

Ueber die allotropische Umwandlung des Eisens, von G. Charpy (*Compt. rend.* 118, 868—870). Fortsetzung der früher (*diese Berichte* 27, Ref. 3) beschriebenen Versuche. Gabriel.

Ueber Kupferbromid, von P. Sabatier (*Compt. rend.* 118, 980 bis 983).  $\text{CuBr}_2$  bildet schwarze zerfliessliche, anscheinend klinorhombische Krystalle und hat die Lösungswärme  $+7.9$  Cal. bei  $12^\circ$ .  $\text{CuBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  scheidet sich im Winter zuweilen in zerfliesslichen, grünen, anscheinend klinorhombischen Nadeln ab und hat die Lösungswärme  $-1.5$  Cal. bei  $7.5^\circ$ . Beide Salze zerfliessen zu einer braunen Flüssigkeit, die durch Verdünnen erst grün, dann blau wird. Eine Lösung von wenig  $\text{CuBr}_2$  in starker Bromwasserstoffsäure zeigt intensive Purpurfarbe, die beim Verdünnen verschwindet, noch  $0.0015$  mg Metall zu erkennen gestattet und mithin den schärfsten Nachweis für Kupfer gewährt. Statt der Bromwasserstoffsäure kann ein Gemisch von Bromkalium und gesättigter Orthophosphorsäure benutzt werden. (Vergl. auch Denigès, *diese Berichte* 22, Ref. 287.) Gabriel.

Ueber die chemische Zusammensetzung der Wawallite und Türkise, von A. Carnot (*Compt. rend.* 118, 995—998). Vier Wawallite verschiedener Herkunft enthielten etwa 2 pCt. Fluor und zeigten im Mittel die Zusammensetzung  $2(\text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3) + \text{Al}_2(\text{O}_3, \text{F}_6) + 13\text{H}_2\text{O}$ . — 2 Orientalische Türkise entsprachen annähernd der Formel  $\text{P}_2\text{O}_5(\text{Al}_2, \text{Cu}_3, \text{Fe}_3)\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$ . Occidentale Türkise (Odontolithe), die offenbar aus Zähnen resp. Knochen hervorgegangen sind, zeigten keine constante Zusammensetzung und enthielten 3—3.5 pCt. Fluor. Gabriel.

## Organische Chemie.

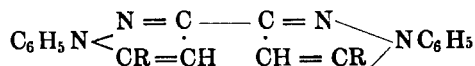
Wirkung der Halogene auf Homobrenzcatechin, von H. Cousin (*Compt. rend.* 118, 809—811). Beim Einleiten von Chlor in eine Eiseseiglösung von Homobrenzcatechin bildet sich zunächst Trichlorhomobrenzcatechin  $\text{C}_7\text{H}_5\text{Cl}_3\text{O}_2$ , welches ein in Nadeln krystallisiertes Hydrat liefert und wasserfrei bei  $179-180^\circ$  schmilzt; bei weiterer Einwirkung des Halogens erhält man das zugehörige Trichlorhomo-*o*-chinon  $\text{C}_7\text{H}_3\text{Cl}_3\text{O}_2$  in feurigrothen Platten vom Schmp.  $97-98^\circ$ , welches sich auch aus dem Trichlorhomobrenzcatechin (in Alkohol) durch Oxydation mit einem Gemisch von Essigsäure und Salpetersäure gewinnen lässt. Fährt man mit dem Einleiten von Chlor fort, so macht die Rothfärbung schliesslich einem Fahlgelb

Platz, indem noch chlorreichere Körper entstehen. — Aus Brom und Homobrenzcatechin wurde Tribromhomobrenzcatechin (Nadeln vom Schmp. 162—164°) und durch Bromirung bei höherer Temperatur (resp. durch Oxydation des genannten Tribromproductes mit Salpetersäure) Tribromhomo-*o*-chinon in granatrothen Platten vom Schmp. 117—118° gewonnen.

Gabriel.

**Beiträge zur Kenntniss der Pyrazolreihe**, von L. Claisen (*Lieb. Ann.* 278, 261—273). Verf. schickt den beiden folgenden Abhandlungen Bemerkungen über die Synthese von Pyrazolen aus Phenylhydrazin und 1,3-Diketonen bezw. Ketonoxaläthern bezw. Oxymethylenketonen voraus und stellt die Eigenschaften und Derivate der bekannten 1-Phenylmethylpyrazole, 1-Phenylpyrazolcarbonsäuren und Phenylmethylpyrazolcarbonsäuren übersichtlich zusammen.

**I. Ueber die Einwirkung des Phenylhydrazins auf Oxymethylenaceton und Acetonoxalsäure**, von L. Claisen und P. Roosen (*Lieb. Ann.* 278, 274—296). Zur Ergänzung der vorläufigen Mittheilung in *diesen Berichten* 24, 1888 sei Folgendes nachgetragen. 1-Phenylpyrazol-3-carbonsäuremethylester schmilzt bei 77°. — 1-Phenyl-5-Methylpyrazol-3-carbonsäure schmilzt wasserfrei bei 136°. — Fügt man wässrige Diazobenzolchloridlösung (1 Mol.) zu einer gekühlten Lösung von 1 Mol. Acetonoxalsäure in 2 Mol. normaler Natronlauge, filtrirt und giebt zum Filtrat Mineralsäure, so fällt eine aus Holzgeist in Nadeln vom Schmp. 179—180° (u. Zerf.) anschliessende Säure  $C_{11}H_{10}N_2O_4$ , d. i. Benzolazoacetonoxalsäure  $CH_3 \cdot CO \cdot CH(N_2C_6H_5)COCO_2H$  (oder  $\beta$ -Phenylhydrazon der  $\alpha\beta\gamma$ -Triketovaleriansäure  $CH_3CO C(N_2HC_6H_5)COCO_2H$ ), welche mit Phenylhydrazin ein Benzolazoderivat der 1-Phenyl-5-Methylpyrazol-3-carbonsäure  $C_{17}H_{14}N_4O_2$  (gelbe Nadelchen vom Schmp. 206—207° u. Zerf.) liefert. 1-Phenyl-3-Methylpyrazol-5-carbonsäure vom Schmp. 189—190° tritt in kleiner Menge neben der oben erwähnten 1,5,3-Säure bei Einwirkung von Phenylhydrazin auf Acetonoxalsäure auf, zerfällt durch Hitze in  $CO_2$  und 1-Phenyl-3-Methylpyrazol und bildet einen Methylester und Amid vom Schmp. 65 bis 66° resp. 181°. — Aus Oxalyldiketonen  $RCOCH_2COCOCH_2COR$  und Phenylhydrazin entstehen auf analogem Wege 3,3-Dipyrazol-derivate



z. B. Di-1-phenyldi-5-methyldipyrazol  $C_{20}H_{18}N_4$  vom Schmp. 142° aus Oxalyldiaceton, und Di-1-phenyldi-5-phenyldipyrazol  $C_{30}H_{22}N_4$  vom Schmp. 232° aus Oxalyldiacetophenon.

**II. Ueber einige Sulfophenyl- und Oxyphenylpyrazole**, von L. Claisen und P. Roosen (*Lieb. Ann.* 278, 296—302). Analog

dem Phenylhydrazin (s. d. vorangeh. Ref.) reagirt dessen *p*-Sulfosäure auf Acetylaceton unter Bildung von 1-*p*-Sulfophenyl-3,5-Dimethylpyrazol  $C_{11}H_{11}N_2SO_3H + H_2O$  (rhombische Prismen), welche noch nicht bei  $280^\circ$  schmelzen und durch Kalischmelze 1-*p*-Oxyphenyl-3,5-dimethylpyrazol (Schmp.  $166^\circ$ ) ergeben, dessen Acetylderivat bei  $69^\circ$  schmilzt. Aus Benzoylaceton entsteht analog 1-*p*-Sulfophenyl-Methylphenylpyrazol  $C_{16}H_{14}N_2SO_3$  (Prismen), welches durch Kali in 1-*p*-Oxyphenyl-Methylphenylpyrazol (Schmp.  $206^\circ$ ; Acetylderivat, Schmp.  $133^\circ$ ) übergeht. Aus Natriumoxymethylenaceton und der Sulfosäure entsteht anscheinend Sulfophenylmethylpyrazol  $C_{10}H_{10}N_2SO_3$  (Prismen).

Gabriel

Zur Kenntniss der Terpene und ätherischen Oele, von O. Wallach, 28. Abhandlung<sup>1)</sup> (*Lieb. Ann.* 278, 302—329).

Ueber das Verhalten der Oxime cyclischer Ketone und über die Ueberführung von Terpenderivaten in aliphatische Verbindungen von gleicher Anzahl der Kohlenstoffatome. Die Oxime cyclischer Ketone lassen sich, wie früher (*diese Berichte* 26, Ref. 871) erwähnt, durch Phosphorpentachlorid in Isomere verwandeln; für denselben Zweck eignet sich, wie Verf. jetzt findet, auch Vitriolöl, doch führen beide Agentien nicht unter allen Bedingungen zu denselben Producten. Ferner habe sich gezeigt, dass beim Uebergang der cyclischen Oxime in Nitrile eine Aufspaltung des Kohlenstoffringes erfolgt und die cyclischen Verbindungen sich in ungesättigte aliphatische verwandeln.

Die Umwandlung des *l*-Menthonoxims (Schmp.  $59^\circ$ ) in Iso-*l*-Menthonoxim (Nädelchen vom Schmp.  $119$ — $120^\circ$ ) vollzieht man am bequemsten durch Vitriolöl. — Bringt man in die Lösung des Iso-*l*-menthonoxims in Chloroform Phosphorpentachlorid, destillirt dann das Chloroform und Pentachlorid unter sehr niederem Druck und niederer Temperatur ab, so bleibt ein flüssiger Rückstand, der krystallinisch erstarrt, wenn man ihn einige Zeit auf  $100^\circ$  erwärmt; die salzsaure Lösung des Productes lässt auf Zusatz von Ammoniak eine Base,  $C_{20}H_{35}ClN_2$ , fallen, welche aus Aether in Prismen vom Schmp.  $59$ — $60^\circ$  anschießt, in Alkohol  $[\alpha]_D = -186.35^\circ$  zeigt und gut krystallisirte Salze, z. B.  $R_2HCl$ ,  $R_2HJ$ , bildet. — Menthonitril,  $C_9H_{17}CN$ , wird zweckmässiger aus Iso-*l*-Menthonoxim und Phosphorpentachlorid als aus *l*-Menthonoxim und Phosphorsäure (l. c.) bereitet, siedet bei  $225$ — $226^\circ$ , zeigt  $d = 0.8365$  ( $0.8355$ ) und  $N_D = 1.44506$  ( $1.44406$ ) bei  $20^\circ$  und wird durch Natriumalkoholat ins Säureamid  $C_9H_{17}CO NH_2$  (Blättchen vom Schmp.  $105$ — $106^\circ$ ) verwandelt, welches mit Menthonoxim isomer ist und auch aus letzterem

<sup>1)</sup> 27. Abhandlung, vgl. diese Berichte 26, Ref. 871.

in kleiner Menge bei ca. 250° entsteht. Die aus dem Nitril oder Amid erhaltliche Säure  $C_9H_{17}CO_2H$  ist flüssig. — Die Reduction des Menthonitrils mit Alkohol und Natrium ergibt 2 Basen, welche nach dem Abblasen mit Dampf durch die Oxalate getrennt werden: die aus dem schwer löslichen sauren Oxalat abgeschiedene Base ist Menthyllamin (aliphatisches Menthylamin),  $C_{10}H_{19}NH_2$ , vom Sdp. 207—208°,  $d = 0.8075$  bei 20°,  $N_D = 1.45$  (gef.  $M = 51.58$ ; ber. 51.69 für  $C_{20}H_{21}N$ ), welche die Salze  $R_2C_2H_2O_4 + \frac{1}{2} aq.$ ,  $R.HCl$ ,  $R_2H_2PtCl_6 + 1 aq.$  und ein Oxamid  $(C_{10}H_{19}NCO)_2$  vom Schmp. 82—83° giebt. Die zweite, aus dem leichter löslichen Oxalat gewonnene Base hat die Formel  $C_{20}H_{23}NO$  und siedet bei 252 bis 255°. — Menthyllaminnitrit liefert beim Kochen mit Wasser einen Alkohol,  $C_{10}H_{19}.OH$ , welcher zwischen 95—105° bei 7 mm Druck destillirt,  $d = 0.8315$  bei 20°,  $N_D = 1.44809$  und  $[\alpha]_D = +2.008^\circ$  zeigt und dem Linalool unverkennbar ähnlich ist; als Nebenproduct tritt neben dem Alkohol ein Kohlenwasserstoff,  $C_{10}H_{18}$ , vom Sdp. 153—156°,  $d = 0.7545$ ,  $N_D = 1.4345$  bei 15° ( $M = 47.67$ , ber. 47.34 für  $C_{10}H_{18}$ ) auf. Der Alkohol,  $C_{10}H_{19}OH$ , wird durch Chromsäure zu einem Aldehyd,  $C_{10}H_{18}O$ , oxydirt, welcher nach Apfelsinen riecht und vielleicht neben Citral im Oel jener Früchte enthalten ist. — Verf. formulirt schliesslich unter Zugrundelegung der

Menthonoxim-Formel  $C_3H_7.CH \left\langle \begin{array}{l} CH_2 \cdot CH_2 \\ CH_2 \cdot C(NOH) \end{array} \right\rangle CHCH_3$  die oben beschriebenen Körper vorläufig folgendermaassen:

Nitril,  $C_{10}H_{17}CN = C_3H_7 \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot C(CH_3)H \cdot CH_2CN$ ,

Alkohol,  $C_{10}H_{19}OH = C_3H_7 \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CH(CH_3)CH_2 \cdot CH_2OH$ ,

Aldehyd,  $C_{10}H_{18}O = C_3H_7 \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot COH$ ,

Isooxim =  $C_3H_7CH \left\langle \begin{array}{l} CH_2 \cdot CH(OH) \\ C : (NH) \cdot CH_2 \end{array} \right\rangle CHCH_3$ ,

Base,  $C_{20}H_{35}ClN_2 = CH_2 \cdot CH(C_3H_7) \cdot C : N - CH \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2$

$\begin{array}{c} \dot{C}HCl \cdot CH(CH_3) \cdot \dot{C}H_2 \quad \dot{C}H_2 \cdot CH(C_3H_7) \cdot \dot{C} : NH \end{array}$

und giebt endlich eine gedrängte Uebersicht über die Entwicklung der Terpenerforschung.

Gabriel.

**Zur Chemie des Chlorophylls**, von E. Schunck; mitbearbeitet von L. Marchlewski (*Lieb. Ann.* 278, 329—345). Verff. suchen die langbestrittene Frage: »Wird Chlorophyll durch Alkalien modificirt?« auf chemischem Wege zu entscheiden, indem sie die Spaltungsproducte des Chlorophylls, welche beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine alkoholische und alkalische Chlorophyll-Lösung entstehen, mit einander vergleichen: nach Schunck und Tschirch soll nämlich Chlorophyll wie durch Säuren so auch durch Alkalien angegriffen werden, während Hausen die entgegengesetzte Meinung verfiicht. Die vorliegende Untersuchung lehrt, dass die Spaltungsproducte des



Entstehung einer vorangehenden Bildung von Salicylsäure resp. Bromsalicylsäure, welche sich nachweislich bei Einwirkung von wenig Brom aus Datisctin in Eisessig bilden; überdies zeigten directe Versuche, dass Salicylsäure (ebenso Anis- und *p*-Oxybenzoësäure) bei der Bromirung Bromanil und Tribromphenol liefern. Acetyltribromphenol krystallisirt aus Alkohol in Nadeln vom Schmp. 82°.

Gabriel.

**Studien über einige natürliche Zuckerarten**, von E. Schunck und L. Marchlewski (*Lieb. Ann.* 278, 349—359). Datiscinzucker,  $C_6H_{14}O_6$ , Schmp. 91° ist = Rhamnose (vergl. diesen Band, S. 16). Lupininzucker, welcher rechts dreht, gährungsfähig ist und Glucosazon vom Schmp. 204° liefert, ist *d*-Glucose. Aesculinzucker, Rubiadinglucosidzucker, Arbutinzucker, Phloridzinzucker (auch frisch und unter Ausschluss von Pilzvegetationen bereiteter; vergl. Hesse, diesen Band, S. 17), sowie Safranzucker erwiesen sich gleichfalls als *d*-Glucose. Auch aus Picrocrocinzucker entstand Glucosazon vom Schmp. 205°

Gabriel.

**Ueber Benzophenonoxim aus Bisnitrosylbenzhydryl**, von W. Platner, mitgetheilt von R. Behrend (*Lieb. Ann.* 278, 359—372). Nach den Untersuchungen von Behrend und seinen Schülern (vgl. *diese Berichte* 25, Ref. 636) werden  $\beta$ -Benzylhydroxylamin und dessen im Benzolkern substituirte Derivate,  $C_6H_4X.CH_2.NH.OH$ , durch Oxydation in Bisnitrosylbenzyl resp. dessen Derivate,  $(C_6H_4X.CH_2)_2(NO)_2$ , verwandelt und zerfallen diese Oxydationsproducte durch wässriges Alkali nach der Gleichung  $(C_6H_4XCH_2)_2.(NO)_2 = C_6H_4XCH:NOH$  (Synaldoxim) +  $C_6H_4XCH:NOH$  (Antialdoxim). Die vorliegende Untersuchung lehrt, dass man  $\beta$ -Benzhydrylhydroxylamin,  $(C_6H_5)_2CH.NH.OH$ , analog zum Bisnitrosylbenzhydryl,  $[(C_6H_5)_2CH]_2[NO]_2$ , oxydiren und dieses durch alkoholisches Kali in Benzophenonoxim,  $(C_6H_5)_2C:NOH$ , verwandeln kann; letzteres entsteht aber nur in der einen, bekannten Form (Schmp. 140°), so dass die alte Annahme: Oxime symmetrischer Ketone können nur in einer Form bestehen, eine neue Stütze findet. — Aus dem experimentellen Theil der Arbeit sei Folgendes angeführt:  $\beta$ -Benzhydrylhydroxylamin,  $(C_6H_5)_2CH.NH.OH$ , wurde durch Erhitzen von 30 g Diphenylbrommethan mit 13 g Acetoxim, 30 g Eisessig und 10 g Wasser gemäss der Gleichung  $(C_6H_5)_2CH.Br + (CH_3)_2C:NOH = (C_6H_5)_2CH.NH.OH, HBr + (CH_3)_2CO$  dargestellt, durch das Oxalat,  $(C_{13}H_{11}NH.OH.)_2H_2C_2O_4$  (aus Alkohol in Nadeln vom Schmp. 167—171°), gereinigt und in Prismen vom Schmp. 78° gewonnen. Die Base giebt ein Chlorhydrat vom Schmp. 169—172° und ein Nitrosoderivat,  $C_{13}H_{11}N.(NO)OH$  vom Schmp. 84—85°. Aus der ätherischen Lösung der letzteren scheidet sich freiwillig — oder zweckmässiger durch Zusatz einiger Tropfen rauchender Salpeter-

säure — Bisnitrosylbenzhydril,  $(C_{13}H_{11}NO)_2$ , ab, welches aus Chloroform durch Aether in Nadelchen vom Schmp. 118—120° ausfällt; unter den Nebenproducten tritt Benzhydroläther,  $C_{26}H_{22}O$  (Schmp. 108—109°), auf.

Gabriel.

**Ueber die Zersetzung der Weinsäure und Citronensäure durch das Sonnenlicht**, von W. Seekamp (*Lieb. Ann.* 278, 373—374). Nach Liebig (1859) wird durch Mangansuperoxyd Weinsäurelösung in Kohlensäure und eine Kupferoxyd reducirende Substanz, 2. Aepfelsäure in Kohlensäure und Aldehyd, 3. Citronensäure in Kohlensäure und Aceton zerlegt. Die gleichen Zersetzungen werden nach dem Verf. in den mit Uranoxyd versetzten Lösungen durch das Sonnenlicht hervorgerufen; für die beim Zerfall der Weinsäure beobachteten Producte giebt er folgende Bildungsgleichungen:

1.  $C_4H_6O_6 = C_2H_2O_4 + C_2H_4O_2$  (reducirende Substanz)
2.  $C_2H_2O_4 = CO_2 + CO + H_2O$
3.  $C_4H_6O_6 + CO = CO_2 + C_4H_6O_5$  (Aepfelsäure)
4.  $C_4H_6O_5 + CO = CO_2 + C_4H_6O_4$  (Bernsteinsäure)
5.  $C_4H_6O_5 = C_2H_2O_4 + C_2H_4O$
6.  $C_4H_6O_4 = C_3H_6O_2 + CO_2$ .

Gabriel.

**Ueber ein ungesättigtes, natürliches Keton**, von Ph. Barbier und L. Bouveault (*Compt. rend.* 118, 983—986). Verff. haben aus den bei 65—75° unter 12 mm Druck (170—175° unter gewöhnlichem Druck) siedenden Antheilen des Oels von Lemon Grass (*Andropogon citratus*) durch die Natriumbisulfidverbindung ein ungesättigtes Keton  $C_8H_{14}O$  isolirt, welches durchdringend und ziemlich angenehm riecht, bei 169—170° siedet,  $d_0 = 0.8632$ ,  $N_{645} = 1.4608$  und  $N_{452.6} = 1.4760$  bei 15° zeigt, mit Natriumhypobromit und Jodkalium Jodoform liefert (also die Gruppe  $-COCH_3$  enthält) und bei der Oxydation mit Natriumbichromat und Schwefelsäure Aceton, Kohlensäure, Ameisen- und Essigsäure und keine höheren flüchtigen Säuren ergiebt; Verff. betrachten daher das Keton als Methyl-2-Hepten-6-on  $(CH_3)_2C:CH.CH_2.CH_2.CO.CH_3$ ; es ist also von dem jüngst (dieser Band S. 121) beschriebenen, synthetisch erhaltenen Isomeren verschieden. Das Methyl-2-Hepten-6-on ist gegen Erwartung mit dem von Tiemann und Semmler (*diese Berichte* 26, 2721) aus Geraniol bereiteten Keton nicht identisch, denn ersteres giebt kein krystallisirtes Bromderivat. Das neue Keton liefert ein Oxim vom Sdp. 111° bei 10 mm, dessen Acetylderivat gegen 125° und 11 mm unter starker Zersetzung siedet. — Neben dem Keton findet sich zuweilen in der oben erwähnten Fraction des Lemon-Grass-Oels ein Terpen, welches bei 175° siedet,  $(\alpha)_D = -5^{\circ}41'$  zeigt und 4 Br addirt; es rührt wahrscheinlich von einer Verfälschung her.

Gabriel.