (Oel) erhalten, welcher ein Hydrazon, $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}$ (hellgelbes Pulver) lieferte.

Gabriel.

Ueber Cinchonin, von E. Jungfleisch und E. Léger (*Compt. rend.* 118, 536—538). Das bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Cinchonin entstehende Basengemisch (*diese Berichte* 21, Ref. 89) enthält das Cinchonin in denjenigen ätherunlöslichen Antheilen, welche

sich in 50 procentigem Alkohol nicht auflösen; sie liefern beim Umkrystallisiren aus starkem Alkohol reines Cinchonin in wasserfreien Nadelchen vom Schmp. 273.6°; diese Base zeigt in Alkohol (0.75 g Substanz in 100 Vol.) $\alpha_D = + 201.4^\circ$ bei 17°, in 1 procentiger, salzsäurehaltiger, wässriger Lösung $\alpha_D = + 228.9^\circ$, bläut Lakmus, röthet nicht Phenolphthalein, ist zweibasisch, bildet zwei Reihen wohlkrystallisirter, wasserlöslicher Salze, z. B. ein basisches Chlorhydrat (+ 2 aq, Schmp. ca. 208°), Bromhydrat (+ 1 aq, Schmp. ca. 221°), Jodhydrat (+ 1 aq), Nitrat (+ 1 aq), Sulfat (+ 2 aq, Schmp. ca. 188°), Oxalat (+ 1 aq), Succinat (+ 1 aq) und Tartrat (+ 1.5 aq, Schmp. ca. 209°), ferner ein neutrales Tartrat (+ 4 aq). Chlor- und Jodmethylat sind farblos und enthalten 2 aq; das Jodmethylat schmilzt wasserfrei gegen 251° unter Zerfall. Das Dijodmethylat ist citronengelb, enthält 1.5 aq und schmilzt unter Zerfall gegen 223°. Das Mono- resp. Dijodäthylat ist farblos resp. gelb und schmilzt bei 251° resp. 248° unter Zerfall. Das Brommethylat enthält 3 aq und schmilzt um 225° unter Zerfall; das Dibrommethylat schmilzt um 218° unter Zerfall. Hesse's Homocinchonin (*diese Berichte* 26, Ref. 716) steht in Bildung und Verhalten dem Cinchonin sehr nahe. Gabriel.

Ueber die Isomerie der Nitrobenzoesäuren, von Oechsner de Coninck (*Compt. rend.* 118, 538—540). Verf. bestimmt die Löslichkeit der drei Isomeren in verdünnter Essig- und Salzsäure, in Aceton, Alkohol und Holzgeist und findet ähnliche Regelmässigkeiten wie früher (vergl. *diese Berichte* 27, Ref. 190). Gabriel.

Ueber Dibromgallanilid und sein Triacetylproduct, von P. Cazeneuve (*Compt. rend.* 118, 540—541). Durch Bromiren des Gallanilids in Chloroform erhält man Dibromgallanilid, $C_6(OH)_3 Br_2 CO NH C_6 H_5$, welches aus Wasser mit 3 aq krystallisirt, durch Salzsäure unter Bildung von Anilin zerlegt wird und mit Essigsäureanhydrid ein Triacetylproduct (Krystalle) liefert. Gabriel.

Zur Kenntniss der Hefen, von P. Hautefeuille und A. Perrey (*Compt. rend.* 118, 589—591). Verf. studiren die verschiedenen (meist drei) Hefenarten, welche sie bei der Gärung der Weine von Nuits und Beaune beobachtet haben. Gabriel.

β -Dibrompropionsäure (β -Dibrompropansäure), wird nach R. Thomas-Mamert (*Compt. rend.* 118, 652—653) durch Erhitzen von α -Bromacrylsäure mit rauchender Bromwasserstoffsäure auf 100° dargestellt: $CH Br : CH . CO_2 H + H Br = CH Br_2 . CH_2 . CO_2 H$. Sie schmilzt bei 71°, krystallisirt orthorhombisch und giebt mit alkoholischem Kali wieder β -Bromacrylsäure (Schmp. 115°). Gabriel.

Ueber die Bildung von Pyrrolinderivaten aus Aconitsäure, von S. Ruhemann und F. E. Allhusen (*Journ. chem. Soc.* 1894, 1, 9—15). Der durch Bromiren von Aconitsäureester dargestellte

Dibromtricarballylsäureester liefert bei der Behandlung mit Barytwasser keine Oxycitronensäure, sondern er zerfällt unter Bildung von Oxalsäure und Bernsteinsäure. Wahrscheinlich geht der Ester bei dieser Reaction zunächst unter Abgabe von Bromwasserstoff in Bromaconitsäure über; denn bei der Behandlung des Esters mit Anilin resultirt Anhydroanilaconitsäureester, $C_{16}H_{17}NO_5$, Schmp. 87 bis 88°, welcher von Alkalien unter Bildung von Anilin, Oxalsäure und Bernsteinsäure verseift wird. In den ätherischen Mutterlaugen des zuletzt genannten Esters findet sich der isomere Phenylpyrrolondicarbon säureester, $C_{16}H_{17}NO_5$, Schmp. 181°, voraussichtlich entstanden aus Anilidoaconitsäureester als erstem Product der Einwirkung von Anilin auf den Dibromtricarballylsäureester durch Abgabe von Alkohol. Concentrirtes wässriges Ammoniak verwandelt den Phenylpyrrolondicarbon säureester in Phenylpyrrolondicarbon säuremonamid, $C_{12}H_{10}N_2O_4$, Kalilauge in Phenylpyrrolondicarbon säure, Schmp. 227°. Bei der Einwirkung von Natriummalonsäureester auf Dibromtricarballylsäureester entsteht Aethantetracarbon säureester (*Lieb. Ann.* 214, 68), Malonsäureester und Aconitsäureester.

Schotten.

Darstellung und Eigenschaften des Bromlapachols, von S. Hooker (*Journ. chem. Soc.* 1894, 1, 15—19). Wie Brom- β -lapachon in Lapachol, so wird Dibrom- β -lapachon in Bromlapachol, Schmp. 170°, übergeführt. Die Reaction vollzieht sich unter der Einwirkung von kalter Natronlauge und Zinkstaub. Brom erzeugt aus Bromlapachol wieder Dibrom- β -lapachon. Concentrirte Schwefelsäure verwandelt das Bromlapachol in das isomere n^x -Bromo- β -lapachon, Schmp. 205°; Bromwasserstoff verwandelt das letztere in n^x -Bromo- α -lapachon, Schmp. 173°, während dieses durch Schwefelsäure wieder in n^x -Bromo- β -lapachon übergeführt wird. n^x bedeutet, dass das Brom an einer noch nicht bestimmten Stelle des Naphtalinringes sitzt. Unter der Einwirkung von heisser Alkalilauge geht die α - wie die β -Verbindung in Bromhydroxyhydrolapachol, Schmp. 165°, über.

Schotten.

Studien über Citrazinsäure, von T. H. Easterfield und W. J. Sell (*Journ. chem. Soc.* 1894, 1, 28—31). Wenn Diammoniumcitrat im offenen Gefäss mehrere Stunden auf 130° erhitzt wird, so bildet sich in beträchtlicher Menge (6 pCt.) Citrazinsäure. Wird Citrazinsäureäthylester mit starkem Ammoniak im Rohr auf 120—130° erhitzt, so scheidet sich beim Erkalten das schon früher beschriebene Ammonsalz des Citrazinamids, $C_6H_6N_2O_3 \cdot NH_3$, aus. Citrazinamid verhält sich gegen Natriumamalgam wie die Säureamide der benzenoiden Reihe, es bildet sich bei dieser Reduction Citrazinylalkohol, $C_5H_4O_2N \cdot CH_2OH$, und Citrazinylhydrobenzoïn, $\frac{1}{2}C_5H_4O_2N \cdot CHOH\frac{1}{2}$. Der Citrazinylalkohol krystallisirt aus Wasser

mit 1 Mol. aq.; wasserfrei schmilzt er bei 158° ohne Zersetzung. Die wässrige Lösung des Alkohols röthet Lakmus; sie wird von ammoniakalischer Silberlösung gefällt und reducirt in der Wärme das Silbersalz unter Abscheidung eines Silber spiegels. Der Citracinylalkohol löst sich wenig in kaltem Wasser, leicht in Säuren und Alkalien und in Alkohol, wenig in Aether, Chloroform und Benzol. Citracinylhydrobenzoin löst sich noch weniger in kaltem Wasser, wie der Alkohol; aus alkalischer Lösung wird es durch Mineralsäuren gefällt.

Schotten.

Untersuchungen über die Terpene. IV. Phosphorderivate des Camphens, von J. E. Marsh und J. A. Gardner (*Journ. chem. Soc.* 1894, 1, 35—43). Ueber die Bildung der Verbindungen $C_{11}H_{14}PCl_3$ und $C_{10}H_{14}ClP(OH)_2$ ist in *diesen Berichten* 24, Ref. 948 referirt worden. Werden 5 Th. Camphen mit 8 Th. Phosphorpentachlorid im Mörser verrieben, das Product mit Wasser behandelt und das resultirende Oel mit Sodalösung extrahirt, so enthält die letztere zwei isomere Säuren, die durch Aether oder durch Chloroform zu trennen sind. Die in Aether unlösliche, in Chloroform lösliche α -Camphenphosphonsäure krystallisirt aus verdünntem Alkohol in farblosen Nadeln $2 C_{10}H_{15}PO(OH)_2 + H_2O$, die beim Trocknen bei 100° 2 Mol. Wasser verlieren. Das Anhydrid $\{C_{10}H_{15}PO(OH)\}_2O$ schmilzt bei 184° . Das Natronsalz $C_{10}H_{15}PO_3Na + 4 aq.$ geht beim Trocknen in das Salz $(C_{10}H_{15}PO_2Na)_2O$ über. In analoger Weise verhalten sich die anderen Salze. Die in Aether lösliche, in Chloroform unlösliche β -Camphenphosphonsäure krystallisirt aus verdünntem Alkohol in zolllangen Nadeln, $C_{10}H_{15}PO(OH)_2$, Schmp. 167° . Das Natronsalz $C_{10}H_{15}PO_3NaH + 5 aq.$ verliert beim Trocknen die letzten Reste des Krystallwassers nur unter gleichzeitiger Zersetzung. Während die aus rechtsdrehendem Camphen hergestellten Säuren optisch-inactiv sind, drehen die aus linksdrehendem Camphen hergestellten die Ebene des polarisirten Lichtes nach links, und zwar ist für die α -Säure $(\alpha) D = -119^{\circ}$, für die β -Säure $= -71^{\circ}$. Während das Natriumsalz der β -Säure beim Erhitzen auf 160° glatt in Camphen und Natriummetaphosphat zerfällt, ist diese Zerlegung bei dem Salz der α -Säure nicht so vollständig; während das Salz der β -Säure, mit Wasser im Rohr erhitzt, bei 170° in Camphen und Mononatriumphosphat zerfällt, bedarf das Salz der α -Säure einer Temperatur von mehr als 200° . Auch von Brom, Chlor und Jod wird das Natriumsalz der β -Säure leichter angegriffen, als das der α -Säure. Die Natur des vorliegenden Isomerismus hoffen Verff. später aufklären zu können.

Schotten.

Studien über die Structur des Azobenzols. Die Einwirkung von Brom auf Azobenzol; die Bildung von Tetrabrombenzidin, von Ch. Mills (*Journ. chem. Soc.* 1894, 1, 51—56). Die von

von Reiche (*diese Berichte* 13, 1746) beschriebenen Azobenzoltetra- sulfosäuren hält Verf. für Amidobenzolsulfosäuren, obwohl die β -Säure, entgegen dem Verhalten von Amidosäuren, ein Sulfonylchlorid liefern soll. Auch die von Rodatz (*diese Berichte* 16, 237) beschriebenen bromirten Azobenzosulfosäuren dürften als solche erst noch festzustellen sein. Das von Werigo (*Ann. Chem.* 165, 200) als Tetrabromazobenzol angesprochene Product der Einwirkung von Brom auf Azobenzol hat sich als Tetrabrombenzidin ausgewiesen. Von Essigsäureanhydrid wird es leicht in Tetracetyltetrabrombenzidin, Schmp. 306°, übergeführt. Das letztere ist wahrscheinlich ein Tetra-ortho-Derivat; denn das bei der Behandlung seiner concentrirt-schwefelsauren Lösung mit Natriumnitrit entstehende Tetrabromdiphenyl, Schmp. 189°, liefert bei der Oxydation mit Chromsäure in heisser essigsaurer Lösung wenigstens eine geringe Menge einer Säure, die als bei 212—213° schmelzend für Di-*m*-Dibrombenzoesäure gehalten wird. — Das bisher noch nicht beschriebene Tetracetylbenzidin bildet sich nur bei energischer Acetylierung von Benzidin; es krystallisirt aus einem Gemisch von Benzol und Alkohol in Nadeln, Schmp. 214—215°, wenig löslich in Benzol und Aether, leicht in Alkohol und Chloroform.

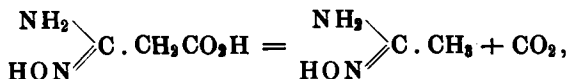
Schotten.

Corydalin. III. Die Oxydation mit Kaliumpermanganat, von J. Dobbie und A. Lauder (*Journ. chem. Soc.* 1894, 1, 57—65). Das Corydalin $C_{22}H_{39}NO_4$ (*diese Berichte* 25, Ref. 679) liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in heisser wässriger Lösung neben Ammoniak und noch nicht näher untersuchten Säuren die Corydalinsäure $C_{19}H_{21}NO_{12}$. Sie krystallisirt aus Wasser, in welchem sie sich in der Kälte nur wenig löst, in flachen sechsseitigen, anscheinend monoklinen Prismen mit 3 Mol. Krystallwasser, welches sie über Schwefelsäure verliert. Sie schmilzt unter Zersetzung zwischen 175 und 180°, nachdem ein Theil schon bei viel niedrigerer Temperatur sublimirt ist. Die Säure ist vierwerthig und bildet gut krystallisirte saure und neutrale Salze. Nach dem Ausfall der Analyse nach dem Zeisel'schen Verfahren enthält sie noch die vier Methoxylgruppen des Corydalins; ihre Formel wäre demnach $C_{11}H_5N(OCH_3)_4(COOH)_4$. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoff liefert die Corydalinsäure die Corydalsäure $C_9H_{10}O_8$, anscheinend $C_6H_5(OH)_2(COOH)_3$, Schmp. 200°, eine die Salze der schweren Metalle leicht reducirende Säure. Nach diesen Versuchsergebnissen ist das Corydalin wahrscheinlich ein Derivat eines Naphtochinolin.

Schotten.

Ueber Hydroxylaminabkömmlinge der Cyanessigsäure, von H. Modeen (*Dissertation. Helsingfors 1894*). Verf. hat früher (*diese Berichte* 24, 3437) über die Reaction zwischen Hydroxylamin und Cyanessigsäureäthylester kurz berichtet. Es entsteht hierbei eine Verbindung, welche Verf. als Methenylamidoximacetylhydroxam-

säure, $\text{NH}_2(\text{HO} \cdot \text{N}) : \text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NHOH}$, bezeichnet. Sie schmilzt unter Zersetzung bei 152° und zeigt schwach saure Eigenschaften. Aus ihrem Baryumsalze wird sie durch Kohlensäure gefällt. — Dieselbe Verbindung erhielt Verf. auch aus Cyanacetamid bei Einwirkung von Hydroxylamin, ein oder zwei Moleküle. Im ersten Falle blieb die Hälfte des Amids unverändert. Das Chlorwasserstoffsalz der Verbindung $\text{C}_3\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_3\text{HCl}$ schmilzt bei $120\text{--}121^\circ$, das salpetersaure Salz bei 85° . Bei Einwirkung von Benzoylchlorid und Natriumhydrat entsteht eine Dibenzoylverbindung, welche das eine Benzoyl in der Amidoximgruppe, das andere in der Hydroxamsäuregruppe enthält. Diese Verbindung schmilzt bei 165° . Beim Digeriren der Methenylamidoximacethydroxamsäure mit Salzsäure wird Hydroxylamin abgespalten und es entsteht Methenylamidoximessigsäure, $\text{NH}_2(\text{HO} \cdot \text{N}) : \text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$. Dieselbe Säure hat Verf. auch durch Reaction zwischen Cyanessigsäure und Hydroxylamin bei 40° erhalten. Sie krystallisirt in dicken Blättern, die bei 144° schmelzen und in Säuren und Alkalien sowie in Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform u. A. löslich sind. Das salzsaure und schwefelsaure Salz der Verbindung (Schmp. 143 resp. 160°) sind durch Lösen derselben in den betreffenden Säuren leicht zu erhalten. Wenn die Lösung des ersteren mit Essigsäure und Kupferacetat versetzt wurde, fiel das Kupfersalz, $(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3\text{N}_2)_2\text{Cu}$, aus. Auch das Silbersalz ist unlöslich. Die leicht zu erhaltende Benzoylmethenylamidoximessigsäure schmilzt bei 135° . Wird die Methenylamidoximessigsäure trocken erhitzt, so zerfällt sie in Kohlendioxyd und Aethenylamidoxim:



wobei eine geringe Menge Acetamid als Nebenproduct entsteht. Die Benzoylverbindung dagegen giebt beim Erhitzen das bei $56\text{--}57^\circ$ schmelzende, früher bekannte (Nordman, *diese Berichte* 17, 2754)

Aethenylazoximbenzenyl, $\text{CH}_3 \cdot \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{NO} \\ \diagdown \text{N} \end{array} \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. — Die Me-

thenylamidoximacethydroxamsäure ist die erste bekannte Verbindung, die zugleich Amidoxim und Hydroxamsäure ist. Früher untersuchte, cyansubstituirte Ester und Amide verhalten sich anders als die Cyanessigderivate (vergl. Müller, *diese Berichte* 18, 2486 und Garny, *diese Berichte* 24, 3429), welche Verschiedenheit auf die verschiedene intramoleculare Stellung der reagirenden Gruppen zurückzuführen ist.

Hjelt.

Ueber *o*-Cyanzimmtsäure, von G. Komppa (*Oefvers. Finska Vet. Soc. förhandl.* 36). Um eine mit der von Gabriel und Michael (*diese Berichte* 10, 2204) dargestellte *o*-Zimmtcarbonsäure stereoisomere

Säure zu erhalten, wollte Verf. die *o*-Amidozimmtsäure der Sandmeyer'schen Reaction unterwerfen. Zu diesem Zwecke wurde *o*-Amidozimmtsäureester in verdünnter Salzsäure gelöst, Natriumnitrit zugesetzt und die Diazosalzlösung zu einer auf dem Wasserbade erhitzten Kupfercyanürlösung gegossen. Der zuerst entstandene gelbe Niederschlag verwandelte sich unter Stickstoffentwicklung in ein Oel. Durch Destillation mit Wasserdampf und Ausschütteln des Destillats mit Aether wurden bei 57° schmelzende Nadeln erhalten, welche sich als *o*-Cyanzimmtcarbonsäureester erwiesen. Durch Verseifen des Esters mit alkoholischer Kalilauge wurde die Cyanzimmtcarbonsäure, $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CN} \\ \text{CH} \end{matrix} \cdot CO_2H$, erhalten. Sie schmilzt bei 225° und giebt mit Hydroxylamin und Ferrichlorid Amidoximreaction. Das Dibromid der Säure bildet bei 98—99° schmelzende Prismen. Die Verseifung der Säure zu der entsprechenden Zimmtcarbonsäure liess sich nicht durchführen.

Hjelt.

Condensation der aromatischen Aldehyde mit Cyanessigsäure, von E. Fiquet (*Ann. Chim. Phys.* (6) 29, 433—504). Derjenige Theil der Arbeit, welcher von der Darstellung der Phenylcyanacrylsäure, $C_6H_5 \cdot CH \cdot C \begin{matrix} \text{CN} \\ \text{COOH} \end{matrix}$, aus Benzaldehyd und Cyanessigsäure handelt, ist bereits in *diesen Berichten* 25, Ref. 207 mitgetheilt worden. Zu bemerken ist, dass reine Cyanessigsäure bei 69—70° schmilzt; van't Hoff hat 80° als Schmelzpunkt angegeben. Bei der Verseifung der Phenylcyanacrylsäure entsteht Malonsäure und Benzoësäure; vorübergehend scheint sich Benzaldehyd zu bilden, welcher beim Erhitzen der Phenylcyanacrylsäure mit Wasser auf 170 bis 180° sich abscheidet. Leitet man in die alkoholische Lösung der Phenylcyanacrylsäure Salzsäuregas, so erhält man den Aether, welcher in schönen, farblosen Nadeln auftritt, die bei 51° schmelzen. Der Methylester krystallisirt in klinorhombischen, prismatischen Tafeln, Schmp. 80°. Behandelt man diese Ester mit Ammoniak, so erhält man wohlkrystallisirte Verbindungen gleicher Moleküle des Esters und des Amids; die aus dem Aethylester hervorgehende schmilzt bei 187°. — Durch rauchende Salpetersäure wird die Phenylcyanacrylsäure in Paranitrobenzoësäure umgewandelt. — Lässt man Phosphorpentachlorid in der Wärme längere Zeit auf Phenylcyanacrylsäure wirken, so erhält man eine Flüssigkeit, welche Phosphoroxychlorid und das Chlorid des Benzilidencyanacetyls enthält; dasselbe lässt sich nicht isoliren, doch giebt die Mischung mit Wasser Phenylcyanacrylsäure, mit Alkohol den Aether derselben. Verf. hat das Studium der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Cyanessigsäure (vgl. E. Mulder, *diese Berichte* 12, 465) begonnen; die mitgetheilten Ergebnisse sind noch nicht abgerundet und werden durch eine auf andere cyanirte

Säuren ausgedehnte Untersuchung ergänzt werden. — Das Nitril der Zimmtsäure, deren Entstehung aus Phenylcyanacrylsäure in der früheren Mittheilung erwähnt ist, wird durch Brom in das Nitril der Phenyltribrompropionsäure, $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CN$, eine dicke, gelbliche Flüssigkeit umgewandelt. Durch die Reaction von Pinner (*diese Berichte* 16, 354 und 1644) scheint dieses Nitril in den entsprechenden Imidester und in das Amidin übergeführt zu werden. — Die Phenylcyanacrylsäure bildet mit Basen krystallisirbare Salze. Das Natriumsalz und das Silbersalz bilden kleine mikroskopische Nadeln, das Kupfersalz blaue Nadeln.

Einwirkung der Cyanessigsäure auf die substituirten Aldehyde. Die Aldehyde der Toluylsäuren sind nach Étard's Verfahren, welches etwas abgeändert wurde, dargestellt worden. Man erhielt 60 pCt. der theoretischen Ausbeute. Der Aldehyd der Metatoluylsäure reagirt bei $150-160^\circ$ auf Cyanessigsäure unter Bildung von Metacresylcyanacrylsäure, $C_6H_4 \begin{matrix} < CH : C \cdot CN \cdot CO_2 H \\ < CH_3 \end{matrix}$. Dieselbe ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Benzol, und bildet weisse, geruchlose Krystalle, welche bei 156° schmelzen. Durch wässrige Kalilösung wird die Verbindung zerstört unter Bildung von Toluylsäure. Metacresylcyanacrylsäureäthylester krystallisirt in langen Nadeln, die bei 85° schmelzen, der Methylester bildet dünne, bei 95° schmelzende Nadeln. — Erhitzt man die Cresylcyanacrylsäure über ihren Schmelzpunkt, so entsteht unter Abspaltung von Kohlensäure das Nitril der Paramethylzimmtsäure. Dasselbe stellt eine aromatisch riechende Flüssigkeit dar vom spec. Gew. 1.03. Durch Verseifung geht es in *m*-Methylzimmtsäure (Schmp. 110 bis 111°) über. — Paracresylcyanacrylsäure, aus Paratoluylaldehyd erhalten, ist der vorher beschriebenen Cresylcyanacrylsäure dem Aussehen nach gleich, schmilzt aber bei 214° und wird von Alkohol und Benzol reichlicher gelöst. Der Aethylester schmilzt bei 94° , der Methylester bei $110-112^\circ$. Bei 220° geht die Paracresylcyanacrylsäure unter Abspaltung von Kohlensäure in das Nitril der Paramethylzimmtsäure über. Dasselbe krystallisirt, schmilzt bei $79-80^\circ$ und liefert bei der Verseifung Paramethylzimmtsäure, Schmp. 197° . — Orthocresylcyanacrylsäure, aus Orthotoluylsäurealdehyd und Cyanessigsäure bei etwa 200° gebildet, schmilzt bei 202° und ist dem Aussehen nach den beiden isomeren ähnlich. Der Aethylester schmilzt bei 60° , der Methylester bei $89-90^\circ$. Beim Erhitzen liefert die Säure das flüssige Nitril der Orthomethylzimmtsäure. — Auch die Aldehyde der Nitrobenzoesäuren liefern mit Cyanessigsäure Condensationsproducte. Paranitrophenylcyanacrylsäure bildet kleine weisse, bei 208° schmelzende Blättchen, ihr Aethylester krystallisirt in feinen, bei

169—170° schmelzenden Nadeln. Die Orthonitrophenylcyanacrylsäure schmilzt bei 226—228°, die Metanitrophenylcyanacrylsäure bei 214—216°. — Cinnamenylcyanacrylsäure, $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH:C \begin{smallmatrix} CN \\ CO_2H \end{smallmatrix}$, durch Erhitzen gleicher Moleküle Zimmtaldehyd und Cyanessigsäure gewonnen, bildet kleine gelbe, in Wasser unlösliche Krystalle vom Schmp. 212°. Durch Verseifung entsteht daraus Zimmtsäure, durch Einwirkung rauchender Salpetersäure Paranitrobenzoëssäure. Der Aethylester der Säure erscheint in grossen gelblichen Nadeln, welche bei 118—120° schmelzen, der ähnlich krystallisirende Methylester schmilzt bei 145°. Durch Erhitzen wird aus der Cinnamenylcyanacrylsäure das Nitril der Cinnamenylacrylsäure, eine farblose Flüssigkeit von stechendem Geschmack und an das Zimmtsäurenitril erinnerndem Geruche. Sie siedet bei 285° und nimmt vier Atome Brom auf, indem sie zum Nitril der Phenyltetrabromvaleriansäure wird. Die aus dem Nitrile durch Verseifung mit Kalilauge entstehende Cinnamenylacrylsäure schmilzt bei 165 bis 166°. Verseift man durch Chlorwasserstoffsäure, so entsteht eine gesättigte Säure mit einer alkoholischen Function: $R \cdot CH_2 \cdot CHOH \cdot CO_2H$. Vermuthlich bildet sich zuerst ein Additionsproduct ($R \cdot CH:CH \cdot CN + HCl = R \cdot CHCl \cdot CH_2 \cdot CN$), welches sich dann mit Wasser umsetzt.

Schertel.

Ueber das Aethylallylcarbinol, von H. Fournier (*Bull. soc. chim.* [3] 11, 124—125). Einer früheren Mittheilung zufolge (*diese Berichte* 26, Ref. 780) gelangte Verf. zur Darstellung secundärer aromatischer Alkohole, indem er Allyljodid und Zink auf Aldehyde wirken liess. Das Jodid wird vortheilhaft durch das Allylbromid ersetzt, auch kann man die Reaction auf die Aldehyde der Fettreihe anwenden. So wurde aus Propylaldehyd und Allylbromid, als sie auf Zinkspäne einwirkten, Aethylallylcarbinol, $C_2H_5 \cdot CHOH \cdot C_3H_5$, gewonnen, eine schwach riechende Flüssigkeit, welche bei 130—132° siedet und bei 18° das spec. Gew. 0.843 besitzt. Der Essigsäureester des Alkohols siedet bei 150 bis 152° und hat als spec. Gew. 0.891 bei 18°.

Schertel.

Ueber Chloralose, von A. Petit und M. Polonovsky (*Bull. soc. chim.* [3] 11, 125—133). Chloralose spaltet sich beim Kochen mit alkalischen Lösungen vermuthlich nach der Gleichung $C_7H_{11}O_6 \cdot CCl_3 + 3KOH = 3KCl + H_2O + C_7H_{11}O_6 \cdot CO_2H$. Die nachweisbaren Zersetzungsproducte sind Ameisensäure und die Verbindungen, welche bei der Behandlung der Glucose mit Baryt auftreten. Durch Kochen mit verdünnten Säuren werden, den Angaben von Hanriot und Richet entgegen, beide Modificationen der Chloralose wieder in Chloral und Glucose zerlegt. Dieser leichten Spaltbarkeit wegen

setzung $C_8 H Br_2 NO_2 \cdot (OH)_2$, doch konnte dieselbe nicht rein erhalten werden.

Schertel.

Kamála und Bottlerin, von P. Bartolotti (*Gazz. chim.* 24, 1, 1—7).

Einige Versuche über Pyrazolverbindungen, von L. Albano und G. Marchetti (*Gazz. chim.* 24, 1, 8—14).

Ueber die gebundenen Fettsäuren, welche im Lanolin vorkommen, von G. De-Sanctis (*Gazz. chim.* 24, 1, 14—23).

Ueber die Herstellung von Bleitriäthyl, von A. Ghira (*Gazz. chim.* 24, 1, 42—45). Ueber die vorgenannten Untersuchungen ist schon aus der *Atti d. R. Acc. d. Lincei, Rendet. in diesen Berichten* 26, Ref. 888 bezw. 599, bezw. 27, Ref. 79 und 78 berichtet worden.

Foerster.

Synthesen der Kresolcumarine, von A. Curatolo und G. Persio (*Gazz. chim.* 24, 1, 45—48). Moleculare Mengen von *o*-, *m*- und *p*-kresolglycolsaurem Natrium und Salicylaldehyd wurden mit überschüssigem Essigsäureanhydrid 5 bis 6 Stunden im Oelbad auf 150—160° erhitzt, hierauf die entstandene Masse zunächst mit viel heissem Wasser und alsdann mit Sodalösung ausgezogen, darauf der Rückstand in 30-procentiger Kalilauge gelöst, mit Salzsäure gefällt und unter Anwendung von Thierkohle aus Alkohol umkrystallisirt. So erhielt man *o*-, *m*- und *p*-Kresolcumarin (Schmp. 100—101°, 106—107° bezw. 113—114°) in glänzenden Blättchen krystallisirt; durch heisse starke Kalilauge werden sie unter Abspaltung von Kresol zersetzt.

Foerster.

Verschiedene Reactionen des Orthotolidins, von U. Schiff und A. Ostrogovich (*Gazz. chim.* 24, 1, 56—60). Das Dichlorhydrat des Tolidins bleibt zum Unterschiede von dem des Benzidins (*diese Berichte* 22, Ref. 47) beim Kochen mit Wasser unverändert. Dagegen gelingt es leicht, das Monochlorhydrat zu erzeugen, wenn man gleiche Moleküle von Dichlorhydrat und von Natriumacetat in wässriger Lösung mit einander erhitzt, wobei das schwer lösliche Monochlorhydrat in glänzenden Blättchen sich ausscheidet. Mit Essigsäureanhydrid geht es sowohl bei gewöhnlicher Temperatur, wie in der Wärme in das Dichlorhydrat und Diacetyltolidin über, für welches der Schmp. 311° (corr.) beobachtet wurde. Mit Chlorkohlensäureäther erhält man nach einem ähnlichen Vorgang Tolidindiurethan (Schmp. 190—190.5°). Bei 12° löst sich ein Theil des Tolidindichlorhydrates in 17.34, des Monochlorhydrates in 112.4 Th. Wasser.

Foerster.

Ueber diacidylirte Anilide, von G. Tassinari (*Gazz. chim.* 24, 1, 61—62). Verf. hat unter gleichen Gesichtspunkten, wie kürzlich Kay (*diese Berichte* 26, 2853), und gleichzeitig mit diesem die Darstellung diacidylirter Anilide in Angriff genommen. Reines

Formacetanilid konnte aus Formanilid nicht erhalten werden, da es zu leicht in Acetanilid übergeht. Dagegen gelang die Darstellung von Diacetanilid auch mit Hilfe von Essigsäureanhydrid; es zeigte sich, dass eine Acetylgruppe schon bei 40° von zehntelnormaler Soda verseift wird, während das zweite Acetyl ja viel schwerer abzuspalten ist. Auch durch wässriges Ammoniak oder durch einen in die ätherische Lösung des Diacetanilids geleiteten Strom von Chlorwasserstoff findet sehr leicht Rückbildung von Acetanilid statt.

Foerster.

Ueber die Guajacolglycolsäure, vorläufige Mittheilung, von A. Cutolo (*Gazz. chim.* 24, 1, 63—64). Gleiche Moleküle von Guajacol und Monochloressigsäure wurden eine halbe Stunde im Wasserbade erhitzt, alsdann wurde überschüssige Natronlauge hinzugefügt, mit Salzsäure gefällt und mehrmals aus siedendem Wasser umkrystallisirt. So wurde Guajacolglycolsäure in weissen Nadeln vom Schmp. 120° erhalten. Ihr Baryumsalz krystallisirt in prismatischen Nadelchen mit 3 Mol. Wasser und ihr Silbersalz ist in Wasser ziemlich löslich, aus welchem es in Nadelchen anschießt.

Foerster.

Ueber Alkylamidothiazole und ihre Isomeren, von G. Marchesini (*Gazz. chim.* 24, 1, 65—70). Kocht man gleiche moleculare Mengen von Chloraceton und unsymmetrischem Dibenzylthioharnstoff bei Gegenwart von Alkohol am Rückflusskühler, fällt die erhaltene Lösung nach Entfärbung durch Thierkohle mit Wasser und krystallisirt aus verdünntem Alkohol um, so erhält man Nadeln vom Schmp. 50°, welche ihrer Entstehung und Zusammensetzung nach als α -Methyl- μ s-dibenzylamidothiazol aufgefasst werden können. Der Körper besitzt keine basischen Eigenschaften; dagegen bildet sich bei der Einwirkung von Chloraceton auf symmetrischen Dibenzylthioharnstoff das isomere und ausgeprägt basische α -Methyl- n -benzyl- μ s-benzylimidothiazolin, dessen Chlorhydrat (Schmp. 194°) und Bromhydrat (Schmp. 198°) gut krystallisiren. Es liegen hier also die Verhältnisse ganz ähnlich so, wie sie früher bei der Einwirkung von Bromacetophenon auf die Dibenzylthioharnstoffe gefunden wurden (*diese Berichte* 27, Ref. 124). Lässt man auf α -Phenyl- μ s-amidothiazol 2 Mol. Benzyljodid bei 150° einwirken, so entsteht eine Base, welche ihrer Zusammensetzung nach das erwartete α -Phenyl- N -benzyl- μ s-benzylamidothiazolin sein könnte, sich durch ihren Schmp. (138°) aber von diesem unterscheidet.

Foerster.

Ueber die Condensation des Phtalids mit Phenol, von G. Errera und G. Gasparini (*Gazz. chim.* 24, 1, 70—81). Erhitzt man 3 Theile Phtalimid, 4 Theile Phenol und 5 Theile Zinnchlorid 5 Stunden auf 115—120°, zieht zunächst mit Wasser, dann mit Sodalösung aus, fällt die auf letzterem Wege erhaltene Lösung

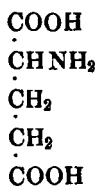
durch Säure, löst die ausgeschiedenen Flocken in Alkohol und fällt mit Benzol, so erhält man ein schweres, krystallinisches Pulver, aus welchem durch wiederholtes Lösen in Alkohol und Fällen mit Benzol schliesslich das dem Phenolphtalein entsprechende Imidophenolphtalein, C_6H_4 $\begin{cases} C(C_6H_4OH)_2 \\ CO \cdot NH \end{cases}$, (Schmp. 262°), in Gestalt glänzen-

der, farbloser, sternförmig angeordneter Nadeln mit 1 Mol. Krystallbenzol in reinem Zustand gewonnen wird. Von den letzten Mengen des stets nebenher entstehenden Phenolphtaleins wird die neue Verbindung auf Grund der Thatsache getrennt, dass sie im Gegensatz zu jenem (vergl. *diese Berichte* 26, 172 u. 2258) sich nicht mit Hydroxylamin verbindet. Die so gereinigte Substanz löst sich in Alkohol ganz farblos auf und dieser Umstand, sowie das Nichtbestehen eines Oxims wird von den Verff. darauf zurückgeführt, dass in diesem Falle die Entstehung von chinonartigen Bindungen sehr viel schwerer erfolgen kann als beim Phenolphtalein (vergl. *diese Berichte* 26, Ref. 376; 27, Ref. 21 und 199). Durch Behandeln des Imidophenolphtaleins mit Ammoniak bei 160—170° wird dasselbe nicht verändert; auch nach dem von Burkhardt für die Darstellung des Dimidophenolphtaleins angegebenen Verfahren, Einwirkung von Ammoniak auf Phenolphtalein, konnte von den Verff. nur das Imidophenolphtalein erhalten werden. Letzteres giebt ein aus Alkohol krystallisirendes Diacetylderivat vom Schmp. 254—256°. Behandelt man Tetrabromphenolphtalein bei 160 bis 180° mit starkem wässrigem Ammoniak oder lässt man eine Lösung von Brom in Eisessig auf Imidophenolphtalein in heisser alkoholischer Lösung einwirken, so erhält man Tetrabromimidophenolphtalein, welches durch Krystallisation aus Alkohol, in welchem es schwer löslich ist, gereinigt wird. Die erhaltene Verbindung war noch gelblich gefärbt; sie schmilzt unter Zersetzung etwa bei 310°, durch Einleiten von salpetriger Säure in eine Aufschwemmung des Körpers in Alkohol erhielt man eine Verbindung von nahezu der Zusammensetzung eines Dinitrodibromimidophenolphtaleins. Acetylirt man das Tetrabromimidophenolphtalein in der Wärme, so entsteht, indem auch in die Imidgruppe Acetyl eintritt, Triacetyltetrabromimidophenolphtalein, welches in mikroskopischen Octaedern krystallisirt und bei 176—178° schmilzt.

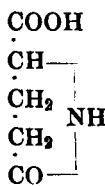
Foerster.

Inactive Glutaminsäure und Derivate. Inactive Pyroglutaminsäure und inactives Pyroglutamid, von A. Menozzi und G. Appiani (*Atti d. R. Acc. d. Lincei, Rendet.* I. Sem. 38—44). Die bei den Arbeiten der Verff. (*diese Berichte* 24, Ref. 399; 26, Ref. 20 und 27, Ref. 122) erkannten Beziehungen der inactiven Glutaminsäure, der inactiven Pyroglutaminsäure und des inactiven Pyroglutamids unter einander und zu ihren optisch-activen Isomeren werden über-

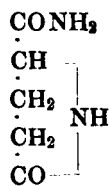
sichtlich zusammengestellt, worauf hier unter Hinweis auf die angeführten Referate nicht näher einzugehen ist. Die Constitution der genannten drei Körper ist die folgende:



Glutaminsäure.



Pyroglutaminsäure.



Pyroglutamid.

Dass die Wasserabspaltung bei der Bildung der Pyroglutaminsäure zwischen der NH_2 -Gruppe und dem damit in γ -Stellung befindlichen Carboxyl der Glutaminsäure stattfindet, ist sehr wahrscheinlich, wenn man die grosse Analogie der Pyroglutaminsäure mit γ -Lactonsäuren ins Auge fasst; nur durch ihre hohe Beständigkeit gegen Wasser unterscheidet sie sich von diesen. Da die Pyroglutaminsäure bezw. das Pyroglutamid aus dem Ammoniumsalz bezw. dem Monoäthyläther der Glutaminsäuren entsteht, so ist die bei der Bildung der beiden letzteren Verbindungen betheiligte Carboxylgruppe diejenige, welche der $\text{CH} \cdot \text{NH}_2$ -Gruppe benachbart ist. Die Entstehung des Pyroglutamids aus dem Glutaminsäuremonoäthyläther erfolgt mit Hilfe von alkoholischem Ammoniak bei $140-150^\circ$; andererseits aber entsteht es auch bei gewöhnlicher Temperatur, wenn man Glutaminsäure mit Salzsäure und Alkohol vollständig ätherificirt und das dabei erhaltene Product nach Beseitigung der überschüssigen Salzsäure mit Ammoniak behandelt. In diesem Falle bildet sich der Glutaminsäurediäthyläther, vermuthlich geht er zunächst in das Diamid der Glutaminsäure über, welches aber alsbald unter Ammoniakabspaltung zum Pyroglutamid führt.

Foerster.

Ueber die Krystallform einiger neuer aromatischer Sulfone der Buttersäuren, von L. Brugnatelli (*Atti d. R. Acc. d. Lincei, Rndct.* 1894, I. Sem. 78—82). Es werden die Krystallmessungen mitgetheilt, welche Verf. an folgenden von R. Otto dargestellten Verbindungen vorgenommen hat. α -Phenylsulfonbuttersäure, trimetrisch: $a : b : c = 0.3889 : 1 : 0.9541$; α -Phenylsulfonisobuttersäure, monoklin: $a : b : c = 2.2418 : 1 : 1.7086$, $\beta = 67^\circ 26'$; α -Phenylsulfonbuttersäureäthylester, monoklin: $a : b : c = 1.9520 : 1 : 1.1037$, $\beta = 71^\circ 28'$; α -Phenylsulfonisobuttersäureäthylester, trimetrisch: $a : b : c = 0.9473 : 1 : 0.7572$; α -*p*-Tolylsulfonisobuttersäureäthylester, trimetrisch: $a : b : c = 0.4770 : 1 : 0.7811$.

Foerster.

Einwirkung des Harnstoffes auf Chinone, [vorläuf. Mittheil.] von S. Grimaldi (*Atti d. R. Acc. d. Lincei, Rndct.* I. Sem. 129 bis 131). Wird Phenanthrenchinon in essigsaurer Lösung mit Harnstoff

gekocht, so entsteht unter Wasseraustritt die in weissen, seideglänzenden Nadeln vom Schmp. 299^o krystallisirende Verbindung, $C_{15}H_{10}N_2O_2$; schmilzt man Phenanthrenchinon und Harnstoff zusammen, so reagieren 2 Mol. des letzteren, und es entsteht der krystallisirte Körper, $C_{16}H_{12}N_4O_2$, welcher bei 320^o noch nicht schmilzt und ein krystallisirtes Dinitroproduct liefert. Eine entsprechende Verbindung $C_{16}H_{12}N_4S_2$ konnte auch mit Hülfe von Schwefelharnstoff erhalten werden. Auch aus β -Naphthochinon, Anthrachinon und Benzochinon wurden krystallisirte Monoureine erhalten, indem diese Chinone mit Harnstoff, wenn nöthig im geschlossenen Rohr, zusammengeschmolzen wurden. Weitere Versuche sind darauf gerichtet, auch die Diureine der genannten Chinone darzustellen.

Foerster.

Zur Kenntniss des Rosenöls, von J. Bertram und E. Gilde-meister (*Journ. f. prakt. Chem.* 49, 185—196). Bei einer Untersuchung, welche darauf gerichtet war, die Ursache des Mangels an Uebereinstimmung zwischen den von verschiedenen Forschern über die physikalischen Eigenschaften des Rhodinols gemachten Angaben (*diese Berichte* 24, 4205 und Ref. 958; 26, Ref. 695 und 810 und 27, Ref. 47) aufzudecken, zeigte sich, dass in derjenigen Fraction eines türkischen wie eines deutschen Rosenöls, welches den bisher als Rhodinol bezeichneten Alkohol enthalten sollte, statt dieser Verbindung Geraniol enthalten war. Dasselbe wurde mit Hülfe seiner Chlorcalciumverbindung abgeschieden; die Menge, in welcher es in dem von den Stearoptenen befreiten, türkischen Rosenöl enthalten war, beträgt etwa 90 pCt. Das aus den Rosenölen dargestellte Geraniol erwies sich als in allen physikalischen Eigenschaften übereinstimmend mit Geraniolen anderer Herkunft, so dass als bewiesen gelten kann, dass das Eckardt'sche Rhodinol, sowie das Roseol von Markownikoff und Reformatzky (*diese Berichte* 25, Ref. 810) als unreine, der Hauptsache nach aus Geraniol bestehende Körper anzusehen sind. Der Geruch der verschiedenen Rosenöle wird durch kleine Beimengungen bedingt, deren Geruch sich demjenigen des Geraniols beimischt. Auch das von Barbier aus Linalool abgeschiedene Licarbodol (*diese Berichte* 26, Ref. 490 und 693) erwies sich als unreines Geraniol. Für die Gleichheit von Rhodinol und Geraniol spricht auch die vor Kurzem von Tiemann und Semmler (*diese Berichte* 26, 2714) mitgetheilte Thatsache, dass das aus ersterem durch Oxydation entstehende Rhodinol mit dem durch Oxydation von Geraniol erhaltenen Citral übereinstimmt; auch Rhodinolsäure und Geraniumsäure sind dieselben Verbindungen. Für Rhodinol war von Markownikoff und Reformatzky die Formel $C_{10}H_{20}O$ gefunden worden, welche also neben $C_{10}H_{18}O$ nunmehr auch für Geraniol als möglich in Betracht käme; jedoch geht dieses unter dem Einfluss wasserentziehender Mittel glatt in Terpinen über, welches z. B. neben

Geranylformiat aus Geraniol durch concentrirte Ameisensäure entsteht. Hierdurch erhält die Formel $C_{10}H_{18}O$ für Geraniol eine neue, wichtige Bestätigung.

Foerster.

Ueber die Einwirkung von salpetriger Säure auf Acetylglutarsäureester, von G. Baldracco (*Journ. f. prakt. Chem.* 49, 196—199). 5 Acetylglutarsäureester geht, wenn er zunächst mit Kalilauge und alsdann mit Natriumnitrit behandelt wird, ähnlich wie es für den Methylacetessigester bekannt ist, in γ -Isonitrosoacetobuttersäure über, welche aus Chloroform in grossen, Krystallchloroform enthaltenden Prismen anschiesst, an der Luft leicht verwittert und dann bei $97-97.5^{\circ}$ schmilzt. Ihr Baryumsalz krystallisirt mit 3 Mol. H_2O in oft büschelförmig vereinigten Prismen. Mit Phenylhydrazin entsteht ein nadelförmige Prismen bildendes Hydrazon vom Schmp. 168° , und mit Hydroxylamin giebt obige Säure $\gamma\delta$ -Diisonitrosocaprönsäure (Schmp. 180.5°), welche aus warmem Wasser in kleinen, glänzenden Prismen anschiesst.

Foerster.

Ueber die Formel der sogen. Oxybrassidinsäure (Ketobehensäure), von M. Fileti (*Journ. f. prakt. Chem.* 49, 200). Verf. hat für die durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Behenolsäure entstehende sogenannte Oxybrassidinsäure oder Ketobehensäure bereits vor einiger Zeit die Zusammensetzung $C_{22}H_{42}O_3$ gefunden und die Formel $C_{22}H_{40}O_3$ als irrthümlich bezeichnet (*diese Berichte* 26, Ref. 811), von welcher Baruch angab (*diese Berichte* 26, 1865), dass sie möglicherweise neben jener in Betracht komme. Dieser Thatbestand ist von Baruch und Holt, welche neuerdings endgültig zu der richtigen Formel gelangt sind (*diese Berichte* 27, 176), in ihrer Mittheilung nicht mit der wünschenswerthen Deutlichkeit hervorgehoben worden.

Foerster.

Physiologische Chemie.

Einfluss der Zeit auf die Absorption des Kohlenoxydes durch das Blut, von N. Gréhan (*Compt. rend.* 118, 594 — 595). Lässt man Luft, welche $\frac{1}{1000}$ Vol. Kohlenoxyd enthält, einathmen, so ist der Kohlenoxydgehalt des Blutes nach einer Stunde grösser als nach einer halben Stunde, bleibt aber alsdann constant. Enthält dagegen die eingeathmete Luft nur $\frac{1}{100000}$ Volumen des giftigen Gases, so nimmt der Kohlenoxydgehalt des Blutes auch nach einer Stunde noch stetig zu.

Gabriel.