

ganz wasserfrei krystallisiren, halten sich in der That auch lange Zeit. Werden die Oximidosulfonate mit starker Alkalilauge erwärmt, so findet eine Zersetzung in Kaliumnitrit und -sulfit statt. Dieser Vorgang tritt auch ein, wenn die alkalisch reagirenden Salze einer geringen Menge von Feuchtigkeit ausgesetzt sind; er verläuft nach der Gleichung: $2\text{Na}_3\text{NS}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O} = \text{NaNO}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{NaHSO}_3 + \text{Na}_2\text{HS}_2\text{O}_7$. Das dabei entstehende Bisulfit wirkt nun wie eine Säure verseifend ein und beschleunigt den Zerfall des Salzes. Beim Erhitzen zersetzen sich bei etwa 180° die normalen Salze plötzlich im Sinne der Gleichung: $2\text{Na}_3\text{NS}_2\text{O}_7 = 3\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{SO}_2 + \text{N}_2$. Das Dinatriumsalz zerfällt bei etwa 170° auch sehr schnell, und es entstehen ausser Stickstoff und schwefliger Säure saure Sulfate von Natrium und Ammonium; in keinem Falle aber wurde entgegen den Angaben von Claus, Fremy und Raschig bei Anwendung von Salzen, welche sich noch nicht selbst zu zersetzen angefangen hatten, das Auftreten rother Dämpfe bemerkt. Ausser den schon genannten Alkalisalzen der Oximidosulfosäure wurden noch eine grössere Anzahl anderer, zum Theil sehr complexer Salze krystallisirt dargestellt, welche zumeist Kalium und Natrium gleichzeitig enthalten. Dazu kommen noch die schwer löslichen Strontium-, Baryum- und Bleioximidosulfonate, von welchen wieder mannigfach zusammengesetzte Doppelsalze mit den Alkalisalzen beobachtet wurden. Durch Einwirkung von Ammoniumcarbonat wurde aus dem Blei- bzw. Baryumoximidosulfonat ein sehr leicht lösliches, krystallisirtes Ammoniumsalz gewonnen. Manche Oximidosulfonate von Schwermetallen, wie z. B. von Kupfer, bestehen nur in der Lösung, und bei anderen Metallen bilden sie sich garnicht, sondern deren Lösungen verwandeln die normalen Alkalioximidosulfonate in die neutralen Salze, und es werden die Hydroxyde dieser Metalle abgeschieden; dies Verhalten zeigen z. B. die Lösungen von Zink und Magnesium. Foerster.

Organische Chemie.

Ueber Stereoisomerie und die sogen. stereochemische Isomerie, von Ad. Claus (*Journ. f. prakt. Chem.* 49, 445—465). Verf. glaubt, durch die vorliegenden Auseinandersetzungen, welche sachlich nichts Neues enthalten, darthun zu können, dass die Hantzsch-V. Meyer'sche Theorie der Stereochemie des Stickstoffs Schiffbruch erlitten habe. Auch für den der Sache ferner Stehenden dürften jedoch

die Darlegungen des Verfassers schon mit Rücksicht auf die Form, in welche er stellenweise seine Polemik kleidet, wenig Ueberzeugendes haben.

Foerster.

Berichtigungen der Ansichten V. Meyer's über Jodoso- und Jodverbindungen, von C. Willgerodt (*Journ. f. prakt. Chem.* 49, 466—482). Die Abhandlung wendet sich im Wesentlichen gegen die Bemerkungen, welche V. Meyer in *diesen Berichte* 26, 2118 dem Verfasser gegenüber gemacht hat und enthält dann eine kurze Zusammenstellung der wichtigsten Punkte, in welchen die Untersuchungen des Verfassers bisher die Kenntniss der aromatischen Jodoso- und Jodverbindungen gefördert haben.

Foerster.

Notiz über den Paraoxybenzoësäuremethylester, von C. H. v. Hoessle (*Journ. f. prakt. Chem.* 49, 501—502). Ladenburg und Fitz (*Lieb. Ann.* 141, 250) stellten Paraoxybenzoësäuremethylester durch Erhitzen von Paraoxybenzoësäure mit Aetzkali- und Jodmethyl in molecularen Verhältnissen auf 120° und darauf folgende Destillation dar und geben an, dass der Ester bei 17° schmilzt und bei 283° siedet. Diese Angaben sind irrthümlich und dürften wohl durch die Unreinheit der untersuchten Verbindung bedingt sein. Gewinnt man nämlich den genannten Ester, indem man Paraoxybenzoësäure in Methylalkohol durch Schwefelsäure oder Salzsäure esterificirt oder Jodmethyl auf paraoxybenzoësaures Silber einwirken lässt, so erhält man ihn durch Krystallisiren aus Alkohol in grossen monoklinen Krystallen vom Schmp. 131°; der Siedepunkt liegt zwischen 270° und 280°. Die Acetylverbindung des Esters schmilzt bei 85°, seine Benzoylverbindung bei 135°; beide krystallisiren in Nadeln.

Foerster.

Berichtigung, von J. W. Brühl (*Journ. f. prakt. Chem.* 49, 503). Es werden einige in der kürzlich erschienenen, die Constitution des Benzols betreffenden Abhandlung des Verfassers (*diese Berichte* 27, Ref. 390) enthaltene ungenaue Angaben von Verbrennungswärmen richtig gestellt.

Foerster.

Notiz über Phenylisoxazonimid, von E. v. Meyer (*Journ. f. prakt. Chem.* 49, 504). Verf. weist darauf hin, dass der kürzlich von v. Rothenburg (*diese Berichte* 27, 1095) seiner Constitution nach als Phenylimidooxazolin gedeutete Körper unlängst von seinem Schüler Burus (*diese Berichte* 26, Ref. 272) auf etwas anderem Wege erhalten und seiner Constitution nach in ganz derselben Weise aufgefasst wurde.

Foerster.

Ueber die Constitution des Benzols, von Ad. Claus (*Journ. f. prakt. Chem.* 49, 505—524). Eine Anzahl der von Brühl (*diese Berichte* 27, Ref. 390) zu Gunsten der Kekulé'schen Formel und zu Ungunsten der Diagonalformel ins Feld geführten Gründe sind nach der Ansicht des Verfassers theils unzureichend, theils beruhen sie auf Irrthümern.

Foerster.

Parabromchinolin. III. *p*-*ana*- γ -Tribromchinolin und *o*-*p*-*ana*- γ -Tetrabromchinolin, von Ad. Claus und K. Reinhard (*Journ. f. prakt. Chem.* 49, 525—539). Zunächst wird zur Ergänzung der in diesen Berichten 20, 2874 gegebenen Beschreibung der Abkömmlinge des *p*-Bromchinolins hinzugefügt, dass es schon bei gewöhnlicher Temperatur das bei 278° schmelzende Jodmethylat, sowie das Jodäthylat (Schmp. 194°) giebt, welche beide gut krystallisiren und in die entsprechenden Chlorverbindungen vom Schmp. 238° bzw. 145° verwandelt wurden. Beim Nitriren verhält sich das *p*-Bromchinolin insofern verschieden vom *p*-Chlorchinolin (*diese Berichte* 27, Ref. 394), als es bei Behandlung mit Salpeterschwefelsäure immer nur das schon bekannte *ana*-Nitro-*p*-Bromchinolin und nicht auch die isomere *o*-Verbindung giebt. Das *ana*-Nitro-*p*-Bromchinolin ist ausgezeichnet durch sein in topasfarbigen, grossen rhombischen Prismen krystallisirendes Chlormethylat, dessen Platinsalz aus starker Salzsäure in prismatischen messinggelben Krystallen vom Schmp. 278—280° (u. Zers.) anschießt. Zum *o*-Nitro-*p*-Bromchinolin gelangt man durch 3—4tägiges Kochen des *p*-Bromchinolins mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1.52; man giesst auf Eis, neutralisirt sehr vorsichtig mit Alkali und krystallisirt aus Alkohol um. Es ist in diesem viel weniger löslich als die *ana*-Verbindung, es bildet kleine glasglänzende Nadelchen vom Schmelzpunkt 170° und besitzt wenig Neigung zur Bildung von Salzen; sein Platinsalz krystallisirt aus starker Salzsäure in messinggelben Prismen vom Schmp. 265—268°. *o*-Amido-*p*-Bromchinolin ist in Alkohol leicht, in heissem Wasser schwer löslich und bildet glänzende farblose Nadeln vom Schmp. 76—77°; das Chlorhydrat bildet gelbrothe Nadelchen mit 2 Mol. H₂O, das Platinsalz ist wasserfrei. Durch Diazoreaction wurde die Amidoverbindung in *o*-*p*-Dibromchinolin verwandelt. Beim Sulfoniren des *p*-Bromchinolins entstehen neben der *o*-Sulfonsäure nur dann erheblichere Mengen der *ana*-Verbindung, wenn man eine 60 v. H. Anhydrid enthaltende Schwefelsäure anwendet. Bei 2—3stündigem Erhitzen auf 170—180° entstehen beide Säuren zu etwa gleichen Mengen; weitere Steigerung der Temperatur führt nur zu verunreinigten Producten. Eine Trennung der beiden Sulfonsäuren selbst gelang nicht, ihre Kaliumsalze liessen sich jedoch leicht durch Krystallisation aus Wasser von einander scheiden, indem dasjenige der *o*-Säure zuerst auskrystallisirt, während das isomere Salz aus der Mutterlauge anschießt. *p*-Bromchinolin-*o*-Sulfosäure wurde schon von Claus und Zuschlag (*diese Berichte* 23, Ref. 112) dargestellt; es zeigte sich jetzt, dass ihr Kaliumsalz, entgegen der früheren Angabe, wasserfrei in grossen Säulen krystallisirt; das leicht lösliche Calciumsalz (+ H₂O) bildet Nadeln, das wasserfreie Baryumsalz ist kaum krystallinisch. *p*-Bromchinolin-

ana-Sulfosäure krystallisirt zum Unterschiede von der nadelförmigen *o*-Säure in grossen Tafeln mit 1 Mol. H_2O ; das Kaliumsalz (+ $1\frac{1}{2}$ H_2O) bildet dicke Prismen und Platten, das Calciumsalz (+ 5 H_2O) schießt aus Wasser in glänzenden Krystallaggregaten an und das wasserfreie Baryumsalz erscheint in farblosen Nadeln. Beim Bromiren dieser Sulfosäuren mit reichlich 2 Mol. Brom konnten in keiner Weise Dibromchinolinsulfosäuren erhalten werden, sondern stets entstanden Tribromchinoline neben höher bromirtem Chinolin. Diese Gemenge (ein solches ist auch das von Claus und Zuschlag a. a. O. beschriebene Tribromchinolin vom Schmp. 185°) liessen sich durch Behandlung mit mässig warmer conc. Salpetersäure in ihre Bestandtheile zerlegen, von denen die Tribromchinoline dabei in Lösung gehen und durch Eingiessen der Lösung in Wasser gefällt werden, während Tetrabromchinolin als in Salpetersäure schwer löslich zurückbleibt. *o-p-γ*-Tribromchinolin wird gleich seinem Isomeren durch Sublimation noch vollends gereinigt und schmilzt bei 169°. *p-ana-γ*-Tribromchinolin bildet glänzende, farblose Nadelchen vom Schmp. 149°. Neben beiden Verbindungen entsteht ein und dasselbe Tetrabromchinolin, welches Nadelchen vom Schmp. 205° bildet; es ist daher als *o-p-ana-γ*-Tetrabromchinolin anzusprechen und konnte als solches sowohl durch Weiterbromiren von *o-p-γ*-Tribromchinolin als auch aus *o-p-ana*-Tribromchinolin durch Erhitzen von dessen Hydrobromatdibromid dargestellt werden.

Foerster.

Metaanadibromchinolin. IV. *m-ana-γ*-Tribromchinolin und V. *o-m-ana*-Tribromchinolin, von Ad. Claus und Alf. Ammelburg (*Journ. f. prakt. Chem.* 50, 29—37). *m-ana*-Dibromchinolin wird in günstiger Ausbeute nach dem Skrapu'schen Verfahren aus 3, 5-Dibromanilin gewonnen und bildet seidenglänzende Krystallnadeln vom Schmp. 112°. Das Jodmethylat entsteht bei 3—4stündigem Erhitzen der Verbindung mit Jodmethyl auf 130—135° und bildet blutrothe Blättchen (Schmp. 280°), welche in heissem Wasser eine kaum gelbgefärbte Lösung geben. Kühlt man diese schnell ab, so geseht sie zu einem Brei hellgelber Nadelchen, welche aber nach einiger Zeit von selbst wieder in die roten Krystalle übergehen. Das Chlor-methylat bildet schwach gelbe Nadeln vom Schmp. 236°, das Platinsalz krystallisirt aus mässig starker Salzsäure und schmilzt bei 249°. Wird das Bromhydratdibromid (orangefarbene Tafeln vom Schmp. 215°), aus dem *m-ana*-Dibromchinolin mit Hülfe von trockenem Brom hergestellt und dann mit etwas Brom 12 Std. auf 200° erhitzt, so entsteht neben geringeren Mengen höher gebromter Körper *m-ana-γ*-Tribromchinolin, welches durch partielles Aufnehmen mit starker Salzsäure und fractionirtes Fällen dieser Lösung mit Wasser rein erhalten wurde in glasglänzenden farblosen Nadeln vom Schmp. 125 bis 126°. Nitriert man *m-ana*-Dibromchinolin mit seinem 10—12 fachen

Gewicht eines Gemisches von rauchender Salpetersäure und reiner Schwefelsäure auf dem Wasserbade, so entsteht nur ein Mononitroproduct, welches aus Alkohol in farblosen, kurzen Prismen vom Schmp. 198^o krystallisirt. Es hat schwach basische Eigenschaften und giebt ein leicht zerfallendes, vier- und sechseitige Tafeln bildendes Platinsalz vom Schmp. 291^o. Durch Zinnchlorür wird es zu *o*-Amido-*m-ana*-dibromchinolin reducirt, welches mit Wasserdämpfen flüchtig ist und aus Alkohol in farblosen Nadeln vom Schmp. 127^o anschiesst; sein Chlorhydrat erscheint in rothen Nadelchen (Schmp. 191^o), welche gleich dem Platinsalz durch Wasser zersetzt werden. Durch Diazotirung unter 0^o und darauf folgendes Behandeln mit Kupferbromür erhält man das mit Wasserdampf überzutreibende Brom-*m-ana*-Dibromchinolin, glänzende, sublimirbare, farblose Nadeln vom Schmp. 141^o. Dasselbe enthält alle Bromatome im Benzolring und ist, wie ein Vergleich mit den anderen, demnächst zu beschreibenden B-Tribromchinolinen ergab, *o-m-ana*-Tribromchinolin; demnach sind auch die obigen Nitro- und Amidokörper *o*-Verbindungen. Beide oben beschriebenen Tribromchinoline geben kein Jodmethylat; immerhin ist *o-m-ana*-Tribromchinolin noch stärker basisch als *m-ana-γ*-Tribromchinolin, insofern es ziemlich leicht sich auch in verdünnter Salzsäure löst und auch sein Platinsalz (Schmp. 280^o unter Zers.) nicht so stark zersetzlich ist, wie das jener Verbindung.

Foerster.

Ueber das Verhalten einiger Benzolderivate gegen nascirendes Brom, von W. Vaubel (*Journ. f. prakt. Chem.* 49, 540—543). Im Verfolg früherer Versuche (*diese Berichte* 26, Ref. 795 und 810) wurde zunächst in Betracht gezogen, in wiefern die Ersetzung der Wasserstoffatome der Amidogruppe die von dieser beeinflusste Aufnahme nascirenden Broms im Benzolkern verändert. Es ergab sich, dass bei Eintritt der Gruppe :NR, also bei den Azo- und Diazoverbindungen kein Brom in den Benzolkern tritt. Phenylhydrazin bildet *p*-Bromphenylhydrazin, wobei aber die Hälfte des Phenylhydrazins in *p*-Bromdiazobenzolbromid verwandelt wird, ein Vorgang,

welchen Verf. durch Annahme eines Zwischenkörpers
$$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH} \cdot \text{NH}_2$$

$$\text{Br}_2 \quad \text{Br}_2$$

zu erklären sucht. Acetylphenylhydrazin erfährt durch nascirendes Brom bei gewöhnlicher Temperatur keine Substitution im Kern, sondern wird oxydirt. Wie Verf. sich diese Unterschiede im Verhalten der einzelnen am Stickstoff substituirt Aniline erklärt, ist in der Mittheilung selbst nachzusehen. Ist die Amidogruppe nicht unmittelbar, sondern wie im Benzamid mit Hilfe der CO-Gruppe an den Benzolkern gebunden, so wird nascirendes Brom nicht aufgenommen. Aehnlich wie für die Sulfogruppe erwies sich ferner für die Nitro-

gruppe, dass ihre Anwesenheit die Substituierbarkeit des Benzolkerns durch nascirendes Brom nicht wesentlich beeinflusst. Das Gleiche gilt für die Azogruppe im Amidoazobenzol; bei seiner Mono- und Disulfosäure aber, wie sie im Echtgelb vorliegen, wird die Amidogruppe durch diese Sulfogruppen gehindert, sich in die für die Bromaufnahme durch jeden der Benzolkerne günstige Lage zu begeben, und es tritt in keinem der Kerne Substitution ein. Bei 60—70° lagern sich an jedes Stickstoffatom der Azogruppe 3 Atome Brom an; diese Verbindung verliert leicht Stickstoff und geht in einen neuen, noch näher zu untersuchenden Körper über.

Foerster.

Ueber invertirende Wirkungen des Glycerins, von E. Donath (*Journ. f. prakt. Chem.* 49, 546—548). Durch Glycerin kann beim Erhitzen Rohrzucker invertirt werden und zwar um so leichter, je mehr Wasser dem Glycerin zugesetzt wird. Ein 20 pCt. Wasser enthaltendes Glycerin invertirte bei 120—130° in einer Druckflasche 60 pCt. der zugesetzten Rohrzuckermenge. Aehnlich unterliegen Dextrin, Maltose, Milchzucker und Raffinose der Spaltung durch wässriges Glycerin und zwar in demselben Sinne, in welchem sie durch Mineralsäuren invertirt werden, wird auch hier Milchzucker schwerer als Rohrzucker, und Maltose schwerer als Milchzucker zerlegt.

Foerster.

Zur Darstellung des Chinolins, von J. Walter (*Journ. f. prakt. Chem.* 49, 549—550). Wenn man nach der Skrapu'schen Vorschrift grössere Mengen Chinolin auf einmal darstellen will, so bedarf es wegen des heftigen Schäumens der reagirenden Masse unbequem grosser Kolben. Man kann dies vermeiden, wenn man zunächst in einem Kolben Nitrobenzol zum Sieden erhitzt und alsdann das durch gelinde Wärme dünnflüssig gehaltene Gemisch von Anilin, Schwefelsäure und Glycerin langsam durch einen Tropftrichter hinzufliessen lässt. Beim Arbeiten mit grossen Mengen verwendet man zweckmässig einen eisernen Topf, in welchem ein Rührwerk für gute Durchmischung der Substanzen sorgt.

Foerster.

Condensation von Aldehyden mit α -Naphthohydrochinon und α -Naphtochinon. Vorläufige Mittheilung von J. Wurgaft (*Journ. f. prakt. Chem.* 49, 551—552). Wird die Eisessiglösung von 2 Mol. α -Naphthohydrochinon und 1 Mol. Benzaldehyd mit gasförmiger Salzsäure gesättigt, so färbt sich die Flüssigkeit roth, und es scheidet sich nach einiger Zeit ein Brei goldschimmernder Krystalle aus. Sie sind in Alkalien mit dunkelblauer Farbe löslich und nach der Formel $C_{27}H_{19}ClO_4 \cdot H_2O$ zusammengesetzt. Da der Körper auch durch Einwirkung von Benzotrichlorid auf α -Naphthohydrochinon entsteht, wird er als Tetraoxydinaphthylphenylcarbinchlorid angesprochen. Auch das entsprechende Hydroxylderivat $C_6H_5.C(OH)[C_{10}H_5(OH)_2]_2$ wurde in rothen Krystallen erhalten. Seine Acetylverbindung ist weiss und

bildet rhombische Tafeln vom Schmp. 246°; sie kann durch Erhitzen mit starken Säuren in den ursprünglichen Farbstoff zurückverwandelt werden. Ferner wurde die Acetylverbindung der zugehörigen Leukoverbindung dargestellt. Cuminol und Nitrobenzaldehyd wirken auf α -Naphthhydrochinon wie Benzaldehyd, letzterer giebt auch mit α -Naphthochinon einen rothen Farbstoff, während sich diese Verbindung nicht mit Benzotrithlorid condensirt.

Foerster.

Ueber die Condensation von Aldehyden und Cyaniden, von C. Bechert (*Journ. f. prakt. Chem.* 50, 1—28). Wirken Aethylencyanid und Aldehyde auf einander bei Gegenwart eines Condensationsmittels ein, so addirt jenes zunächst 1 oder 2 Mol. Wasser, und mit den so entstandenen Verbindungen condensiren sich die Aldehyde in verschiedener Weise. Bei Behandlung von Aethylencyanid mit Paraldehyd in Eisessiglösung und bei Gegenwart von etwas Schwefelsäure entsteht so Methylendisuccinimid, $[\text{C}_2\text{H}_4 \langle \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{CO} \end{smallmatrix} \rangle \text{N}]_2 \text{CH}_2$, welches aus heissem Wasser in monoklinen Pyramiden krystallisirt, oberhalb 270° schmilzt und durch Destillation mit starker Schwefelsäure in Formaldehyd, Ammoniak und Bernsteinsäure zerlegt wird. Benzaldehyd giebt mit 1 Mol. Aethylencyanid und 1 Mol. Natriumäthylat in alkoholischer Lösung bei 0° einen aus Alkohol in gelben, verfilzten Nadeln vom Schmp. 214° krystallisirenden Körper $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2$, welcher wohl nur aus dem Benzaldehyd durch das bei der Reaction abgespaltene Ammoniak entsteht. Spielt der genannte Vorgang sich aber in der Wärme ab, so scheiden sich graue Krystalldrusen nebst einer salbenartigen, durch Thonplatten aufzusaugenden Substanz ab. Aus Eisessig umkrystallisirt, erscheinen die Krystalle als weisse Nadeln und stellen das α -Benzal- β -cyanpropionamid, $\text{CN} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CHC}_6\text{H}_5)\text{CONH}_2$, vor, welches durch Säuren unter Bildung von Bernsteinsäure zersetzt wird. Etwas anders erfolgt bei Gegenwart von Natriumäthylat die Einwirkung von Anisaldehyd auf Aethylencyanid. Hierbei entsteht *p*-Methoxybenzalsuccinamid, $\text{H}_2\text{NCOCH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)\text{CONH}_2$, weisse Nadelchen vom Schmp. 255°, welche sich mit je 1 Mol. HNO_3 bzw. HCl zu gut krystallisirenden Salzen verbinden. Viel einheitlicher gestaltet sich der Vorgang, wenn Aldehyde bei Gegenwart von wenig Natriumäthylat auf Cyanessigeste einwirken; es erfolgt dann eine Condensation im Sinne der Gleichung: $\text{R} \cdot \text{CHO} + \text{CH}_2(\text{CN}) \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5 = \text{H}_2\text{O} + \text{R} \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{CN}) \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$. (Vergl. *diese Berichte* 25, Ref. 666). Durch alkoholisches Kali geben die so entstehenden β -substituirten α -Cyanacrylsäureester das Kaliumsalz dieser Säure, aus welchem durch Essigsäure die freie Säure gewonnen wird. So wurden erhalten: *p*-Methoxyphenyl- α -cyanacrylsäureester, Schmp. 85, und die entsprechende Säure und gelbe Nadeln vom Schmp. 226°; Cinnamenyl- α -cyanacryl-

säureester, gelbe Nadeln vom Schmp. 114°, die freie Säure bildet rothe Flocken vom Schmp. 196°; Furfur- α -cyanacrylsäureester, weisse Nadeln vom Schmp. 94° und Furfur- α -cyanacrylsäure, schwer zu reinigende, goldgelbe Nadeln vom Schmp. 218°; schliesslich wurde aus Piperonal Methylendioxyphenyl- α -cyanacrylsäureester, Blättchen vom Schmp. 106°, dargestellt; die freie Säure bildet gelbe Krystalle vom Schmp. 230°. Ebenso wie der α -Cyanzimmtsäureester (a. a. O.) kein Brom addirt, so nimmt auch der Cinnamyl- α -cyanacrylsäureester nur 2 Atome Brom auf, welche in die Cinnamylgruppe eintreten. In den anderen Fällen jedoch treten zwei Bromatome an die Doppelbindung der Acrylsäure; alsbald aber wird 1 Mol. HBr abgespalten, so dass monobromirte Substitutionsproducte schliesslich hinterbleiben, welche gut krystallisiren. Abweichend von anderen Aldehyden verhält sich dem Cyanessigäther gegenüber der Salicylaldehyd. Dieser vereinigt sich nämlich mit 2 Mol. jenes Aethers zum Oxybenzaldicyanessigester,



(Schmp. 140°), welcher durch Ammoniak in das entsprechende Imid (Schmp. über 280°) übergeht und mit alkoholischem Kali das krystallinische Kaliumsalz der Oxybenzaldicyanessigsäure bildet. Wird dieses aber mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, so entsteht statt der freien Säure Cyancumarin, weisse Nadeln vom Schmp. 182°. Es geht durch kurzes Kochen mit wässriger Kalilauge in Cumarincarbonsäure über (*diese Berichte* 19, Ref. 350), welche auch durch Einwirkung von wässrigem Kali unmittelbar aus Oxybenzaldicyanessigsäure entsteht.

Foerster.

Der Benzolkern. II., von W. Vaubel (*Journ. f. prakt. Chem.* 50, 58—60). Gegenüber dem Umstande, dass Brühl (*diese Berichte* 27, Ref. 390) kürzlich das von Sachse vorgeschlagene Configurationschema des Benzols bevorzugt hat, hebt Verf. die Vortheile hervor, welche das von ihm empfohlene Benzolschema für manche Auffassungen bietet (*diese Berichte* 27, Ref. 391). Er zeigt, dass danach auch im Limonen ein asymmetrisches Kohlenstoffatom vorkommt, während v. Baeyer glaubt (*diese Berichte* 27, Ref. 436), dass die optische Activität dieses Kohlenwasserstoffes durch die Asymmetrie der Molekel bedingt sei. Auf Einzelheiten der Darlegung kann ohne die in der Arbeit selbst gegebene Figur nicht eingegangen werden.

Foerster.

Umwandlung der Elaïdinsäure in Isoöl- und Oelsäure, von J. Lebedeff (*Journ. f. prakt. Chem.* 50, 61—64). Das Verfahren, welches kürzlich Alexandroff und N. Saytzeff (*diese Berichte* 27, Ref. 166) zur Gewinnung der Isoerukasäure angewendet haben, wurde auch bei der Elaïdinsäure ausgeführt, und es wurde so die schon von

N. Saytzeff mitgetheilte (*diese Berichte* 25, Ref. 508) Thatsache bestätigt, dass die Erukasäure dabei in ein Gemenge von Isoölsäure und etwas Oelsäure übergeführt wird.

Foerster.

Umwandlung der Brassidinsäure in Isoeruka- und Erukasäure, von N. Saytzeff (*Journ. f. prakt. Chem.* 50, 65—67). Die aus Brassidinsäure entstehende Jodbehensäure liefert, wenn sie die Elemente des Jodwasserstoffes verliert, dieselben Producte wie die aus Erukasäure dargestellte Jodbehensäure; es bilden sich Isoerukasäure und Erukasäure (vergl. das vorhergehende Referat).

Foerster.

Oxydation der Brassidinsäure mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung, von M. Joukowsky (*Journ. f. prakt. Chem.* 50, 68—70). Die durch Einwirkung von Kaliumpermanganat auf Brassidinsäure entstehende Dioxybehensäure (*diese Berichte* 22, Ref. 407) bildet sich in um so reichlicherer Menge, je mehr Alkali in der oxydirenden Lösung zugegen ist. Die erhaltene Säure schmolz bei 99—100°, erstarrte bei 88—87° und gab ein Natronsalz, das in zusammengelagerten dicken Nadeln sich abschied. Die Dioxybehensäuren aus Erukasäure bezw. Isoerukasäure schmelzen bei 133° bezw. 88°.

Foerster.

Zur Geschichte der Behensäure, von S. Talanzeff (*Journ. f. prakt. Chem.* 50, 71—73). Die vom Verf. aus Erukasäure mittels der Jodbehensäure dargestellte und sorgfältig gereinigte Behensäure schmolz bei 83—84° und erstarrte bei 79—77°.

Foerster.

Ueber die Einwirkung von Natriumbisulfit und schwefeliger Säure auf Oel- und Erukasäure, von M., C. und Alex. Saytzeff (*Journ. f. prakt. Chem.* 50, 73—80). Wird Oelsäure mit einer gesättigten Lösung von Natriumbisulfit im Rohr 10 Stunden auf 175 bis 180° erhitzt, so bilden sich reichliche Mengen von Elaïdinsäure, während gleichzeitig freier Schwefel und Schwefelsäure sich bilden. Der gleiche Vorgang tritt ein, wenn Oelsäure mit einer bei 0° gesättigten Lösung von schwefeliger Säure 24 Stunden auf 200° erhitzt wird; man wendet dabei zweckmässig von der Lösung der schwefeligen Säure etwa die anderthalbfache Raummenge der zum Versuch genommenen Oelsäure an. Auch aus Erukasäure kann, wenn sie ebenso wie die Oelsäure behandelt wird, eine erhebliche Menge von Brassidinsäure gewonnen werden. Die Schmelzpunkte der sehr sorgfältig gereinigten Elaïdinsäure und Brassidinsäure wurden, gleichgültig, ob die Säuren nach dem eben beschriebenen oder einem anderen Verfahren dargestellt wurden, etwas höher gefunden, als sie gewöhnlich angegeben werden, nämlich bei 51—52° bezw. 65—67°.

Foerster.

Zur Frage nach der Constitution der Oelsäure, Erukasäure und der mit ihnen isomeren Säuren, von Alex. Saytzeff (*Journ. f. prakt. Chem.* 50, 81—86). Die vom Verf. und seinen Mitarbeitern

dargestellten Isomeren der Oelsäure und der Erukasäure, der Isoölsäure und Isoerukasäure (*diese Berichte* 19, Ref. 541, 21, Ref. 398 und 27, Ref. 166), welche ja auch aus der Elaïdinsäure bzw. Brassidinsäure in derselben Weise wie aus Oelsäure und Erukasäure erhalten werden können (vergl. zwei vorangehende Referate), werden als Structurisomere der Oelsäure bzw. Erukasäure aufgefasst, deren doppelte Bindung in den Isosäuren an eine andere Stelle verlegt sein dürfte. Da aber dabei die Ergebnisse, welche Baruch (*diese Berichte* 26, 1869) und Fileti und Ponzio (*diese Berichte* 26, Ref. 811 und 941) hinsichtlich der Constitution der Erukasäure gewonnen haben, gänzlich unbeachtet gelassen werden, können die vom Verf. aufgestellten Formeln hier übergangen werden. Die Isomerie zwischen Oelsäure und Erukasäure einerseits, der Elaïdinsäure und der Brassidinsäure andererseits wird, wie es schon wiederholt geschehen ist, als eine räumliche betrachtet, und jenen Säuren die fumaroïde, diesen die maleïnoïde Anordnung zugeschrieben. Bei der Anlagerung von Jodwasserstoff erhält man, indem Drehung in die meistbegünstigte Lage erfolgt, aus beiden Isomeren je ein und dieselbe Säure, welche mit alkoholischem Kali dann die Isosäuren giebt. Bei der Oxydation zu Dioxysäuren aber kann man sich, wie es die Betrachtung der Formeln lehrt, auch zwei raumisomere Säuren entstanden denken, was ja dem beobachteten Thatbestande auch entspricht. Versuche, die Isoölsäure und Isoerukasäure in raumisomere Säuren zu verwandeln, schlugen fehl.

Foerster.

Ueber *o*-Oxydiphenylamin, von A. Deninger (*Journ. f. prakt. Chem.* 50, 89—90). *o*-Oxydiphenylamin wurde in guter Ausbeute erhalten, als 50 g Anilin mit 59 g Brenzcatechin und 25 g Chlorcalcium bei Gegenwart von Kohlensäure im Autoclaven 24 Stunden auf 180° erhitzt wurden. Man nimmt das Reactionsproduct mit heisser verdünnter Salzsäure auf, entfärbt durch Thierkohle und durch einen kleinen Zusatz von Zinnchlorür und erhält dann das Chlorhydrat des *o*-Oxydiphenylamins in farnkrautartigen, farblosen Blättern, welche durch Wasser zersetzt werden. Das aus diesem Salze dargestellte freie *o*-Oxydiphenylamin ist bei Gegenwart von Feuchtigkeit an der Luft oxydirbar; unter Luftabschluss krystallisirt es aus heissem Wasser in langen Prismen vom Schmp. 68°; es giebt eine krystallisirte Dibenzoylverbindung.

Foerster.

Ueber synthetische Versuche mittels Natrium und Nitrile, von R. Walter (*Journ. f. prakt. Chem.* 50, 91—92). Die Reaction, nach welcher E. von Meyer (*diese Berichte* 21, Ref. 402 und 833) 3 Mol. Nitril in ätherischer oder benzolischer Lösung durch 1 Mol. Natrium zu Dinitrilen unter gleichzeitiger Bildung von Kohlenwasserstoffen und von Cyannatrium condensirte, ist einer Verallgemeinerung fähig, insofern ganz entsprechende Vorgänge sich abspielen, wenn man

statt des dritten Moleküls Nitril ein Molekül gewisser anderer Körper zur Wirkung gelangen lässt. So entsteht aus 2 Mol. Benzozitril, 1 Mol. Anilin und 1 Mol. Natrium Benzenylphenylamidin; bei Anwendung von Phenylhydrazin bildet sich ein aus Alkohol in farblosen Prismen vom Schmp. 102° krystallisirender Körper $C_{13}H_{10}N_2$, welchem die

Constitution $C_6H_5 \cdot C \begin{array}{l} \diagup N \\ \diagdown \end{array} N C_6H_5$ zukommt und welcher wohl aus der

zunächst entstandenen Verbindung $C_6H_5 C N H$
 $C_6H_5 N - NH_2$ unter Austritt von

Ammoniak entstanden ist. Die Versuche zur weiteren Verwerthung dieses synthetischen Verfahrens werden fortgesetzt. Foerster.

Zur Constitution der Anilinverbindungen der Glucose, von S. Marchlewski (*Journ. f. prakt. Chem.* 50, 95—96). Gegen die von von Miller und Plöchl (*diese Berichte* 27, 1284) gegebene Beweisführung hinsichtlich der Constitution der Anilinverbindungen der Glucose lässt sich der Einwand erheben, dass, entgegen der Ansicht der genannten Forscher, auch bei Annahme der Sorokin'schen Formel (*diese Berichte* 21, Ref. 399) für die in Rede stehenden Verbindungen eine Aufnahme der Elemente der Cyanwasserstoffsäure erklärlich wäre. Foerster.

Ueber die Hydrate der Alkylamine, von L. Henry (*Bull. d. l'Acad. Roy. d. Sciences etc. de Belgique*, 3. ser. 27, 448—474). Sehr viele Amine, zumal der aliphatischen Reihe, haben die Fähigkeit, verhältnissmässig beständige Hydrate zu bilden. Diese entstehen bei Basen, welche in Wasser löslich sind, unter bedeutender Temperaturerhöhung, aus ihrer wässrigen Lösung werden sie durch Zusatz von Kaliumcarbonat als Oele abgeschieden, welche an die Oberfläche der Flüssigkeit steigen und nach der Abtrennung von der letzteren durch geschmolzenes Kaliumcarbonat getrocknet werden können. Von Basen, welche sich in Wasser nicht lösen, können Hydrate dadurch gewonnen werden, dass man die Lösung ihrer Chlorhydrate durch Kalihydrat zersetzt und die abgeschiedenen öligen Hydrate mit Potasche trocknet. Die so entstehenden Hydrate enthalten fast ausnahmslos ein Molekül Wasser für jedes Stickstoffatom der Amine; sie zerfallen meist bei 100° vollständig, manche, wie diejenigen des Diäthylamins, Dipropylamins und zumal das des Pyridins, sind aber bei dieser Temperatur erst theilweise zersetzt. In der Kälte erstarren manche der Hydrate einheitlich bei einer bestimmten Temperatur zu Krystallen, andere, z. B. das Dipropylaminhydrat, zeigen keinen solchen festen Erstarungspunkt. Durch Berührung mit festem Kali wird den Hydraten meist ihr Wassergehalt entzogen. Es wurden von Methyl- und Dimethylamin, von Aethyl-, Diäthyl-, Triäthyl-, Propyl-, Dipropyl- und Tripropyl-, Isobutyl-, Diisobutyl-, Isoamyl- und Diisoamylamin, sowie

von Piperidin und Pyridin solche Hydrate dargestellt; Pentamethylen-diamin verbindet sich mit 2 Mol. H_2O , während das ja sehr beständige Hydrat des Aethylendiamins nur 1 Mol. H_2O enthält. Ferner giebt Benzylamin ein recht festes Hydrat; dagegen werden Toluidin und Anilin durch Kaliumhydrat wasserfrei gefällt bezw. die etwa entstandenen Hydrate durch festes Kaliumcarbonat vollkommen entwässert. Verf. glaubt, den besprochenen Hydraten allgemein die Formel $:N < \begin{matrix} H \\ OH \end{matrix}$ geben zu dürfen; bei anderen bisher untersuchten Klassen stickstoffhaltiger Verbindungen (Amide oder Nitrile) konnte eine solche Hydratbildung wie bei den Aminen nicht beobachtet werden. Foerster.

Einwirkung des Aethylendiamins auf einige Bicarbonsäuren.
Einwirkung des Aethylendiamins auf die Anhydride zweibasischer Säuren, von F. Anderlini (*Gazz. chim.* 24, 1, 397—401 und 401—407). Siehe *diese Berichte* 27, Ref. 404 und 403. Foerster.

Ueber eine Verbindung der Pikrinsäure mit Anethol, von G. Ampola (*Gazz. chim.* 24, 1, 432—433). Vergl. *diese Berichte* 27, Ref. 405. Foerster

Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Bernsteinsäure in Gegenwart von Chlorcalcium, von G. Magnanini und F. Benti-voglio (*Gazz. chim.* 24, 1, 433—437). Vergl. *diese Berichte* 27, Ref. 405. Foerster.

Metaoxyacetophenon und Abkömmlinge desselben, von P. Biginelli (*Gazz. chim.* 24, 1, 437—444). Das bei der Einwirkung von Chloroform auf Phenol bei Gegenwart von Alkalien entstehende *o*-Oxyacetophenon vermag ebensowenig wie andere in der Orthostellung substituirte Acetophenone ein Oxim bezw. Hydrazon zu bilden. Es wurde unter dem gleichen Gesichtspunkt vom Verf. das *m*-Oxyacetophenon untersucht. Zu seiner Darstellung wurde vom *m*-Nitroacetophenon ausgegangen und dieses durch Nitrirung von 7—8 g Acetophenon mit 70—80 g rauchender Salpetersäure unter guter Eiskühlung gewonnen; es bildet strohgelbe Prismen vom Schmp. 75—76°. Durch Zinn- und Salzsäure wurde es in *m*-Amidoacetophenon übergeführt, welches aus Aether in gelblichen Blättchen vom Schmp. 93—94° krystallisirt, und dessen Chlorhydrat sich bei 167—168° zersetzt. Durch Erwärmen mit Kaliumnitrit geht die Base in *m*-Oxyacetophenon über; man trennt dieses von einem gleichzeitig entstehenden dunkelrothen amorphen Körper durch Krystallisiren aus Wasser und reinigt es schliesslich durch Krystallisation aus Aether; es bildet Nadeln vom Schmp. 92—93°. In verdünntem Methylalkohol wurde das Oxyacetophenon durch zweiprocentiges Natriumamalgam zu dem secundären Oxyphenyläthylalkohol reducirt, welcher aus der filtrirten und eingeeengten Lösung durch Kohlensäure gefällt,

durch Aether ausgeschüttelt und aus diesem Lösungsmittel umkry-
stallisirt wurde und so in kleinen Prismen vom Schmp. 116—117°
erhalten wurde. Mit Phenylhydrazin verbindet sich *m*-Oxyacetophenon
in ätherischer Lösung, das entstehende Hydrazon ist aber ausserordent-
lich unbeständig und konnte nicht von dem im Ueberschuss anwe-
senden Phenylhydrazin getrennt werden, ohne sich vollständig zu zer-
setzen.

Foerster.

Ueber Diacidanilide (II. Mitthlg.), von G. Tassinari (*Gazz. chim.* 24, 1, 444—449). In Verfolg seiner kürzlich (*diese Berichte* 27, Ref. 266) mitgetheilten Versuche hat Verf. gefunden, dass, während Diacetanilid bei Gegenwart von Anilin, Ammoniak, Salzsäure oder Alkohol sehr leicht eine Acetylgruppe abspaltet, es z. B. mit Aethyläther auf 170° erwärmt werden kann, ohne merkliche Zersetzung zu erleiden. Interessant ist, dass Diacetanilid auch durch Essigsäure im Sinne der Gleichung $C_2H_4O_2 + C_6H_5N(C_2H_3O)_2 = C_4H_6O_3 + C_6H_5NHC_2H_3O$ eine Spaltung erleidet, dieser Vorgang also leicht umkehrbar ist. Das dabei entstehende Essigsäureanhydrid wurde dadurch nachgewiesen, dass es nebst der überschüssigen Essigsäure aus dem Reactionsproduct abdestillirt wurde; die übergegangenen Antheile wurden mit Anilin versetzt; da Essigsäure bei gewöhnlicher Temperatur keine erheblicheren Mengen von Acetanilid giebt, Essigsäureanhydrid dies aber thut, so war eine auf Wasserzusatz in der genannten anilinhaltenen Lösung erfolgende Fällung von Acetanilid ein Anzeichen für das Vorhandensein von Essigsäureanhydrid. *p*-Chloracetanilid sowie *m*-Nitroacetanilid (der Schmelzpunkt wurde abweichend von der Angabe von Meyer und Stüber [*Lieb. Ann.* 165, 173] bei 152—153° beobachtet) geben bei Behandlung mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid die entsprechenden Diacetylverbindungen, welche bei 66 bis 67° bezw. 76—77° schmelzen und durch gelindes Erwärmen mit $\frac{n}{10}$ -Natronlauge wieder in Monoacetylverbindungen zurückverwandelt werden. Oxanilid giebt beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat als wesentlichstes Product Monoacetoxanilid, ein in den gewöhnlichen Lösungsmitteln wenig lösliches Pulver vom Schmp. 197—198°; wird dieses mit $\frac{n}{10}$ -Natronlösung mässig erwärmt, so wird der Rest der Oxalsäure abgespalten und es entsteht Diphenyläthylenamidin (Schmp. 131—132°):

$$\begin{array}{l} \text{CON}(C_6H_5)C_2H_3O \\ \text{CONHC}_6H_5 \end{array} + 2NaOH =$$

C_6H_5N
 C_6H_5NH $\left\{ \begin{array}{l} \text{C} \cdot \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4. \end{array} \right.$ In ganz derselben Weise
entsteht aus Monoacetylparaoxtoluid das Aethenylparaditolyl-
amidin, farblose Nadelchen vom Schmp. 120—121°. Da die Aus-
beute an diesen Verbindungen eine befriedigende ist, so liegt in der

beschriebenen Reaction ein gutes Verfahren zur Darstellung der genannten Amidine.

Foerster.

Untersuchungen über das Guanidin. IV. Amidoguanidin und seine Abkömmlinge, von G. Pellizari und G. Cuneo (*Gazz. chim.* 24, 1, 450—467). Das früher von Pellizari (*diese Berichte* 24, Ref. 399) beschriebene Verfahren zur Darstellung von Anilguanidin aus Cyanamid und Phenylhydrazin ist einer allgemeinen Anwendung fähig und kann sowohl zur Gewinnung von Amidoguanidin wie von seinen Abkömmlingen benutzt werden. Es werden dazu die Chlorhydrate von Hydrazin bezw. von substituirten Hydrazinen mit der nöthigen Menge von Cyanamid in alkoholischer Lösung am Rückflusskühler gekocht, bis alles Cyanamid verschwunden ist: hierzu bedarf es meist 20—30 Stunden. Alsdann destillirt man den Alkohol grösstentheils ab und lässt die im Rückstande enthaltenen Chlorhydrate der entstandenen Amidoguanidine krystallisiren. Auf diese Weise wurden die von Thiele (*diese Berichte* 25, Ref. 735) beschriebenen Salze des Amidoguanidins sowie die Salze folgender Basen dargestellt: *o*-Tolylamidoguanidin giebt ein in dicken, prismatischen, in kaltem Wasser ziemlich löslichen Krystallen vom Schmp. 212° anschliessendes Chlorhydrat; das Nitrat ist in kaltem Wasser schwer, in Alkohol leicht löslich und schmilzt bei 206.5°, das Platinsalz bildet Nadelchen und das aus siedendem Wasser krystallisirende Pikrat schmilzt bei 206°. Ganz ähnlich sind die Salze des *p*-Tolylamidoguanidins: Chlorhydrat, Schmp. 196.5°; Nitrat, Schmp. 181°; Pikrat, Schmp. 212°. Vom α -Naphthylamidoguanidin wurde das Chlorhydrat vom Schmp. 166° und das Platinsalz, vom β -Naphthylamidoguanidin das Chlorhydrat, welches ohne zu schmelzen sich zersetzt, das in Wasser wieder schwer lösliche Nitrat vom Schmp. 230°, das Platinsalz und das Pikrat krystallisirt erhalten. Die allen diesen Salzen entsprechenden freien Basen zersetzen sich, sobald sie aus ihren Salzen abgeschieden werden; die Salze reduciren ammoniakalisches Silbernitrat, reagiren nicht mit Benzaldehyd und geben mit Kupferacetat amorphe, schlecht gekennzeichnete Niederschläge. Ebenso wie mit primären Hydrazinen reagirt Cyanamid auch mit secundären und zwar sowohl, wenn diese unsymmetrisch, als wenn sie symmetrisch sind. Salzsaures α -Aethylphenylhydrazin vereinigt sich bei 40stündigem Kochen mit Cyanamid; von den Salzen des Aethylphenylamidoguanidins wurde nur das Pikrat (orangerothe Prismen vom Schmp. 224°) gut krystallisirt erhalten. Mit β -Methylphenylhydrazin giebt Cyanamid Phenylamidomethylguanidin, dessen Chlorhydrat kleine, durchsichtige Prismen vom Schmp. 227° giebt, und von dem das Platinsalz ziemlich grosse Krystalle bildet, das in Wasser leicht lösliche Nitrat bei 105—106° und das Pikrat bei 215° (unter Zers.) schmilzt. Auf Phenylamidomethylguanidin haben Verff. Acetessigäther

einwirken lassen; über die dabei erhaltenen Ergebnisse soll bald berichtet werden.

Foerster.

Ueber die Anhydride der Korksäure, Azelaïn- und Sebacin-säure, von F. Anderlini (*Gazz. chim.* 24, 1, 474—477). Vergl. *diese Berichte* 27, Ref. 405.

Foerster.

Guanazol und seine Abkömmlinge, von G. Pellizari (*Gazz. chim.* 24, 1, 481—498). Nach dem früher vom Verf. zur Darstellung des Phenylguanazols beschriebenen Verfahren (*diese Berichte* 24, Ref. 649) können weitere Abkömmlinge des Guanazols dargestellt werden, indem man primäre oder secundäre Hydrazine mit Dicyandiamid zusammenschmilzt. Die wässrigen Lösungen der Schmelzen wurden mit Alkali gefällt und die ausgeschiedenen Basen durch Umkrystallisiren aus Wasser und Alkohol gereinigt. Folgende Guanazol-abkömmlinge wurden so erhalten: *p*-Tolylguanazol bildet prismatische, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Krystalle vom Schmp. 172°; das Chlorhydrat bildet Nadeln vom Schmp. 256°, das Platinsalz scheidet sich aus conc. Lösung in Nadelchen ab, das in Wasser schwer lösliche Nitrat schmilzt bei 155°, das Pikrat bei 218°; *o*-Tolylguanazol (Schmp. 159°) giebt ein Chlorhydrat vom Schmp. 202°, ein in prismatischen, in Wasser schwer löslichen Krystallen anschliessendes Nitrat vom Schmp. 226° und ein Pikrat vom Schmp. 212°; β -Naphtylguanazol bildet in Wasser schwer lösliche, glänzende Blättchen vom Schmp. 199°; sein Chlorhydrat schmilzt bei 255° und krystallisirt mit 3 Mol. Wasser, das Platinsalz ist wasserfrei. Phenylmethylguanazol erscheint in kleinen Prismen, welche bei 208° unter Zersetzung schmelzen; sein Chlorhydrat ist gleich der freien Base und deren Nitrat in Wasser sehr leicht löslich; das letztere bildet grosse Krystalle, welche bei 245° unter Zersetzung schmelzen. Aehnlich wie zu diesen substituirten Guanazolen kann man auch, wenn freilich nicht ganz so glatt wie in den obigen Fällen, zum Guanazol selbst gelangen. Am besten verfährt man dabei so, dass man 3 Th. Dicyandiamid mit 2.5 Th. Hydrazinmonochlorhydrat und 15 Th. 90proc. Alkohols in einer Druckflasche auf 100° erhitzt, bis das anfangs am Boden des Gefässes befindliche geschmolzene, salzsaure Hydrazin ganz verschwunden ist. Es entwickelt sich Ammoniak, und Salmiak scheidet sich aus der Lösung aus. Man löst das Ganze in Wasser, verdampft den Alkohol und setzt nun Kupfersulfat hinzu; dadurch fällt eine Verbindung dieses Salzes mit Guanazol aus, deren Menge man noch vermehrt, wenn man so lange Ammoniak hinzufügt, als der Niederschlag noch schmutzig-grün bleibt. Den letzteren zersetzt man nach dem Filtriren mit Schwefelwasserstoff und dampft dann das nunmehr Guanazolsulfat enthaltende Filtrat ein, setzt die Base durch Barytwasser in Freiheit und krystallisirt sie

aus Wasser um. Das Guanazol,
$$\begin{array}{c} \text{NH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{HN} \quad \text{C} : \text{NH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{NH} : \text{C} - \text{NH} \end{array}$$
 ist eine in Wasser

und Alkohol leicht, in Aether, Benzol und Chloroform unlösliche Base, welche Lakmus schwach blau färbt und bei Abwesenheit von freien Mineralsäuren Eisenchlorid roth färbt. Es bildet durchsichtige, monokline Krystalle ($a : b : c = 4.2744 : 1 : 2.4967$, $\beta = 88^\circ 14.5'$) vom Schmp. 206° . Mit starker Salzsäure giebt Guanazol ein sehr lösliches, strahlig krystallisirendes Bichlorhydrat, Schmp. 145° . Dieses giebt aber an Wasser, leichter an Alkohol in der Wärme Salzsäure ab und geht in das Monochlorhydrat über, welches aus der alkoholischen Lösung auf Aetherzusatz in Nadeln auskrystallisirt (Schmp. 100°). Das Guanazolsulfat enthält 2 Mol. Wasser, das Nitrat ist in Wasser leicht löslich und schmilzt bei 165° . Mit Silbernitrat giebt Guanazol das in weissen Flocken ausfallende Doppelsalz $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_5 \cdot \text{AgNO}_3$; eine Guanazolösung giebt mit Kupfersulfat einen amorphen, schmutzig-grünen Niederschlag, welcher auf weiteren Zusatz der Kupferlösung verschwindet und durch ein dunkelgrünes, in rechtwinkligen Plättchen ausfallendes Salz ersetzt wird; schliesslich tritt aber auch an dessen Stelle eine neue, hellgrüne Verbindung von der Zusammensetzung $\text{Cu SO}_4, \text{C}_2\text{H}_5\text{N}_5, 5\text{H}_2\text{O}$. Quecksilberchlorid fällt aus wässriger Guanazolösung einen weissen Niederschlag $\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_3\text{HgCl}$, welcher in Salzsäure löslich ist; diese Lösung scheidet beim Eindampfen lange, seidenglänzende Krystalle von der Zusammensetzung $\text{HgCl}_2, 2\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_5 \cdot \text{HCl}$ ab, welche beim Umkrystallisiren aus Wasser in Nadeln der Verbindung $\text{HgCl}_2, \text{C}_2\text{H}_5\text{N}_5, \text{HCl}$ übergehen.

Foerster.

Urazol und Triazol, von G. Pellizzari und G. Cuneo (*Gazz. chim.* 24, 1, 499—511). Vergl. *diese Berichte* 27, Ref. 407. Foerster.

Ueber die chemische Natur der Filixsäure, von G. Dacomo (*Gazz. chim.* 24, 1, 511—523; *Atti d. R. Acc. d. Lincei. Rend.* 1894, I. Sem., 555—562). Verf. hat seine Versuche über die Constitution der Filixsäure (*diese Berichte* 21, 2962), welche seinerzeit mehrfachen Widerspruch hervorriefen (*diese Berichte* 21, 3465 und 22, 463 und Ref. 806), wieder aufgenommen. Seine früher für die Filixsäure gegebene Formel $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_5$ fand Bestätigung durch die Analyse des Kupfersalzes, welches durch Schütteln der ätherischen Lösung der Säure mit wässriger Kupferacetatlösung als amorpher Niederschlag erhalten wurde. Durch Wasserstoffsperoxyd wurde die Filixsäure zu einer neuen Säure von der Formel $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_6$ oxydirt, welche als amorphes, in Wasser nicht, in Alkohol und Aether leicht lösliches Pulver erhalten wurde und das krystallinische Kaliumsalz $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{KO}_6$ gab. Geschah aber die Oxydation einer 1proc. Lösung der Filix-

säure in der eben nöthigen Menge Natronlauge mit 1procentiger, durch Eis gekühlter Permanganatlösung oder gleichfalls unter Eiskühlung mit unterbromigsauerm Alkali, so entstand Buttersäure und eine zweibasische Säure $C_5H_8O_4$; die erstere wurde mit Wasserdampf abgeblasen, und aus dem Rückstande wurde alsdann die Säure $C_5H_8O_4$ durch Chloroform ausgezogen und aus Aether krystallisirt; sie sublimirt schon bei 120° und schmilzt bei $185\text{---}187^\circ$ unter Zersetzung. Ihr Silbersalz bildet Nadeln und ihr Baryumsalz wurde als krystallinisches, 1 Mol. H_2O enthaltendes Pulver gewonnen. Auf Grund dieser Eigenschaften glaubt Verf. diese Säure als Dimethylmalonsäure ansprechen zu dürfen. Bezüglich der Constitution der Filixsäure schliesst Verf., dass sie angesichts ihrer so leichten Oxydirbarkeit zu Buttersäure und Dimethylmalonsäure überhaupt keinen aromatischen Kern enthält, und das bei der Kalischmelze auftretende Phloroglucia erst dabei entsteht. Aus Untersuchungen, welche noch näher mitzutheilen sind, hat Verf. ferner den Schluss gezogen, dass die Filixsäure die Gruppe $.CO.CHR.CO$ enthält.

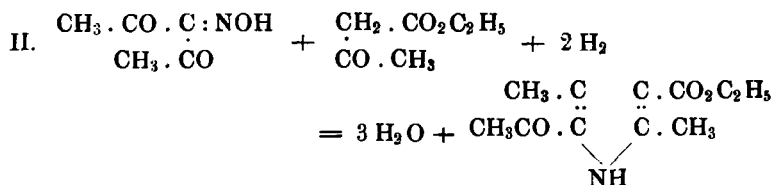
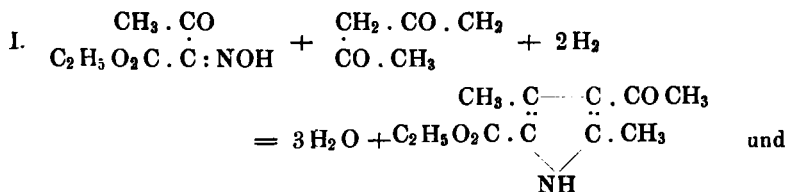
Foerster.

Ueber die Nitrocampher, von N. Tarugi (*Gazz. chim.* 24, 1, 528—531). Der β -Nitrocampher vom Schmp. 83° wurde in alkoholischer Lösung mit Natrium erwärmt, darauf der Alkohol unter Wasserzusatz verjagt und die wässrige, alkalische Lösung eingedampft, wobei sich ein in Wasser leicht, in Natronlauge fast gar nicht lösliches Natronsalz abschied. Dieses wurde mit verdünnter Salzsäure zersetzt, die ausgeschiedene flockige Substanz in Ammoniak gelöst und aufs Neue mit Schwefelsäure gefällt. Schliesslich löste man in Eisessig und verdünnte die kochende Lösung mit etwa ihrem Volumen Wasser, worauf ein anfangs öliges, bald krystallinisch erstarrender Körper sich ausschied; dieser schmilzt nach wiederholtem Krystallisiren bei $102\text{---}103^\circ$ und erscheint dadurch und der Analyse nach als der bekannte α -Nitrocampher; vielleicht ist der β -Nitrocampher ein Gemenge von α -Nitrocampher mit einem Isomeren, welches allein vom Natrium angegriffen wird. Dass dieses bei dem genannten Vorgange überhaupt reducirend wirkt, folgt daraus, dass reichliche Mengen von Ammoniak bei demselben entweichen. Dass andererseits eine Nitrogruppe dem Natrium Stand gehalten hat, braucht nicht Wunder zu nehmen, da z. B. auch Nitrophenole von demselben nicht reducirt werden. Die Möglichkeit, dass im Kern eine Hydrirung stattgefunden hat, wird nicht erörtert.

Foerster.

Synthese von Pyrrolverbindungen aus Nitrosoketonen, von C. U. Zanetti und E. Levi (*Gazz. chim.* 24, 1, 546—554.) Knorr erhielt durch Zinkstaub aus Acetessigester und Nitrosoacetessigester einen Pyrrolabkömmling und Zanetti (*diese Berichte* 26, Ref. 598) aus Acetylaceton und Nitrosoacetylaceton einen ähnlichen. Lässt man nun Nitrosoacetessigester auf Acetylaceton oder Nitrosoacetyl-

aceton auf Acetessigester bei Gegenwart von Zinkstaub einwirken, so entstehen zwei isomere Verbindungen:



Die Vorgänge spielen sich bei kurzem Erwärmen der berechneten Substanzmengen in essigsaurer Lösung auf dem Wasserbade ab. Der nach Gleichung I entstehende $\alpha \beta'$ -Dimethyl- β -acetyl- α' -pyrrolcarbonsäureester krystallisirt aus verdünntem Alkohol in Nadeln vom Schmp. 143° und wird leicht durch wässriges Alkali verseift. Die freie Säure krystallisirt aus Alkohol; beim Erhitzen sublimirt sie theilweise und zersetzt sich andertheils bei 208° bis 210° unter Kohlensäureabspaltung in $\alpha \beta'$ -Dimethyl- β -acetylpyrrol, welches unzersetzt überdestillirt. Es krystallisirt aus einem kochenden Gemenge von Essigäther und Petroleumäther in glänzenden Nadelchen vom Schmp. 139—140°, löst sich in starker Salzsäure, wird daraus durch Wasser gefällt und giebt mit Gold- und Platinchlorid Salze. Wird die genannte Säure mit Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler gekocht, so geht sie wie alle in α -Stellung carboxylirten Pyrrole in ein Pyrocoll, $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_4$ über, welches nach Entfernung des Essigsäureanhydrids aus dem Reactionsproduct, aus siedendem Eisessig in langen, seidenglänzenden Nadeln vom Schmp. 206—208° krystallisirt. Der nach obiger Gleichung II entstehende $\alpha \beta'$ -Dimethyl- α' -acetyl- β -pyrrolcarbonsäureester (Schmp. 142—143°) ist schon von Magnanini (*diese Berichte* 21, 2865) auf andere Weise dargestellt worden. Von seinem Isomeren ist er besonders dadurch unterschieden, dass die ihm entsprechende Säure (Schmp. 252—254°; die Angabe Magnanini's 152—158° beruht auf einem Druckfehler) mit Essigsäureanhydrid kein Pyrocoll giebt, da sie eine β -Carbonsäure des Pyrrols ist. Foerster.

I. Ueber das 2,4-Dinitrophenylhydrazin und über das Pikrylhydrazin und ihre Abkömmlinge. II. Wirkung des Hydrazinhydrats auf Chloranil, von A. Purgotti (*Gazz. chim.* 24,

1, 554—584.) Zersetzt man Hydrazinsulfat mit der nöthigen Menge Natronlauge, fügt Alkohol hinzu, filtrirt das ausgeschiedene Natriumsulfat ab und kocht mit dieser alkoholischen Lösung von Hydrazinhydrat eine ebensolche von 1-Chlor-2,4-Dinitrobenzol (Schmp. 50°) mehrere Stunden am Rückflusskühler, so scheidet sich 2-4-Dinitrophenylhydrazin in Krystallen aus, während aus der Mutterlauge salzsaures Hydrazin erhalten wird. Jene Base bildet bald dünne vierseitige Blättchen, welche einen schwachen Pleochroismus von Hellgelb zu Orangegelb zeigen, bald kleine Prismen mit sehr starkem Pleochroismus von Rubinroth zu Hellgelb. Beide Arten von Krystallen besitzen den gleichen Schmp. 194° und sind chemisch von einander nicht verschieden. In Alkalien ist die Base wenig löslich und wird von ihnen leicht zersetzt; die ammoniakalische Lösung reducirt Fehling'sche Lösung und ammoniakalische Silbernitratlösung. Das Chlorhydrat krystallisirt aus warmer, starker Salzsäure in gelben Nadeln aus und wird durch Wasser sowohl als auch schon durch die feuchte Luft unter Abspaltung der freien Base zersetzt. Durch kochenden Eisessig geht Dinitrophenylhydrazin in einen aus Alkohol in Nadeln vom Schmp. 193—194° krystallisirenden Acetylalkömmeling über, welcher starken Pleochroismus dunkelgrün-gelb zeigt. Erhitzt man die Base mit Oxaläther längere Zeit und behandelt das Reactionsproduct mit Alkohol, so erhält man Oxaldinitrophenylhydrazin als schwer lösliches Krystallpulver (Schmp. 292°). Mit Phenylsenföl entsteht Dinitrodiphenylsulfosemicarbazid, gelbe Täfelchen vom Schmp. 186°. Wird die Lösung des Dinitrophenylhydrazins in verdünnter Schwefelsäure mit Natriumnitrit versetzt, so scheidet sich Dinitrophenylazoimid krystallinisch ab; es wird durch wiederholtes Lösen in Alkohol und Fällen mit Wasser in hellgelben Nadelchen vom Schmp. 57—58° gewonnen und ist identisch mit dem schon von Noelting und Grandmougin (*diese Berichte* 25, 3339) aus 2,4-Dinitranilin dargestellten 2,4-Dinitrophenylazoimid, aus welchem durch Kalilauge Stickstoffwasserstoffsäure abgespalten werden kann. Mit Aldehyden und Ketonen in geeigneter Weise in Berührung gebracht, fällt Dinitrophenylhydrazin krystallinische, meist gelb gefärbte Hydrzone, welche häufig durch Umkrystallisiren aus Alkohol, gelegentlich auch aus Essigäther oder Benzol gereinigt werden konnten. Es wurden erhalten: Dinitromethylenphenylhydrazon (Schmp. 155°), Dinitroäthylidenphenylhydrazon (Blättchen, Schmp. 147°), Benzylidendinitrophenylhydrazon (Nadelchen, Schmp. 203°), *o*- und *p*-Oxybenzylidendinitrophenylhydrazon (Schmp. 237° bzw. 157°), *o*- und *m*-Nitrobenzylidendinitrophenylhydrazon (Schmp. des ersteren 192°), Cinnamylidendinitrophenylhydrazon (rothe Blättchen). Furfuryldinitrophenylhydrazon (rothe Blätt-

chen, Schmp. 202°), Acetondinitrophenylhydrazon (Blättchen, Schmp. 118°), Acetessigätherdinitrophenylhydrazon, (seidenglänzende Nadelchen vom Schmp. 95°), Benzophenondinitrophenylhydrazon (Nadeln, Schmp. 229°), Benzildinitrophenylhydrazon, (aus Essigäther in Kryställchen vom Schmp. 183 bis 184°) enthält nur einmal den Rest des Dinitrophenylhydrazins; Versuche, auch die zweite CO-Gruppe des Benzils in Reaction zu bringen, schlugen fehl. Ganz ähnlich dem Dinitrophenylhydrazin verhält sich das schon vom Verf. (*diese Berichte*, 27, Ref. 397) beschriebene 2,4,6-Trinitrophenylhydrazin und Pikrylhydrazin. Acetyl-pikrylhydrazin bildet dünne strohgelbe Nadeln vom Schmp. 210°; Oxal-pikrylhydrazin krystallisirt aus heissem Alkohol in fast farblosen Nadelchen (Schmp. 195°). Pikrylazoimid wurde dargestellt, indem Pikrylhydrazin in concentrirter Schwefelsäure gelöst und bei 0° mit gasförmiger salpetriger Säure behandelt wurde; die Lösung wurde dann langsam auf Eis gegossen, und die ausgeschiedene Substanz wiederholt in Alkohol gelöst und mit Wasser gefällt; schliesslich wurde sie in sehr dünnen, hellgelben Nadeln erhalten, welche etwa bei 70° schmelzen und durch Alkali unter Abspaltung von Stickstoffwasserstoffsäure zerlegt wurden. Ferner wurden folgende Hydrazone dargestellt; Aethyliden-pikrylhydrazon (Blättchen vom Schmp. 119—120°), Benzyliden-pikrylhydrazon (Nadeln vom Schmp. 248°), *o*- und *m*-Nitrobenzyliden-pikrylhydrazon (Schmp. 215° bezw. 250—251°), *o*- und *p*-Oxybenzyliden-pikrylhydrazon, Cinnamyliden-pikrylhydrazon (purpurrothe Kryställchen vom Schmp. 200°, Furfuryl-pikrylhydrazon (rothe fluorescirende Kryställchen vom Schmp. 230°), Aceton-pikrylhydrazon (Schmp. 125°), Acetessigäther-pikrylhydrazon (Nadelchen vom Schmp. 115°). Diese Hydrazone sind in den meisten Lösungsmitteln schwer lösliche Körper von gelber Farbe, soweit nichts Anderes darüber bemerkt ist; sie wurden durch Umkrystallisiren aus kochendem Eisessig gereinigt. Anders als gegen Dinitrochlorbenzol oder Pikrylchlorid verhält sich Hydrazinhydrat gegen Chloranil; hier macht dieses seine oxydirenden, jenes seine reducirenden Eigenschaften geltend und man erhält unter Entweichen von freiem Stickstoff ein Hydrazinsalz des Tetrachlorhydrochinons, $C_6Cl_4(OH)_2, (N_2H_4)_2$, wenn man alkoholische Lösungen von Chloranil und Hydrazinhydrat mischt und längere Zeit kocht. Die Verbindung bildet farblose, in kaltem Alkohol schwer lösliche Nadeln vom Schmp. 183°; sie zerfällt leicht, z. B. schon durch andauerndes Erwärmen mit Wasser in Tetrachlorhydrochinon und Hydrazin, aus denen sie auch durch kurzes Erwärmen in alkoholischer Lösung dargestellt werden kann.

Ueber das β -Cyan- γ -phenylpseudocarbostyryl, von J. Guareschi (*Ann. di Chim. e di Farmac.* 1894, 339—340). Nach seinem Verfahren zur Darstellung hydrirter Chinoline (*diese Berichte* 26, Ref. 944) hat Verf. β -Cyan- γ -phenylpseudocarbostyryl erhalten, indem er 3 g *o*-Amidobenzophenon und 2 g Cyanessigäther mit einander auf 200° erhitzte, bis die ganze Masse fest war. Der Körper krystallisirt aus verdünntem Alkohol in, farblosen Nadeln vom Schmp. 267° und sublimirt bei höherer Temperatur; er giebt eine hellgelbe Silberverbindung und ist mit dem oberhalb 370° schmelzenden 3,4-Phenylcyanisocarbostyryl von Gabriel und Neumann (*diese Berichte* 25, 3573) isomer.

Foerster.

Ueber eine Platinverbindung des Glyoxalins, von L. Balbiano (*Atti d. R. Acc. d. Lincei. Rndct.* 1894, I. Sem. 433—436). Kocht man eine wässrige Lösung von Natriumplatinchlorid mit Glyoxalin, so scheiden sich hellgelbe, krystallinische Flocken der Verbindung $(C_3H_3N_2H)_2PtCl_4$ aus, deren Menge sich beim Abkühlen noch vermehrt. Sie entsteht auch, wenn das Platinsalz des Glyoxalins bis auf etwa 200° erhitzt wird, bildet sich aber nicht beim Kochen einer wässrigen Lösung dieses Platinsalzes. Das Glyoxalin verhält sich also ähnlich wie das Pyridin nach der Anderson'schen Reaction, insofern sein Platinsalz 2 Mol. HCl abgeben kann, es unterscheidet sich daher wesentlich von dem isomeren Pyrazol, dessen Platinsalz ja in der Hitze 4 Mol. HCl verliert (*diese Berichte* 26, Ref. 185, 410, 602). Dieses Verhalten des Pyrazols scheint daher nur bei solchen ringförmigen Stickstoffverbindungen sich zu finden, welche zwei unmittelbar mit einander verbundene Stickstoffatome im Kern enthalten.

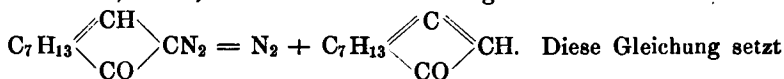
Foerster.

Ueber carboxylirte Cumarine, von P. Biginelli (*Atti d. R. Acc. d. Lincei. Rndct.* 1894, I. Sem. 451—453). Werden 5 g Hydrochinon bei 50—60° in 16 g Oxalessigäther gelöst und diese Lösung dann unter fortwährendem Bewegen in 30 g concentrirte Schwefelsäure eingetragen, so entsteht nach dem v. Pechmann-Duisberg'schen Verfahren Oxycumarincarbonsäureäther. Nach einigem Stehen gießt man obige Lösung langsam auf Eis und überläßt dann das Ganze einen Tag sich selbst. Die ausgeschiedene Substanz kann durch Krystallisation aus verdünntem Alkohol oder aus Aether in zwei verschieden lösliche Verbindungen zerlegt werden, von denen die zuerst in hellgelben Blättchen sich abscheidende bei 177—178°, die andere, in dunkelgelben Prismen anschliessende bei 181—182° schmilzt. Die erstere Verbindung entsteht besonders dann, wenn die Menge des angewandten Oxalessigäthers auf 20—25 g gesteigert und das Hydrochinon darin bei niederer Temperatur gelöst wird. Beide Körper sind Oxycumarincarbonsäureäthylester, deren Isomerie

vielleicht eine räumliche ist. In Berührung mit verdünntem Alkali färben sie sich tief roth und gehen dann mit dunkelgelber Farbe in Lösung.

Foerster.

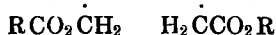
Einwirkung der salpetrigen Säure auf Aminocampher, von A. Angeli (*Atti d. R. Acc. d. Lincei. Rendit.* 1894, I. Sem., 453—459). Wird das durch salpetrige Säure auf Aminocampher entstehende Monoketazocamphadion (Monoketazocampherchinon, *diese Berichte* 26, 1718) erhitzt, so entsteht unter Stickstoffentwicklung ein Gemenge mehrerer Verbindungen. Wird dieses im Dampfstrom destillirt, so geht eine weisse, nach Campher riechende Substanz über, welche aus Petroleumäther in schönen, farblosen Krystallen vom Schmp. 168—170° erhalten wird und die Zusammensetzung $C_{10}H_{14}O$ hat, das Camphenon. Es hat die Eigenschaften eines Ketons und giebt ein aus Petroleumäther in Tafeln vom Schmp. 132° anschliessendes Oxim, $C_{10}H_{14}.NOH$. Der nach der Dampfdestillation des ursprünglichen Reactionsproductes verbleibende Rückstand giebt an Petroleumäther kleine Mengen eines gelben Körpers ab, während ein weisses Pulver zurückbleibt. Wird dieses aus Benzol umkrystallisirt, so erhält man glänzende Blättchen vom Schmp. 222°, deren Zusammensetzung der Formel $(C_8H_{14}NO)_2$ entspricht; Verf. nennt diesen Körper Azocamphenon. Die Entstehung des Camphenons entspricht dem Uebergange des Diazobernsteinsäureäthers in Fumarsäureäther (Curtius und Koch, *diese Berichte* 18, 1293) und dürfte nach folgender Formel verlaufen:



Diese Gleichung setzt voraus, dass im Campher, von dem das Monoketocamphadion sich nur durch Ersatz von H_2 durch N_2 ableitet, die Gruppe $:CH.CH_2.CO$ vorhanden ist; dem genügt die Bredt'sche Campherformel und nach



zukommen. Das Camphenonoxim besitzt mit der aus dem Nitrosylchlorid des Pinens durch HCl-Abspaltung entstehenden, ihm isomeren Nitroverbindung, $C_{10}H_{15}NO$, den gleichen Schmelzpunkt, ist aber mit ihr nicht identisch. Die Entstehung des Azocamphenons erinnert ebenfalls an das Verhalten des Diazobernsteinsäureäthers, welcher unter Verlust der Hälfte seines Stickstoffs in $R.CO_2.C:N.N:C.CO_2R$



übergeht. Dementsprechend dürfte das



constituirt sein.

Foerster.

Untersuchungen über Umwandlungen in Isomere. Orthoxyloisulfosäuren, von G. T. Moody (*Proc. chem. Soc.* 1892/93, 213). Orthoxylyol wurde bromirt und das von dem flüssigen Dibromid getrennte feste Dibromid vom Schmp. 88° (2CH_3 ; $2\text{Br} = 1, 2, 4, 5$) alsdann mit dem 10fachen seines Gewichtes an 15 v. H. Anhydrid enthaltender Schwefelsäure sehr vorsichtig auf dem Wasserbade erwärmt, bis Alles geschmolzen war und schliesslich das Ganze unter fortwährendem Schütteln bei 75° gehalten, bis das anfänglich vorhandene Oel gelöst war; beim Abkühlen erstarrte die Masse. Die erhaltene Dibromorthoxyloisulfosäure wurde in das Baryumsalz und dann in Natriumsalz umgewandelt, welches mit $1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ in kleinen Blättchen krystallisirt und beim Kochen mit Zinkstaub und Natronlauge in das Natriumsalz der 1, 2, 3-Orthoxyloisulfosäure übergeht. Es erscheint in schönen, flachen Platten, welche $1\text{H}_2\text{O}$ enthalten und an der Luft nicht verwittern; das Chlorid der Säure krystallisirt aus Petroleumäther in Prismen vom Schmp. 47° ; das Amid aus Wasser in Nadeln vom Schmp. 167° . Die freie Säure wurde dargestellt, indem 5 g ihres Chlorids mit 200 ccm Wasser im Rohr im Xyloidampf erhitzt wurden; die erhaltene Lösung wurde vorsichtig eingedampft und die Säure so in luftbeständigen Krystallen erhalten. Wurde diese nun im Oelbad 2 Stunden im Strome von trockener Luft auf $115-120^{\circ}$ erhitzt, so geht sie vollständig in die bekannte 1, 2, 4-Orthoxyloisulfosäure über.

Foerster.

Untersuchungen über Umwandlungen in Isomere. Phenetolsulfosäuren, von G. T. Moody (*Proc. chem. Soc.* 1892/93, 214). Parabromphenol wurde durch Schütteln mit der gleichen Raummenge gewöhnlicher Schwefelsäure sulfonirt. Die erhaltene Säure krystallisirt in charakteristischen Prismen und geht durch Reduction mit Zinkstaub und Natronlauge leicht in das Natriumsalz der Phenetolorthosulfosäure über, welches mit $1\text{H}_2\text{O}$ in schlanken Nadeln krystallisirt; das Chlorid der Säure wurde aus Petroleumäther in dünnen Platten vom Schmp. 62° erhalten. Das Amid bildet lange, biegsame Nadeln vom Schmp. 156° . Diese Eigenschaften weichen erheblich von denen ab, welche Lagai (*diese Berichte* 25, 1839) für Chlorid und Amid einer Orthophenetolsulfosäure angegeben hat; es erscheint zweifelhaft, ob dieser Forscher in der That Phenetolabkömmlinge unter den Händen hatte. Die freie Orthophenetolsulfosäure wurde erhalten, indem ihr Chlorid 12 Stunden mit verdünntem Alkohol behandelt und die Lösung dann verdampft wurde; die Säure bildet eine krystallinische, luftbeständige Masse und geht, wenn sie drei Stunden im Strome trockener Luft auf 100° erhitzt wird, glatt und unter Bildung nur kleiner Mengen freier Schwefelsäure in Paraphenetolsulfosäure (*diese Berichte* 26, Ref. 606) über.

Foerster.

Einwirkung der salpetrigen Säure auf 1-Amido-2-naphtol, eine Berichtigung, von R. Meldola (*Proc. chem. Soc.* 1892/93, 218).

Der Befund von Grandmougin und Michel (*diese Berichte* 25, 983 und 3430), dass aus 1-Amido-2-naphtol wie aus 2-Amido-1-naphtol durch salpetrige Säure β -Naphtochinon entsteht, wird bestätigt und abweichende frühere Angaben des Verf. werden in diesem Sinne berichtigt.

Foerster.

Ueber die Einwirkung des Phenylhydrazins auf Mono- und Dicarbonsäuren bei hohen Temperaturen, von W. R. Hodgkinson und A. H. Coote (*Proc. chem. Soc.* 1892/93, 219). Wird Phenyl-essigsäure mit Phenylhydrazin erhitzt, so bildet sich unter Wasser- Austritt das bekannte Phenylhydrazid, $C_6H_5 \cdot N_2H_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$; steigert man die Hitze, so beginnen bei 150° Stickstoff und Ammoniak zu entweichen und leichte, aus Benzol und Anilin bestehende Oele gehen über; schliesslich destillirt bei $280\text{--}350^\circ$ ein dickflüssiges Oel über, aus welchem eine bei 340° siedende stickstofffreie Flüssigkeit abgeschieden werden kann. Ihrer Zusammensetzung nach entspricht sie der Verbindung $C_6H_5CH_2CO C_6H_5$, und der Vorgang dürfte darin bestehen, dass das Molekül des oben genannten Hydrazides sich aufspaltet, indem die Gruppe N_2H_2 daraus austritt, welche dann mit anderen Theilen des Phenylhydrazins Anilin, Ammoniak, Stickstoff und Benzol giebt. Eine ähnliche Entstehung stickstofffreier Körper konnte auch bei der Zersetzung der Phenylhydrazide der Orthotoluylsäure und der Bernsteinsäure beobachtet werden; eine Fortsetzung dieser Versuche ist geplant.

Foerster.

Die Darstellung von 2, 4-Dinitro- α -naphtylamin aus seinen Acetyl- und Valerylabkömmlingen, von R. Meldola (*Proc. chem. Soc.* 1893, 7—10). Das früher vom Verf. beschriebene Verfahren zur Darstellung von 2, 4-Dinitro- α -naphtylamin aus α -Acetnaphtalid (*diese Berichte* 19, 2683) führt man zweckmässig folgendermaassen aus: Zu der Lösung des α -Acetnaphtalids in Eisessig fügt man unter guter Kühlung etwas mehr als die Hälfte der theoretisch nöthigen Menge an rauchender Salpetersäure und lässt über Nacht stehen; alsdann erwärmt man auf dem Wasserbade, bis die ausgeschiedenen Krystalle sich gelöst haben und fügt etwa die gleiche Menge an rauchender Salpetersäure hinzu, welche anfangs genommen war; die noch warme Lösung erstarrt und die ausgeschiedenen Krystalle werden durch Auskochen mit Alkohol von harzartigen Verunreinigungen befreit. 50 g des getrockneten Dinitro- α -acetnaphtalids werden nun mit einem Gemenge von 150 ccm Schwefelsäure und 150 ccm Wasser eine Stunde auf dem kochenden Wasserbade verseift; man giesst das Product in kaltes Wasser und krystallisirt das 2, 4-Dinitro- α -naphtylamin unter Zusatz von Thierkohle aus verdünntem Alkohol um. Während Formonaphtalid keine Dinitroverbindung giebt, sondern nur ein, zudem

durch harzige Stoffe stark verunreinigtes Mononitroformonaphtalid daraus gewonnen werden kann, gelangt man auch vom Valeronaphtalid aus leicht zum 2, 4-Dinitro- α -naphtylamin. Das Valero- α -naphtalid wurde erhalten, indem α -Naphtylamin mit überschüssiger wasserfreier Valeriansäure 36 Stunden gekocht und die erhaltene Verbindung nach einander mit warmem Wasser, verdünntem Ammoniak, verdünnter Salzsäure und wieder mit Wasser gereinigt wurde; nachdem sie ganz fest geworden, wird sie wiederholt aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt und bildet seideglänzende Nadeln vom Schmp. 125—126°. Zur Nitrirung stellt man eine kalt gesättigte Lösung des Naphtalids in Eisessig her, fügt die berechnete, mit ihrem gleichen Volumen Eisessig verdünnte Menge rauchender Salpetersäure hinzu, lässt einige Stunden in der Kälte stehen und erhitzt dann 15 Minuten auf 70—80°. Die beim Abkühlen ausgeschiedenen Krystalle des 2, 4-Dinitro- α -valeronaphtalids werden aus Alkohol umkrystallisirt; man erhält strohgelbe Nadeln vom Schmp. 218°. Die Verseifung der Verbindung geschieht, indem 30 g von ihr mit 600 g Schwefelsäure und 60 g Wasser 10—15 Minuten im Wasserbade erhitzt werden; man giesst in kaltes Wasser und reinigt das abgeschiedene 2, 4-Dinitro- α -naphtylamin in üblicher Weise.

Foerster.

Nitroabkömmlinge des Phenolphtaleins, von J. A. Hall (*Proc. chem. Soc.* 1893, 14). Wird 1 Mol. Phenolphtalein in seinem zehnfachen Gewicht Eisessig gelöst und langsam, während die Temperatur unter 10° gehalten wird, eine Lösung von 2 Mol. HNO₃ in Eisessig eingetragen, so scheiden sich binnen Kurzem gelbe Nadeln von Dinitrophenolphtalein (Schmp. 196°) aus. Der Körper ist in Alkalien mit gelber Farbe löslich und giebt bei der Reduction mit Natriumsulfid eine vergängliche, blaue Färbung. Nitriert man Phenolphtalein aber, nachdem es in seiner fünffachen Gewichtsmenge Schwefelsäure gelöst ist, zunächst bei 10° mit 2 Mol. HNO₃, erwärmt nach 2 Stunden auf 20—30°, fügt dabei weitere 2 Mol. HNO₃ hinzu, lässt 12 Stunden stehen und giesst dann in Wasser, so erhält man Tetranitrophenolphtalein (Schmp. 244—245°), welches aus Eisessig oder einem Gemisch von Phenol und Alkohol umkrystallisirt wird. Es ist in Alkalien löslich; seine neutrale Lösung wird durch Baryum-, Blei- und Silberlösung gefällt; sein Natriumsalz kommt als gelber Farbstoff, Aurotin, in den Handel. Bei Behandlung mit alkalischen Reduktionsmitteln verhält sich Tetranitrophenolphtalein wie die Dinitroverbindung.

Foerster.

Ein Verfahren zur Darstellung von Acetylen, von M. W. Travers (*Proc. chem. Soc.* 1893, 15). Calciumcarbid bereitet Verf. in der Weise, dass er 45 g Natrium in einer tiefen, eisernen Flasche mit einem innigen Gemenge gepulverter Gaskohle und gut getrocknetem Chlorcalcium überschichtet, die Flasche verschraubt und eine halbe

Stunde lang auf helle Rothgluth erhitzt. Man entfernt nun die durch hinzugefügte überschüssige Kohle am vollkommenen Zusammenbacken gehinderte Masse, welche etwa 16 v. H. Calciumcarbid enthält, aus der Flasche; durch Einwirkung des Wassers entsteht daraus reines Acetylen, und zwar wurden für 1 g angewandtes Natrium 240 ccm C_2H_2 gewonnen. Vergl. *diese Berichte* 27, Ref. 238. Foerster

Entstehung des 2.6-Dimethyl-1-ketohexaphans aus Dimethylpimelinsäure, von F. St. Kipping (*Proc. chem. Soc.* 1893, 68). Wird dimethylpimelinsaures Calcium (*diese Berichte* 24, Ref. 729) mit Natronkalk unter vermindertem Druck erhitzt, so geht ein Oel über, aus welchem nach seiner Behandlung mit Sodalösung, ein bei 180° siedender Theil abgeschieden wurde; aus diesem wurde ein Keton, $C_8H_{14}O$ gewonnen, in welchem aller Wahrscheinlichkeit nach Dimethylketohexamethylen (2.6-Dimethyl-1-ketohexaphan), $CH_2[CH_2 \cdot CH(CH_3)]_2CO$ vorliegt. Es besitzt den andere ähnliche Cykloketone kennzeichnenden pfefferminzartigen Geruch und giebt ein aus Petroleumäther in farblosen Prismen vom Schmp. 112° krystallisirendes Oxim, $C_8H_{14} \cdot NOH$, welches ähnlich dem Campheroxim riecht. Vergl. auch v. Baeyer, *diese Berichte* 26, 231. Foerster.

Ueber Sulfocamphylsäure, von W. H. Perkin, jun. (*Proc. chem. Soc.* 1893, 109). Die aus Camphersäure beim Erhitzen mit Schwefelsäure nach der Gleichung: $C_{10}H_{16}O_4 + H_2SO_4 = C_9H_{16}SO_6 + H_2O + CO$ entstehende Sulfocamphylsäure zersetzt sich bei raschem Erhitzen und giebt dabei kleine Mengen eines überdestillirenden, schnell erstarrenden Oeles, während reichliche Mengen kohligter Substanz zurückbleiben. Das Destillat schmilzt nach dem Umkrystallisiren aus Ameisensäure bei $134-135^\circ$ und ist eine einbasische Säure von der Formel $C_9H_{14}O_2$, welche scheinbar beim Erwärmen mit Schwefelsäure auf 90° sich mit dieser wieder zu Sulfocamphylsäure verbindet. Wird eine neutrale Lösung von sulfocamphylsaurem Natrium bei 0° mit Permanganat oxydirt, so entstehen mannigfache Verbindungen, aus denen kleine Mengen der schön krystallisirenden zweibasischen Säure $C_{18}H_{22}O_7$ (Schmp. 254°) abgeschieden wurden. Sie verliert bei 140° 1 Mol. H_2O und giebt dabei die Verbindung $C_{18}H_{20}O_6$; der Dimethyläther der Säure zeigte die Zusammensetzung $C_{20}H_{24}O_6$, ist also um 1 Mol. Wasser ärmer, als zu erwarten war. Die Säure giebt ein aus Aether in Blättchen krystallisirendes Dioxim, $C_{18}H_{22}N_2O_6$, dessen Monoacetyl-abkömmling bei 195° schmilzt, und ein aus Essigsäure in rothen Prismen krystallisirendes Dihydraxon, welches sich bei 232° zersetzt. Durch Reduction mit Natriumamalgam geht die Säure $C_{18}H_{22}O_7$ in die ebenfalls zweibasische Säure $C_{18}H_{24}O_6$ über, welche bei 300° noch nicht schmilzt. Wird die erstgenannte Säure mit concentrirter Schwefelsäure auf $90-95^\circ$ erhitzt, so findet Zersetzung statt, und beim Eingiessen der Lösung in Wasser scheidet sich eine neue einbasische

Säure $C_9H_{10}O_3$ aus, welche als 1-Hydroxy-2.4-dimethyl-5-benzolcarbonsäure erkannt wurde. Ihr Dimethyläther ist ein Oel, ihr Monomethyl-(äthyl-)äther schmilzt bei 149° (135°); die Methyl-(äthyl-)äthersäure schmilzt bei 171° (174°), der Diäthyläther bei 51° . Die Dinitroverbindung der Säure bildet gelbe Nadeln vom Schmp. 203 bis 205° und verhält sich wie eine zweibasische Säure, die Dibromverbindung krystallisirt in farblosen Prismen vom Schmp. 205° . Die am Phenolhydroxyl methylirte Säure wird in alkalischer Lösung durch Kaliumpermanganat zu der Säure $C_7H_5(OCH_3)(CO_2H)_2$ oxydirt, welche in farblosen Nadeln vom Schmp. 250° krystallisirt. Diese wird durch rauchende Jodwasserstoffsäure in die von Jacobsen (*diese Berichte* 16, 191) beschriebene Hydroxymethylterephthalsäure, $OH \cdot CO_2H$, $CH_3 \cdot CO_2H = 1, 2, 4, 5$ übergeführt, und dadurch ist bewiesen, dass der Säure $C_9H_{10}O_3$, die für sie oben genannte Constitution in der That zukommt. Diese Versuche sollen fortgesetzt werden. Foerster.

Die Oxydation von Weinsäure bei Gegenwart von Eisen, von H. J. H. Fenton (*Proc. chem. Soc.* 1893, 113). Wird zu einer Weinsäurelösung, welche etwas Ferrosalz enthält, eine kleine Menge Wasserstoffsperoxyd hinzugefügt, so entsteht eine gelbe Färbung, welche auf Zusatz von Alkali in Violet umschlägt. Andere Säuren geben keine ähnliche Reaction, so dass dieselbe für Weinsäure kennzeichnend ist. Die Verbindung, welche die genannte Färbung veranlasst, kann man erhalten, wenn man Weinsäure in wenig heissem Wasser löst, $\frac{1}{20}$ ihres Gewichtes an reducirtem Eisen hinzufügt und die Flüssigkeit erhitzt, bis sie klar wird. Man lässt abkühlen, fügt nun vorsichtig Wasserstoffsperoxydlösung tropfenweise hinzu, bis die Flüssigkeit fast schwarz ist, und versetzt diese nun allmählich mit schwach hydratisirtem Phosphorperoxyd unter sorgfältiger Kühlung. Schliesslich wird mit Aether ausgeschüttelt, der Aether abdestillirt und der Rückstand mit kaltem Wasser behandelt. Dadurch wird die gesuchte Verbindung als ein weisses, scheinbar nach der Formel $C_9H_2O_3$ zusammengesetztes Pulver gefällt, welches stark reducirend wirkt und die Eigenschaften eines Ketons besitzt. Foerster.

Ueber eine Metaazoverbindung, von R. Meldola und F. B. Burls (*Proc. chem. Soc.* 1893, 126). Verf. haben unter einigen allgemeinen Gesichtspunkten eine Untersuchung von Metaazoverbindungen in Angriff genommen und theilen vorläufig die Beschreibung einer solchen Verbindung mit, welche sie erhielten, als Metaamidophenol in salzsaurer Lösung in üblicher Weise diazotirt und die Diazoverbindung mit α -Naphthylamin in salzsaurer Lösung gekuppelt wurde. Die entstandene violetrothe Lösung wurde mit Natriumacetat ausgesalzen, der Niederschlag in Soda gelöst, mit Essigsäure wieder gefällt, mit verdünntem Ammoniak ausgezogen und schliesslich abwechselnd aus Alkohol und Benzol umkrystallisirt. Das so erhaltene

Metaphenolazo- α -naphthylamin bildet dunkle, orangefarbene Nadeln vom Schmp. 196° und giebt mit Alkalien orangefarbene Lösungen, während seine Salze mit Säuren prächtig violette Färbungen geben. In concentrirter Schwefelsäure löst sich die Base mit dunkelrother Farbe, welche beim Verdünnen mit Wasser in Violet übergeht, und weiterer Wasserzusatz bewirkt Abscheidung des Sulfats in bronzefarbenen Krystallen. Das ähnlich gefärbte Chlorhydrat erhält man, wenn man die Base in kochendem Alkohol löst und starke Salzsäure hinzufügt; es bildet flache Nadeln, welche 1 Mol. H_2O enthalten. Wird die Lösung der Base in Eisessig mit Essigsäureanhydrid gekocht, dann mit Wasser gefällt und der entstandene Niederschlag aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, darauf mit Sodalösung aufgenommen, mit Salzsäure gefällt und der Niederschlag wieder aus verdünntem Alkohol und verdünnter Essigsäure krystallisirt, so erhält man Metaphenolazomonoacet- α -naphthalid in goldfarbigen Blättchen vom Schmp. $232 - 235^{\circ}$, welches in Hinblick seiner Löslichkeit in Sodalösung die Acetylgruppe in der Amidogruppe enthält. Neben dieser Verbindung entstehen stets kleine Mengen einer in Sodalösung unlöslichen Diacetylverbindung, welche goldfarbene Nadeln vom Schmp. 226° bildet und vermuthlich die zweite Acetylgruppe an Stelle des Wasserstoffs der Hydroxylgruppe enthält.

Foerster.

Die Entstehung neuer halogenhaltiger Campherabkömmlinge durch Einwirkung der Hitze auf Sulfochloride, von F. St. Kipping und W. J. Pape (*Proc. chem. Soc.* 1893, 130). Werden die früher (*diese Berichte* 26, Ref. 541) erhaltenen Verbindungen Camphersulfochlorid und Chlor- bzw. Bromcamphersulfochlorid über ihren Schmelzpunkt erhitzt, so erfolgt eine Zersetzung im Sinne der Gleichung $C_{10}H_{15}O \cdot SO_2Cl = C_{10}H_{15}OCl + SO_2$, und man erhält halogenhaltige Campherabkömmlinge, welche von den gleich zusammengesetzten bisher bekannten in ihren Eigenschaften verschieden sind. Der so entstehende Chlorcampher krystallisirt aus verdünntem Alkohol in baumartig verzweigten Gebilden und schmilzt bei $137 - 138^{\circ}$, der Dichlorcampher wurde aus Petroleumäther in langen Prismen vom Schmp. $118 - 119^{\circ}$ krystallisirt erhalten und seine Lösung in Chloroform zeigte ein $[\alpha]_D = + 85^{\circ}$; der aus Bromcamphersulfochlorid entstehende Chlorbromcampher endlich schießt aus Petroleumäther in glänzenden Prismen vom Schmp. $142 - 143^{\circ}$ an; in Chloroform gelöst besitzt er ein $[\alpha]_D = + 104^{\circ}$.

Foerster.

Ueber Hopfenöl [Vorläufige Mittheilung], von A. C. Chapman (*Proc. chem. Soc.* 1893, 177). Aus 80 kg Hopfen verschiedener Herkunft wurden durch Dampfdestillation etwa 140 ccm eines Oeles gewonnen, welches nach 10—11-monatlichem Stehen unter Luftabschluss näher untersucht wurde. Es bestand zum grossen Theil

aus einem bei 261–265° (corr.) siedenden Sesquiterpen, für welches $d_{15^{\circ}}^{15^{\circ}} = 0.8987$, $d_{20^{\circ}}^{20^{\circ}} = 0.8955$, $[\alpha]_D = + 1.2^{\circ}$ und $n_{H\alpha} = 1.4978$ gefunden wurde. Ein anderes, frisch bereitetes und unmittelbar nach der Herstellung untersuchtes Hopfenöl siedet viel niedriger als das erste und enthielt nur geringe Mengen des Sesquiterpens. Sowohl das letztere als auch das frische Hopfenöl sollen weiter untersucht werden.

Foerster.

Ueber die Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Heptylchlorid, von F. St. Kipping (*Proc. chem. Soc.* 1893, 208). Aehnlich wie aus Phenylpropionsäurechlorid mit Hilfe von Aluminiumchlorid α -Hydrindon entsteht, bildet sich auch aus Heptylchlorid, wenn es unter geeigneten Bedingungen der Einwirkung von Aluminiumchlorid unterworfen wird, ein Keton, welches man von anderen bei dem Vorgange entstehenden Körpern durch Destillation im Dampfstrom und fractionirte Destillation des übergetriebenen Oeles trennt; aus den zwischen 290° und 310° siedenden Antheilen desselben scheidet sich das Keton in farblosen Krystallen vom Schmp. 41° ab. Es ist nach der Formel $C_{14}H_{20}O$ zusammengesetzt, giebt ein öliges Oxim und wird durch Oxydation mit Salpetersäure in ein Gemenge von mehreren Säuren übergeführt, von denen eine in Folge ihrer Schwerlöslichkeit leicht abgeschieden werden konnte; ihr kommt die Formel $C_{13}H_{10}O_6$ zu, sie ist dreibasisch und besitzt vermuthlich eine ringförmige Constitution:

Foerster.

Die Einwirkung von Chinonen auf Metanitrilanil und Nitroparatoluidin [Vorläufige Mittheilung], von J. Leicester (*Proc. chem. Soc.* 1893, 215). Die früheren Versuche des Verfassers (*diese Berichte* 23, 2793) hat dieser dahin erweitert, dass er auch Metanitrilanil und Nitroparatoluidin auf Parachinone einwirken liess; auch in diesem Falle wurden Phenazine bzw. Fluorindine erhalten. Die dargestellten Verbindungen sind die folgenden: Chinondimetanitrilanilid, welches beim Kochen von Chinon und Metanitrilanil in Eisessiglösung stets neben Chinonmonometanitrilanilid (Schmp. 135°) entsteht, krystallisirt aus einem Gemisch von Methylalkohol und Benzol und schmilzt bei 295°. Durch Schwefelammonium wird es zu Chinonmetahomofluorindin reducirt, einem braunschwarzen, über 360° schmelzenden Pulver. Chinonparanitrotoluid bildet ein blauschwarzes, krystallinisches Pulver. Chinondiparanitrotoluid ist broncefarben, beide geben bei der Reduction mit Schwefelammonium dunkelgefärbte, bei 300° bzw. 320° schmelzende Verbindungen. Thymochinondiorthonitrilanilid krystallisirt aus Alkohol und Aether in strohgelben Nadeln vom Schmp. 125°; das aus ihm entstehende Phenazin bildet graue Nadeln (Schmp. etwa 320°).

Thymodiparanitrotoluid scheidet sich aus Alkohol in gelbrothen Blättchen oder Nadeln vom Schmp. 112° ab; das zugehörige Phenazin ist ein grauweisses, krystallinisches, bei 325° sublimirendes Pulver.

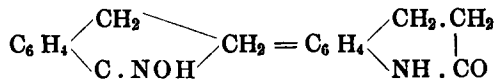
Foerster.

Einwirkung von Benzoylchlorid auf Harn bei Gegenwart von Alkali: Bildung von Benzoylabkömmlingen des Urochroms, von J. L. W. Thudichum (*Proc. chem. Soc.* 1893, 238). Wird Harn mit Soda stark alkalisch gemacht, von den ausgefallten Phosphaten abfiltrirt und mit 50 ccm Benzoylchlorid auf jedes Liter versetzt, so scheidet sich, wenn man die Mischung unter stetem Durchrühren kühl hält und dafür sorgt, dass sie stets alkalisch bleibt, eine gelblich-weiße, halb feste Masse aus, welche durch Alkohol in eine darin lösliche ölige Substanz, eine ebenfalls in Alkohol lösliche feste und eine in Alkohol unlösliche feste Substanz zerlegt werden kann. Die letztere ist ihrer Menge nach gering; in den beiden ersteren Substanzen liegen im Wesentlichen Gemische von einer Anzahl verschiedener Benzoylverbindungen des Urochroms vor. Aus dem festen Gemisch konnten durch fractionirte Krystallisation aus heissem Alkohol drei verschiedene Stoffe abgeschieden werden: 1. ein krystallinischer, in heissem Alkohol unlöslicher Körper, 2. ein darin löslicher, in Nadeln krystallisirender Körper und 3. ein dem Cholesterol äusserlich ähnlicher, in kaltem Alkohol löslicher, stickstofffreier Körper $C_{13}H_{12}O_8$, aus welchem durch verdünnte Schwefelsäure 50 v. H. Benzoësäure und daneben ein harziger Körper abgeschieden werden. Feste Benzoylderivate des Urochroms werden auch erhalten, wenn man Benzoylchlorid auf eine wässrige Lösung von Urochrom einwirken lässt. Zu dem gleichen Ergebniss gelangt man, wenn man Harn mit Phosphorwolframsäure fällt, mit Baryt behandelt, den Rückstand mit Alkohol auszieht, die erhaltene Lösung mit Quecksilberchlorid fällt, den Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zersetzt und das dabei gewonnene saure Filtrat mit Benzoylchlorid und Soda fällt. Die gleichen Verbindungen wie hier bilden sich auch, wenn man angesäuerten Harn mit Phosphorwolfram- oder Phosphormolybdänsäure fällt, die Niederschläge in Soda löst und die Lösungen mit Benzoylchlorid versetzt. Diese Benzoylabkömmlinge des Urochroms werden durch starkes Alkali wie durch warme, verdünnte Schwefelsäure zersetzt; dabei entstehen aber statt des Urochroms Umwandlungsproducte desselben.

Foerster.

Die Umwandlung von α -Hydrindon in Hydrocarbostyryl, von F. St. Kipping (*Proc. chem. Soc.* 1893, 240). α -Hydrindonoxim wird bei aufeinander folgender Behandlung mit Phosphorpentachlorid und Wasser in Hydrocarbostyryl verwandelt. Der Vorgang entspricht also in gewissem Sinne der an Ketoximen, in denen die CO-Gruppe

richt Theil eines Ringes war, beobachteten Beckmann'schen Umlagerung, wie die Formeln



zeigen.

Foerster.

Die Eigenschaften der Benzaldoxime und einiger ihrer Abkömmlinge, von W. R. Dunstan und C. M. Luxmoore (*Proc. chem. Soc.* 1893, 253). Wenn das gelbliche Oel, als welches bisher α -Benzaldoxim immer erhalten wurde, unter vermindertem Druck destillirt und die übergegangene, stark lichtbrechende Flüssigkeit mit Kochsalz und Eis abgekühlt wird, so erstarrt sie, und man kann alsdann durch Umkrystallisiren der erhaltenen festen Masse aus Petroleumäther das α -Benzaldoxim in Krystallen vom Schmp. 34° erhalten. Die Umlagerung des α -Benzaldoxims in die β -Verbindung durch Salzsäure geschieht, wenn α -Benzaldoxim oder seine ätherische Lösung mit trockenem Salzsäuregas behandelt werden und die Mischung bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen wird; aus der ätherischen Lösung scheidet sich dann das Chlorhydrat des β -Benzaldoxims in Krystallen (Schmp. $66\text{--}67^\circ$) ab. Durch Wasser von 0° wird dieses Chlorhydrat in Salzsäure und β -Benzaldoxim gespalten; bei gewöhnlicher Temperatur wirkt aber die so entstehende verdünnte wässrige Salzsäure auf das β -Oxim ein und führt es schnell wieder in die α -Verbindung über. Wird die ätherische Lösung des α -Benzaldoxims nun aber unter 0° und bei Vermeidung jeder Temperaturerhöhung mit trockenem Chlorwasserstoff behandelt, so erhält man das Chlorhydrat des α -Benzaldoxims, welches sich als pulveriger Niederschlag vom Schmp. 103° abscheidet; in trockenem Zustande ist es beständig und durch verdünntes Ammoniak kann bei 0° α -Benzaldoxim aus ihm wieder abgeschieden werden; versucht man aber, das Chlorhydrat aus Chloroform umzukrystallisiren, so geht es alsbald in das Chlorhydrat des β -Benzaldoxims über. Brom- und Jodhydrat des α -Benzaldoxims konnten auch unter 0° nicht erhalten werden; das Bromhydrat des β -Benzaldoxims schmilzt bei $77\text{--}78^\circ$, das Jodhydrat ist sehr unbeständig. Fluorwasserstoff fällt aus einer unter 0° abgekühlten ätherischen Lösung des α -Benzaldoxims ein Difluorhydrat des β -Benzaldoxims, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}:\text{NOH}$, 2HFl . Ebenso wie bei der Umwandlung des α -Benzaldoxims in die β -Verbindung mit Hülfe von Salzsäure zunächst ein Chlorhydrat des ersteren entsteht, so tritt auch ein α -Benzaldoximsulfat als Zwischenproduct auf, wenn die genannte Umwandlung mit Schwefelsäure vorgenommen wird. Man erhält dasselbe als ein Oel, wenn α -Benzaldoxim bei -15° mit einer ätherischen Lösung von Schwefelsäure in Berührung kommt; es ist sehr unbeständig und verwandelt sich leicht, indem es erstarrt, in β -Benzal-

doximsulfat. Gleich dem α -Benzaloxim kann auch das Acetyl- α -benzaloxim, welches bisher nur als Oel erhalten wurde, zum Erstarren gebracht werden, wenn man die im Zustande der Reinheit dargestellte Flüssigkeit unter lebhafter Bewegung unter 0° abkühlt. Die dabei sich abscheidenden Krystalle schmelzen bei $14-16^{\circ}$.

Foerster.

Ueber die Wirkung von Säurechloriden und Nitraten auf einander, von H. E. Armstrong und A. Lapworth (*Proc. chem. Soc.* 1893, 255). Bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf Nitrate entsteht, wie Armstrong schon vor Jahren gefunden und Williams (*Journ. chem. Soc.* 1886, 222) unterdessen bestätigt hat, an gasförmigen Producten Chlor und Stickstoffdioxyd, aber kein Sauerstoff, wie Lacowicz (*diese Berichte* 17, 1281, und 18, 2990) angegeben hat. Die Menge des entweichenden Chlors und die als Chlormetall zurückbleibende ist bei Einwirkung von Acetylchlorid auf Silbernitrat die gleiche; wirken aber andere Säurechloride und Nitrate auf einander ein, so sind die Mengen des an Metall gebundenen Chlors geringere. Der ganze Vorgang zwischen Säurechloriden und Nitraten beruht seinem Wesen nach darin, dass das Chlor des Säurechlorids durch den Sauerstoff der Salpetersäure ersetzt wird, indem Säureanhydride gebildet werden. So entstehen auch durch Einwirkung von Salpetersäureanhydrid auf Acetylchlorid oder Benzoylchlorid Essigsäureanhydrid bezw. Benzoösäureanhydrid und Chlor und Stickstoffdioxyd entweichen. Aus den Ergebnissen ihrer Versuche kommen Verff. im Allgemeinen zu dem Schluss, dass das Chlor in den Säurechloriden die ihm in diesem Falle häufig zugeschriebene besondere Activität nicht besitzt; vgl. *diese Berichte* 25, Ref. 720. Foerster.

Ueber die präexistirenden Kohlenhydrate des Malzes, von E. Jalowetz (*Mitthg. der Oesterr. Vers.-Stat. f. Brauerei u. Mälzerei in Wien* 1894, Heft VI). Die im Malz vorgebildeten Kohlenhydrate können durch sechs- bis siebenmaliges Ausziehen von 50 g Malz mit je 300 ccm Alkohol (von 90 Raumth. Alkoholgehalt) nahezu vollständig ausgezogen werden. Völlig gelingt dies durch ein zweistündiges Erhitzen des Malzes mit Alkohol und nachherige einstündige Behandlung des getrockneten Malzes mit der von Alkohol und Fett befreiten Extractionsflüssigkeit. So wurden im Malz gefunden Saccharose, Lävulose, Dextrose und ein nicht vergährbarer Stoff, dessen Drehungs- und Reductionsvermögen mit dem der Maltose übereinstimmt. Behandelt man Malz eine Stunde mit Wasser von $18-20^{\circ}$, so erhält man eine Lösung, welche neben den genannten Kohlenhydraten noch Umwandlungsproducte der Stärke enthält; von solchen wurden Maltose, Dextrin und Dextrose nachgewiesen. Bei mehrstündiger Einwirkung

von 18—20° warmem Wasser auf Malz findet Inversion der Saccharose statt. Isomaltose konnte weder durch Behandlung des Malzes mit Alkohol noch mit Wasser nachgewiesen werden. Foerster.

Ueber die Vulkanisation des Kautschuks, von R. Henriques (*Chem.-Ztg.* 18, 1155). Es wurde dem von C. O. Weber (*diese Berichte* 27, Ref. 204) beschriebenen etwa entsprechendes Kautschukchlorosulfid dargestellt; dieses hielt aber zum Unterschiede von dem Körper, welchen C. O. Weber unter den Händen hatte, sowohl beim Erhitzen auf 100 bezw. 120° sowie bei Behandlung mit alkoholischem Kali bei 100° recht erhebliche Mengen Chlor zurück; es konnte also Chlorschwefel in diesem Falle nicht nur addirt sein, er musste auch substituierend gewirkt haben. Im Zusammenhang hiermit hält Verf. seine früher geäußerte Ansicht (*diese Berichte* 27, Ref. 514) aufrecht, dass die Auffassung, zu welcher C. O. Weber über die Vorgänge bei der Vulkanisation des Kautschuks gekommen ist, zur Zeit als noch nicht zweifellos feststehend zu betrachten ist. Foerster.

Ueber eine schleimige Gährung der Milch, von G. Leichmann (*Landwirthsch. Vers.-Stat.* 43, 375—398). Es wurde ein Mikrophyt aufgefunden, welcher eine schleimige Gährung der Milch veranlasst; er wurde in Reinkulturen gezüchtet und es wurden die näheren Umstände seiner Wirksamkeit ermittelt. Die Einzelheiten der Untersuchung sind in der Abhandlung selbst nachzusehen. Foerster.

Ueber das Hamburger Leuchtgas, von M. Dennstedt und C. Ahrens (*Jahrbuch der Hamburgischen wissenschaftl. Anstalten* XI). Seiner Zusammensetzung nach weicht das Hamburger Leuchtgas von dem Durchschnitt anderer eingehend untersuchter Leuchtgase dadurch ab, dass es nur 3.43 v. H. schwere Kohlenwasserstoffe, diese aber im Mittel 5.18 v. H. derselben enthalten; im Uebrigen sind keine Besonderheiten an seiner Zusammensetzung zu bemerken. Der Schwefelgehalt stieg im Lauf von 9 Jahren stetig etwa von 0.6 auf 1.1 v. H., was durchaus nicht mit mangelhafter Reinigung des Gases, sondern vermuthlich mit der Art der angewandten Kohlen und ihrer Vergasung in Zusammenhang steht. Die von diesem Schwefelgehalt auf Anwesenheit von Schwefelkohlenstoff zurückzuführenden Theile schwanken ähnlich, wie es früher Poleck bei Untersuchung des Breslauer Leuchtgases fand, innerhalb weiter Grenzen, und es entspricht einem hohen Gehalt an Schwefel nicht immer ein solcher an Schwefelkohlenstoff. Der übrige Theil des Schwefels im Leuchtgase dürfte von der Anwesenheit von Thiophen und ähnlichen Verbindungen, vielleicht zum Theil auch von Thiophenolen herrühren. Die im Leuchtgase in Dampfform enthaltenen Verbindungen wurden durch

Abkühlung des Gases auf -10° verdichtet; die dabei erhaltenen Ausbeuten blieben daher sehr erheblich hinter denen zurück, welche Deville fand, als er Pariser Leuchtgas auf -70° abkühlte. Ausser den auch von diesem Forscher in den so gewonnenen Verdichtungsproducten aufgefundenen aromatischen Kohlenwasserstoffen, Benzol, Toluol, Xylol, Naphtalin, konnten Verff. im Leuchtgase noch das Vorhandensein von Styrol und Inden, ferner von Pyridin und Picolin und von phenolartigen Körpern nachweisen; das Inden, welches Krämer und Spilker (*diese Berichte* 23, 3276) im Steinkohlentheer auffanden, bildet einen nicht unerheblichen Bestandtheil der aus dem Leuchtgase zu erhaltenden Verdichtungsproducte. Bei dieser Gelegenheit wurde auch das Parainden durch sorgfältiges Waschen mit Wasser und wiederholtes Lösen in Aether und Fällen mit Alkohol als rein weisses, amorphes Pulver frei von Schwefelsäure erhalten. Es kann durch Destillation im luftverdünnten Raum zum grossen Theil in Inden zurückverwandelt werden. — Bei der Verbrennung des Leuchtgases, sei es, dass diese mit leuchtender, sei es, dass sie mit nicht leuchtender Flamme geschieht, wird der darin enthaltene Schwefel vollständig oder nahezu vollständig in Schwefelsäure übergeführt. Die schädlichen Einwirkungen des Leuchtgases, z. B. auf Pflanzen, beruhen auf der Entstehung freier Schwefelsäure. Pŕivoznik (*diese Berichte* 25, 2200 und 2676) hat die Anwesenheit derselben in den Verbrennungsproducten des Leuchtgases gelegnet und nachzuweisen versucht, dass dieselben nur Ammoniumsulfat enthielten. Diese Angaben sind aber, wie eingehend nachgewiesen wird, unrichtig; nur verhältnissmässig geringe Mengen von Ammoniumbisulfat entstehen bei der Verbrennung des Leuchtgases, indem ein Theil, durchaus nicht die Gesamtmenge, von dessen Ammoniakgehalt unverbrannt bleibt und sich mit der Schwefelsäure verbindet. Auch wenn man dem Leuchtgase absichtlich Ammoniak beimischt, gelingt es doch nicht, die Schwefelsäure vollständig an Ammoniak zu binden, da in der Flamme beide unverbunden neben einander bestehen und am Rande derselben in Folge ihrer verschiedenen Diffusionsgeschwindigkeit sich, noch ehe sie sich zu binden vermögen, zum grossen Theil von einander entfernt haben. Man kann also die Schädlichkeit des Leuchtgases nicht künstlich durch Ammoniakzusatz beseitigen. Da stets kleine Mengen Ammoniak sich mit der Schwefelsäure verbinden, so schadet ein kleiner Schwefelgehalt des Leuchtgases nur wenig; die Menge der entstehenden freien Schwefelsäure und damit die Schädlichkeit des Leuchtgases wächst daher schneller als sein Schwefelgehalt.

Foerster.

Ueber die blaue Jodstärke, von Ch. F. Roberts (*Americ. Journ.* 47, 422—429). Mylius hatte vor mehreren Jahren aus einer

experimentellen Untersuchung den Schluss gezogen, dass die blaue Jodstärke eine Verbindung von Jodwasserstoffsäure mit einer jodhaltigen Substanz sei, entsprechend der Formel: $(C_{24}H_{40}O_{20}J)_4 \cdot HJ$. (Siehe *diese Berichte* 20, 688). Aehnliche Versuche werden angestellt und die von Mylius erhaltenen Resultate bestätigt. Le Blanc.

Analytische Chemie.

Die Zersetzung der Albuminate durch die Hydrate der Alkalien, von V. Vedrödi (*Zeitschr. f. analyt. Chem.* 33, 338—340.) Es wurden Hühnereiweiss, Casein, Roh-Kleber (aus nicht keimendem Weizen) und Leim nach dem Trocknen und Entfetten längere Zeit im Dampfstrom mit Natronlauge destillirt. Dabei gingen erhebliche Mengen Ammoniak über, doch dauerte die Zersetzung geraume Zeit und war bei keiner der genannten Substanzen nach 12 Stunden beendet; auch war der Grad der Spaltung der einzelnen Stoffe nach dieser Zeit ein verschiedener. Diese Thatsachen haben ein gewisses Interesse für die Tabaksanalyse, da nach dem Verfahren von Kissling dabei die durch Ausziehen mit Aether vom Nicotin befreiten Tabaksblätter, welche ja Eiweissstoffe enthalten, alsdann noch mit Natronlauge destillirt werden. Vergl. hierzu *diese Berichte* 26, Ref. 508 und 948. Foerster.

Ueber eine einfache Aufarbeitung der Molybdänrückstände, sowie über einige Erfahrungen bei der Phosphorsäurebestimmung mittels der Molybdänmethode, von H. Borträger (*Zeitschr. f. analyt. Chem.* 33, 341—343). Bei der Verarbeitung der molybdänhaltigen Filtrate von der Phosphorsäurebestimmung verfährt Verf. so, dass er sie in eine grosse Flasche giesst, in welche vorher eine gewisse Menge Ammoniak gebracht ist, um den grössten Theil der in den Lösungen vorhandenen Säure zu binden. Alsdann scheidet sich nach einiger Zeit die Molybdänsäure, die ja in Wasser und schwachen Säuren unlöslich ist, aus, und die Fällung ist zumal dann eine recht vollständige, wenn man vor dem Filtriren fast neutral macht. Die so erhaltene Molybdänsäure ist genügend rein, um alsbald zu der gewöhnlichen angewandten Ammoniummolybdatlösung verarbeitet zu werden. Bei der Bestimmung der Phosphorsäure nach der Molybdänmethode hält es Verf. für zweckmässiger, wenn man das schliesslich auszufällende Ammoniummagnesiumphosphat in